



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

**Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂
Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de
Aumento de Escala a partir da Modelagem Matemática do
Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos**

Julian Martínez

Engenheiro de Alimentos, 1998 (UNICAMP)

Orientadora: Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles

Co-orientador: Dr. Paulo T. V. Rosa

Tese de Doutorado em Engenharia de
Alimentos, no Departamento de
Engenharia de Alimentos da
Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas

Campinas, 2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
(Orientadora - DEA/FEA/Unicamp)

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(DEA/FEA/Unicamp)

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
(DEA/FEA/Unicamp)

Dra. Marili Villa Nova Rodrigues
(CPQBA/Unicamp)

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
(DPQ/FEQ/Unicamp)

Dra. Eloise Cedro Fernandes
(CPDRGV/IAC)

Prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira
(EQA/UFSC)

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Paulo T. V. Rosa pela co-orientação deste trabalho, e pela imensa colaboração desde o meu mestrado;

Aos Drs. Chantal Menut e Alain Leydet, pela supervisão do trabalho realizado na ENSCM, em Montpellier;

Ao Dr. Pierre Brat, pela supervisão do trabalho realizado no CIRAD-FLHOR, em Montpellier;

Ao Ari e a todos os colegas do LASEFI pela colaboração e amizade ao longo deste período;

Ao Hicham, à Huguette e aos demais colegas de laboratório da ENSCM e do CIRAD-FLHOR, pela colaboração, paciência, e pela amizade construída durante os 6 meses em Montpellier;

À FAPESP pelo financiamento deste trabalho no Brasil (01/14602-5), e à CAPES, pelo financiamento do estágio realizado em Montpellier (0471-03/8);

Aos meus pais Ana e Mario, ao meu irmão Leandro, à Andrea e a todos os amigos pelo incentivo em todos os momentos.

ÍNDICE

NOMENCLATURA	xi
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvii
<u>1. JUSTIFICATIVA</u>	<u>1</u>
<u>2. INTRODUÇÃO</u>	<u>3</u>
<u>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>6</u>
3.1. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO (SFE)	6
3.1.1. PARÂMETROS DE PROCESSO	6
3.1.2. MODELAGEM MATEMÁTICA	9
3.1.3. AUMENTO DE ESCALA	24
3.2. MATÉRIAS-PRIMAS	26
3.2.1. CRAVO-DA-ÍNDIA	27
3.2.2. PIMENTA-LONGA	28
3.2.3. VETIVER	30
<u>4. MATERIAL E MÉTODOS</u>	<u>33</u>
4.1. SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	33
4.2. PREPARO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	33
4.2.1. CRAVO-DA-ÍNDIA	33
4.2.2. PIMENTA-LONGA	34
4.2.3. VETIVER	35
4.2.3.1. Moagem com Nitrogênio Líquido	36
4.2.3.2. Tratamento com Hidróxido de Sódio	36
4.2.3.3. Tratamento Enzimático	37
4.2.3.4. Tratamento Combinado: NaOH e Enzimas	37
4.3. HIDRODESTILAÇÃO	37
4.3.1. PIMENTA-LONGA	38
4.3.2. VETIVER	38
4.4. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO	39
4.4.1. PIMENTA-LONGA	39
4.4.2. VETIVER	40
4.5. EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO (SFE)	40
4.5.1. CRAVO-DA-ÍNDIA	40
4.5.1.1. Determinação do Rendimento Global (X ₀)	41
4.5.1.2. Experimentos Cinéticos	44

4.5.2.	PIMENTA-LONGA	47
4.5.2.1.	Determinação do Rendimento Global (X_0)	47
4.5.2.2.	Experimentos Cinéticos	48
4.5.3.	VETIVER	49
4.5.3.1.	Determinação do Rendimento Global	49
4.5.3.2.	Experimentos Cinéticos	51
4.6.	MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE SFE	53
4.7.	ANÁLISE QUÍMICA DOS EXTRATOS	54
4.7.1.	CRAVO-DA-ÍNDIA	55
4.7.2.	PIMENTA-LONGA	55
4.7.2.1.	Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	55
4.7.2.2.	Cromatografia Gasosa Ligada a Espectrometria de Massas (CG-EM)	56
4.7.3.	VETIVER	56
4.7.3.1.	Cromatografia Gasosa Ligada a Espectrometria de Massas (CG-EM)	57
4.7.3.2.	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chamas (CG-DIC)	58
4.7.3.3.	Hidrodestilação do Extrato Obtido por SFE	59
4.8.	VALORIZAÇÃO DO ÓLEO DE VETIVER DE ORIGEM BRASILEIRA	60
4.8.1.	SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ÁCIDA DO ÓLEO DE VETIVER	60
4.8.2.	SÍNTESE DE KHUSIMOL A PARTIR DE ÁCIDO ZIZANÓICO	62
4.8.2.1.	Esterificação do Ácido Zizanóico	62
4.8.2.2.	Redução do Éster do Ácido Zizanóico	64

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 65

5.1.	CRAVO-DA-ÍNDIA	65
5.1.1.	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO GLOBAL	65
5.1.2.	EXPERIMENTOS CINÉTICOS	66
5.1.3.	ANÁLISE QUÍMICA DOS EXTRATOS	75
5.2.	PIMENTA-LONGA	77
5.2.1.	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO GLOBAL	77
5.2.2.	EXPERIMENTOS CINÉTICOS	81
5.2.3.	ANÁLISE QUÍMICA DOS EXTRATOS	85
5.3.	VETIVER	89
5.3.1.	AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO GLOBAL	89
5.3.2.	EXPERIMENTOS CINÉTICOS	92
5.3.2.1.	Hidrodestilação	93
5.3.2.2.	Extração com CO ₂ Supercrítico	94
5.3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS	104
5.3.4.	ANÁLISE QUÍMICA DOS EXTRATOS	104
5.3.5.	VALORIZAÇÃO DO ÓLEO DE VETIVER DE ORIGEM BRASILEIRA	116
5.3.5.1.	Separação da Fração Ácida do Óleo de Vetiver	116
5.3.5.2.	Síntese de Khusimol a partir de Ácido Zizanóico	117
5.3.6.	AVALIAÇÃO SENSORIAL DO ÓLEO DE VETIVER	121

6. CONCLUSÕES..... 123

7. REFERÊNCIAS 126

ANEXOS 141

I. Fotos dos Equipamentos Utilizados	141
II. Tabelas de Dados dos Experimentos Cinéticos	143
III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver.....	153
IV. Estruturas Químicas dos Compostos Identificados nos Extratos	163
• Cravo-da-Índia.....	163
• Pimenta-Longa.....	164
• Vetiver	166
V. Produção Bibliográfica	170
• Artigos Publicados em Periódicos	170
• Trabalhos Completos Publicados em Anais de Eventos.....	170
• Trabalhos Resumidos Expandidos Publicados em Anais de Evento.....	172
• Trabalhos Resumidos Publicados em Anais de Evento.....	172

NOMENCLATURA

A = Área Transversal da Coluna de Extração (m^2);

A_i = Parâmetro Ajustável no Modelo de Martínez et al (2003) (kg/s);

a_p = Área Específica de Transferência de Massa (m^{-1});

b = Parâmetro Ajustável do Modelo de Esquível (1999) (s);

b_i = Parâmetro Ajustável no Modelo de Martínez et al (2003) (s^{-1});

C = Razão Mássica de Solute na Fase Fluida (kg/kg);

CER: Índice Referente à Etapa de Taxa Constante de Extração;

C_i = Razão Mássica de Solute nos Poros da Folha (kg/kg);

C_s = Razão Mássica de Solute na Folha (kg/kg);

D = Difusividade Efetiva Intrapartícula (m^2/s);

D_{aX} = Coeficiente de Difusão na Fase Sólida (m^2/s);

D_{aY} = Coeficiente de Dispersão na Fase Fluida (m^2/s);

d_B = Diâmetro do Leito de Extração (m);

d_i = Diâmetro das Partículas Retidas na Peneira (m);

$d_{médio}$ = Diâmetro Médio de Partícula (m);

e = Meia Espessura da Folha (m);

F = Massa de Matéria-Prima Alimentada no Leito de Extração (kg);

FER: Índice Referente à Etapa de Taxa Decrescente de Extração;

h = Coordenada Axial do Leito de Extração (m);

H_B = Altura do Leito de Extração (m);

IR = Índice de Retenção (-);

$J(X,Y)$ = Termo de Transferência de Massa interfacial (s^{-1});

K = Constante de Equilíbrio de Dessorção (-);

k_{des} = Coeficiente de Dessorção (s^{-1});

k_{fap} = Coeficiente Volumétrico de Transferência de Massa (s^{-1});

k_p = Coeficiente Global de Transferência de Massa (m/s);

k_{XA} = Coeficiente de Transferência de Massa na Fase Sólida (s^{-1});

k_{YA} = Coeficiente de Transferência de Massa na Fase Fluida (s^{-1});

m = Massa de Extrato (kg);

M_{CER} = Taxa de Extração no Período de Taxa Constante de Extração (kg/s);

m_i = Massa de Material Retido na Peneira (kg);

m_{SI} = Massa de Sólido Inerte (kg);

m_t = Massa de Matéria-Prima (kg);

Q = Vazão Mássica de Solvente (kg/s);

Q_{CO_2} = Vazão Mássica de CO_2 (kg/s);

SFE: Extração com Fluido Supercrítico (Supercritical Fluid Extraction);

t = Tempo (s);

t_{CER} = Final da Etapa de Taxa de Extração Constante no Modelo de Sovová (1994)

(s);

t_{FER} = Final da Etapa de Taxa de Extração Decrescente no Modelo de Sovová (1994)

(s);

t_{mi} = Parâmetro Ajustável no Modelo de Martínez et al (2003) (s);

t_r = Tempo de Retenção (s);

t_{res} = Tempo de Residência do Solvente no Leito de Extração (s);

u = Velocidade Intersticial do Solvente no Leito de Extração (m/s);

v = Velocidade Superficial do Solvente no Leito de Extração (m/s);

V_E = Volume do Leito de Extração (m^3);

X = Razão Mássica de Solute na Fase Sólida (kg/kg);

X_0 = Rendimento Global (kg/kg);

X_k = Razão Mássica de Solute de Difícil Acesso (kg/kg);

X_p = Razão Mássica de Solute de Fácil Acesso (kg/kg);

y = Coordenada da Partícula (m);

Y = Razão Mássica de Solute na Fase Fluida (kg/kg);

Y^* = Solubilidade (kg/kg);

Y_{CER} = Razão Mássica de Solute no Solvente no Período de Taxa Constante de Extração (kg/kg);

β = Porosidade da Folha (-);

ε = Porosidade do Leito de Extração (-);

ε_p = Porosidade da Partícula (-);

ρ = Densidade do Solvente (kg/m^3);

ρ_L = Densidade do Leito de Extração (kg/m^3);

ρ_S = Densidade do Sólido (kg/m^3);

τ = Tempo de Residência do Solvente no Leito (s);

Φ = Parâmetro Ajustado no Modelo de Goto et al (1993);

TESE DE DOUTORADO

Autor - Julian Martínez

Título - **Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos**

Orientadora - Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Departamento de Engenharia de Alimentos - DEA, FEA, Unicamp, Março de 2005.

RESUMO

A obtenção de extratos de matérias-primas vegetais com tecnologia supercrítica foi estudada, visando otimizar o processo e a qualidade dos produtos. Três plantas foram submetidas a processos de extração com dióxido de carbono supercrítico: cravo-da-índia, pimenta-longa e vetiver. Os rendimentos e composições dos produtos obtidos por extração supercrítica foram comparados aos de métodos convencionais como hidrodestilação e extração com solventes orgânicos. Na extração supercrítica e com solvente orgânico os rendimentos foram maiores que na hidrodestilação, pois estes métodos possibilitam a obtenção de compostos não voláteis e hidrofóbicos. A cinética de extração supercrítica foi estudada, visando o estabelecimento de metodologias para o aumento de escala: mantendo constantes algumas relações e parâmetros de processo, procurou-se reproduzir em escala maior curvas de extração obtidas em coluna de 5 mL. Mantendo o tempo de residência constante, o aumento de escala foi obtido com sucesso para a extração de óleo de cravo-da-índia. Para a pimenta-longa e o vetiver, alguns problemas operacionais não permitiram a análise das tentativas de aumento de escala. Para os extratos de vetiver, um trabalho de

valorização por transformações químicas foi realizado, e possibilitou um aumento na qualidade do óleo de vetiver de origem brasileira para aplicação na indústria de perfumes. Esta qualidade foi comprovada através de análise química e sensorial. Algumas técnicas de pré-tratamento das raízes de vetiver foram testadas visando o aumento do rendimento na hidrodestilação, mas este aumento não foi observado.

DOCTORAL THESIS

Author - Julian Martínez

Title - Extraction of Volatile Oils and Other Compounds with Supercritical CO₂:
Developpement of a Scale-Up Method from the Mathematical Modeling of the
Process and Evaluation of the Obtained Extracts

Supervisor - Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Food Engineering Department - DEA, FEA, Unicamp, March 2005.

ABSTRACT

The recovery of extracts from vegetable raw materials with supercritical technology was studied, in order to optimize the process and quality of the products. Three plants were submitted to extraction processes with supercritical carbon dioxide: clove, spiked pepper and vetiver. The yields and compositions of the products obtained by supercritical fluid extraction were compared to those achieved with conventional methods, such as hydrodistillation and extraction with organic solvents. The yields were higher in supercritical fluid extraction and with organic solvent than in hydrosistillation, because in these methods non-volatile and hydrophobic compounds may be obtained. The kintics of supercritical fluid extraction was studied, in order to establish scale-up methods: keeping constant some relations and process parameters, we attempted to reproduce in large scale extraction curves obtained in a 5 mL column. By keeping the residence time constant, scale-up was succesful for clove oil extraction. For spiked pepper and vetiver some operational problems avoided the evaluation of the scale-up trials. The valorization of vetiver extracts by chemical transformations was performed, and resulted in the increasing

of the Brazilian vetiver oil quality to applications in perfume industry. This quality was confirmed by chemical and sensory analysis. Some pre-treatment techniques on vetiver roots were tested in order to increase hydrodistillation yield, but no increase was observed.

1. JUSTIFICATIVA

O Brasil possui um dos maiores potenciais para produção de riquezas provenientes da sua biodiversidade e das facilidades territoriais e climáticas existentes em seu território. O mercado de óleos essenciais, corantes, nutracêuticos, alimentos funcionais, fitoterápicos e outros produtos derivados de vegetais é crescente, e pesquisas mostram frequentemente o grande número de aplicações possíveis de substâncias produzidas pelo metabolismo de plantas nativas de regiões tropicais. Diante deste quadro, a busca de tecnologias que permitam a obtenção destes produtos torna-se de grande importância para que, neste campo, o Brasil deixe de ser um mero fornecedor de matéria-prima, e possa se tornar um grande exportador destes produtos, atraindo riquezas e gerando empregos no campo e na agroindústria.

Este projeto de pesquisa encaixa-se neste contexto, primeiramente por aprofundar o estudo de processos de extração e dos extratos obtidos a partir de plantas nativas ou adaptáveis ao cultivo no território brasileiro, como é o caso do cravo-da-índia, pimenta-longa, vetiver e outras plantas que têm sido estudadas pelo grupo de pesquisa do LASEFI-DEA/FEA-UNICAMP.

A cinética de extração de solutos com CO₂ pressurizado tem sido estudada em vários projetos desenvolvidos por este grupo, e foi enfatizada no meu projeto de mestrado, no qual foram avaliados vários modelos matemáticos para a representação de curvas globais de extração. No entanto, o simples ajuste de uma equação a dados experimentais não é suficiente para que o modelo seja útil. É necessário que, além de se ajustar a dados experimentais, um modelo seja capaz de prever o comportamento do sistema em outras

condições de processo, principalmente em escala maior, para que se possam usar as informações obtidas da modelagem em projetos de unidades industriais ou na predição do desempenho de uma unidade de extração. Este é um dos grandes desafios deste projeto e, para tanto, é necessário o conhecimento de todos os fatores e condições que influem na duração, rendimento, seletividade e, portanto, no custo que indica a viabilidade econômica de um processo de extração com CO₂ pressurizado. Esta viabilidade também depende naturalmente da qualidade do produto obtido, que vai indicar a sua aplicabilidade e valor de mercado. Para tanto, uma avaliação dos extratos obtidos, levando em conta fatores físicos, químicos e sensoriais, é importante para se ter o máximo conhecimento do potencial de um processo. A avaliação da aplicabilidade, e o estudo da valorização de extratos obtidos com CO₂ pressurizado, com ênfase no vetiver, foi parte deste trabalho.

Esta etapa foi realizada durante um estágio em Montpellier - França, como parte de um projeto de cooperação internacional intitulado "Valorização do Óleo de Vetiver - Investigação Científica e Tecnológica", financiado pelo acordo CAPES-COFECUB. Os experimentos de valorização dos extratos de vetiver foram realizados no Laboratório de Química Biomolecular (LCBM) da Escola Nacional Superior de Química de Montpellier (ENSCM). Já os experimentos de hidrodestilação de vetiver foram feitos no Departamento de Produção de Frutas e Hortaliças (FLHOR) do Centro Internacional de Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento (CIRAD), também em Montpellier.

2. INTRODUÇÃO

A obtenção de óleos voláteis a partir de matérias primas de origem vegetal é uma atividade de grande interesse para a indústria de alimentos, perfumes, cosméticos, farmacêutica entre outras. Os compostos presentes nos óleos voláteis apresentam diversas propriedades que os tornam altamente valiosos, seja para fins medicinais, aromatizantes para alimentos, corantes ou para a fabricação de perfumes.

Um dos métodos tradicionalmente usados para a obtenção de óleos voláteis é a destilação por arraste a vapor. Este processo, embora seja simples, apresenta desvantagens como baixos rendimentos e, principalmente, a eventual perda de componentes termolábeis presentes no óleo volátil, devido ao uso de altas temperaturas. A extração com solvente orgânico é outro método muito usado para a obtenção de extratos vegetais. Esta tecnologia, porém, tem como principais restrições a possibilidade de contaminações ambientais e a possível presença de frações de solvente no extrato, reduzindo a qualidade do produto, e, portanto, o seu valor, além da possibilidade de extração de compostos indesejáveis, que podem aumentar o custo do fracionamento do extrato ou diminuir o rendimento em compostos de interesse.

A extração de óleos voláteis com fluido supercrítico, ou em condições de pressão e temperatura próximas ao ponto crítico, é uma alternativa aos processos convencionais. O processo de extração supercrítica envolve duas etapas: extração e separação. A extração é baseada no contato de uma matriz sólida com um solvente, de forma que este remove do sólido a(s) substância(s) que se deseja obter (óleos voláteis, pigmentos, por exemplo). Esta etapa está também presente nos processos convencionais, embora com outros diferentes de

solvente, ou com água no caso da hidrodestilação. A separação, que difere dos processos convencionais, é obtida após a extração, com a redução da pressão ou aumento da temperatura do solvente, ou ambos simultaneamente. O extrato é, desta forma, separado, obtendo-se o produto final. Além disso, o ajuste da temperatura e da pressão do processo permite uma alta seletividade, que possibilita a obtenção de um produto o mais próximo possível do desejado. A tecnologia Supercrítica, utilizando dióxido de carbono como solvente, é reconhecida como limpa. O CO₂ como solvente em processos de extração supercrítica tem as vantagens de possuir uma temperatura crítica amena (31,4 °C), ser atóxico, não inflamável e altamente disponível, principalmente como subproduto de outras indústrias, como as que empregam fermentação.

O maior obstáculo ao uso da tecnologia supercrítica na indústria é o alto investimento necessário para a instalação de uma unidade de extração. A minimização do custo é possível através da otimização do processo, que envolve o dimensionamento do equipamento e a definição das condições operacionais. Para a otimização destas condições, é de fundamental importância a modelagem matemática dos processos de extração e separação. A análise de uma curva de extração para um determinado processo pode ajudar a definir o volume do extrator, a vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada, entre outros. Para tanto, os modelos matemáticos devem ajustar parâmetros cujo valor possa ser predito como função das condições operacionais, de forma que seja possível a partir de curvas modeladas projetar um processo de extração supercrítica em escala industrial.

O objetivo principal deste trabalho é o estudo de processos de extração com fluido supercrítico, visando o aumento de escala. O aumento de escala consiste na estimativa do

comportamento do sistema em processos em escala maior com cinética igual à obtida em laboratório. O estudo da cinética da extração se deu através das curvas de rendimento em função do tempo, e de modelos matemáticos para representar estas curvas.

O estudo de algumas matérias-primas vegetais e do potencial dos seus extratos obtidos com CO₂ supercrítico foi um objetivo específico deste trabalho: procurou-se analisar a qualidade dos produtos obtidos, através de suas características físicas, químicas e sensoriais, e associando estas propriedades aos métodos e condições usados para a obtenção dos extratos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Extração com Fluido Supercrítico (SFE)

A tecnologia supercrítica vem sendo empregada de forma crescente para a obtenção de produtos naturais, visando principalmente a aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica. As técnicas mais aplicadas são a extração, com várias unidades já em funcionamento, e o fracionamento (Perrut, 2000). Por outro lado, nos anos recentes a investigação científica sobre novos produtos de potencial exploração através da extração com fluido supercrítico tem aumentado significativamente (Meireles, 2003), enfatizando o levantamento de dados de equilíbrio de fases em sistemas com fluido supercrítico, a obtenção de parâmetros de processo em escala de laboratório e dados necessários para o cálculo do custo de manufatura e viabilidade econômica de unidades industriais de extração supercrítica. Ainda segundo Meireles (2003), a questão do custo é atualmente o principal obstáculo à disseminação da tecnologia supercrítica, já que o potencial do processo e a grande variedade de produtos de alta qualidade que podem ser obtidos estão comprovados.

3.1.1. Parâmetros de Processo

Assim como em qualquer atividade produtiva, o projeto de uma unidade de SFE deve visar a otimização de duas variáveis que afetam diretamente a sua viabilidade econômica: tempo de extração e rendimento do processo. Deve-se, portanto, encontrar as condições operacionais que maximizem a taxa de extração e a quantidade percentual de extrato obtido de uma matéria-prima vegetal, sem comprometer a qualidade do produto, que lhe confere um alto valor agregado.

Rendimento. O rendimento de um processo de SFE pode ser expresso pela razão entre a massa de extrato obtida e a massa de matéria-prima usada. Esta forma de definir o rendimento, no entanto, pode nos levar a interpretações erradas sobre um processo. De um modo geral, na SFE a partir de matérias-primas vegetais usando CO₂ como solvente, a porcentagem de material extraível é da ordem de 1 a 10%, salvo exceções como o cravo-da-índia (Rodrigues et al, 2002). Desta forma, se de uma matéria-prima da qual 5% da massa é extraível, for obtido 4% em um processo, é mais realista afirmar que o rendimento do processo de extração foi de 80%, e não de 4%.

A quantidade percentual de material extraível por SFE de uma determinada matéria-prima será denominada X_0 , e calculada conforme a Equação 3.1. X_0 é também conhecido como rendimento global.

$$X_0 = \frac{\text{Massa de material extraível}}{\text{Massa de matéria – prima}} \quad \text{Equação 3.1}$$

O valor de X_0 , no entanto, não depende apenas das características da matéria-prima, mas também da forma com que os compostos nela presentes interagem com o solvente. Isto significa que as propriedades do solvente também influem no valor de X_0 . Entre estas propriedades está a densidade do solvente, que afeta diretamente o seu poder de solvatação (Manninen et al, 1997). A densidade de um solvente é função da sua temperatura e pressão. Rodrigues et al (2002) mostram experimentalmente como variações na pressão e temperatura afetam a solubilidade de extratos de cravo-da-índia, gengibre e eucalipto em CO₂ pressurizado. Estas variações são medidas e previstas por Souza et al (2004) no cálculo do equilíbrio de fases para um sistema com óleo de cravo-da-índia e CO₂. Como consequência da mudança das propriedades do solvente em função da pressão e

temperatura ocorre a variação no valor de X_0 , conforme apresentado por Brunner (1994). O poder de solvatação de um solvente pode também ser modificado com a adição de outros compostos, os co-solventes. Esta é uma prática comum na SFE quando se deseja obter no extrato substâncias não solúveis em CO_2 , geralmente devido à polaridade da molécula. O uso de co-solventes polares, como etanol (Sovová et al, 2004) ou água (Yoda et al, 2003) aumenta significativamente o teor de compostos polares no extrato, pois a solubilidade destes é maior em uma mistura de CO_2 com um solvente polar. Para estes casos, Mendez-Santiago e Teja (2000) propuseram um modelo termodinâmico para prever a solubilidade de sólidos em fluidos supercríticos com co-solvente.

O rendimento global, ou o valor de X_0 , pode ser definido termodinamicamente como uma propriedade intensiva, uma vez que, para um determinado sistema, depende apenas da temperatura e da pressão, mas não da quantidade de matéria-prima ou de solvente usado.

Taxa de Extração. Os fatores que mais influem no valor da taxa de extração estão relacionados às características da matéria-prima e a parâmetros do processo. As características da matéria-prima dependem diretamente das condições de cultivo e pré-tratamento, que envolvem secagem e moagem. Quanto menor o diâmetro da partícula no leito de SFE, maior a relação superfície/volume da mesma, de forma que há mais soluto em contato direto com o solvente. Além disso, o caminho difusivo para o solvente no interior da partícula é menor. Desta forma, a taxa de extração é maior para menores tamanhos de partícula, conforme constatado por Roy et al (1996) na extração de óleo de gengibre e Del Valle et al (2000) na modelagem da extração de diversos óleos essenciais. Por outro lado, Reverchon e Marrone (2001) afirmam que em leitos com partículas muito pequenas, há a possibilidade de formação de caminhos preferenciais para o solvente, que não entra em

contato com todo o soluto disponível, reduzindo o rendimento do processo. Este problema também é analisado por Berna et al (2000), que afirmam que diferenças na densidade do leito podem afetar a taxa de extração devido à possível formação de blocos de partículas que aumentam a resistência interna à transferência de massa. Logo, para avaliar o efeito dos demais parâmetros é fundamental que o leito de extração seja homogêneo e que sua densidade seja a mesma nos experimentos a serem comparados.

Na SFE a convecção do soluto no solvente é um dos fenômenos mais importantes para a cinética do processo. A vazão de solvente influi diretamente na convecção, sendo, portanto um parâmetro importante para a cinética de SFE. Pelo efeito da convecção, quanto maior a vazão de solvente na coluna, maior a taxa de extração, conforme observado por Povh et al. (2001) e Coelho et al (2003). Esta relação é válida desde que não seja atingido o equilíbrio de fases antes da saída do extrator. Por outro lado, o emprego de vazões muito altas de solvente pode fazer com que o tempo de contato entre o mesmo e o soluto presente na matéria prima não seja suficiente para a solubilização, de forma que a concentração de soluto no solvente diminua com o aumento da vazão. Já em situações onde a resistência interna à transferência de massa é mais importante que a resistência externa, o efeito da vazão de solvente sobre a taxa de extração pode ser desprezível (Kim e Hong, 2002).

3.1.2. Modelagem Matemática

A modelagem matemática de curvas globais de SFE tem sido empregada por vários autores com o objetivo de reproduzir dados experimentais existentes, e a partir deles ajustar parâmetros com os quais se possam simular processos de extração em outras escalas e condições operacionais. Há, na literatura, modelos empíricos baseados no formato das

curvas de extração experimentais, mas a maioria dos modelos parte do balanço de massa do processo. Alguns dos modelos matemáticos de curvas de SFE estão apresentados a seguir.

Modelo empírico. A equação da cinética de crescimento microbiano de Monod foi utilizada por Esquivel et al (1999) para descrever curvas globais de extração. A Equação 3.2 mostra este modelo adaptado ao processo de extração:

$$m(t) = X_0 m_t \left(\frac{t}{b + t} \right) \quad \text{Equação 3.2}$$

Na Equação 3.2 b e X_0 são parâmetros ajustáveis, t o tempo de extração, m_t a massa de matéria-prima e $m(t)$ a massa de extrato em função do tempo. Portillo-Prieto (1999) aplicou este modelo a dados de extração de óleo da folha de khoa (*Satureja boliviana* Benth Briq), obtendo bons ajustes. Martínez (2002) aplicou o mesmo modelo aos dados de Portillo-Prieto (1999), entre outros, mas tratou X_0 como dado experimental característico de cada condição operacional (pressão, temperatura, caracterização da partícula e presença de co-solvente), e definido como 10% superior ao valor final de rendimento obtido em cada experimento. Portanto, o modelo foi reduzido a um único parâmetro ajustável e apresentou bons ajustes para curvas de extração com formato hiperbólico. A Figura 3.1 mostra o aspecto da curva ajustada por este modelo.

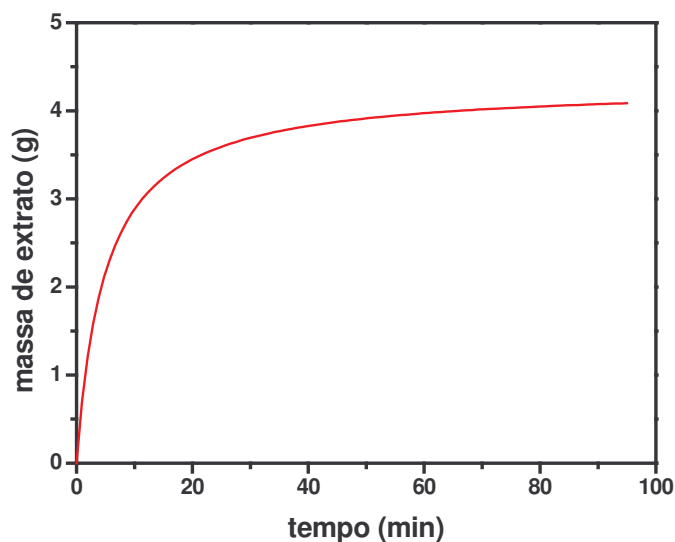


Figura 3.1. Curva de SFE Obtida pelo Modelo Empírico de Esquível (1999)

Por ser o único parâmetro ajustável neste caso, b leva em conta tanto a influência termodinâmica quanto os fenômenos de transporte envolvidos. Desta forma, é provavelmente difícil obter uma correlação que expresse o valor deste parâmetro em função das condições de processo.

Balanço de massa no leito de extração. Para se fazer o balanço de massa durante o processo de SFE, o sistema é considerado como um leito cilíndrico formado por partículas da matéria-prima dispostas de forma homogênea. Através do leito o solvente escoar axialmente, retirando da matéria-prima o extrato, conforme ilustra a Figura 3.2, onde H_B é a altura do leito e h a sua coordenada axial.

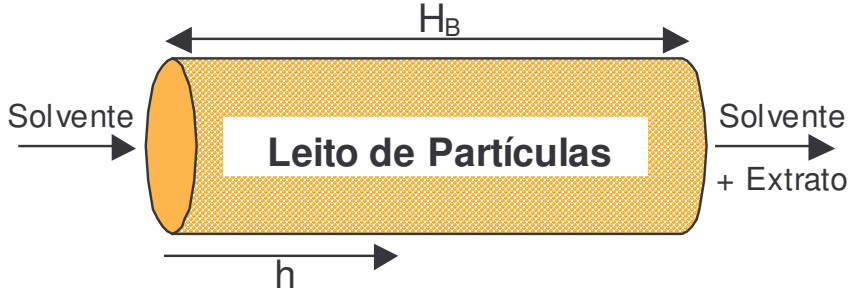


Figura 3.2. Sistema de extração com fluido supercrítico

As equações diferenciais de balanço de massa no leito de extração, quando resolvidas, fornecem curvas que expressam os perfis de massa de extrato em função do tempo. Para se fazer o balanço de massa do processo é fundamental a compreensão física do sistema, como as fases envolvidas e os fenômenos de transporte que ocorrem. Brunner (1994) descreve um sistema de extração composto por duas fases: uma fase sólida, formada pela matéria-prima da qual se retira o extrato, e uma fase fluida, formada pelo solvente com o extrato nele dissolvido. O contato entre a matéria prima e o solvente proporciona o transporte de compostos entre as duas fases, por meio de uma série de fenômenos: convecção na fase fluida, dispersão de soluto na fase fluida, difusão da mistura de soluto e solvente na fase sólida e transferência de massa na interface sólido-fluido. Para as duas fases presentes no sistema de SFE, as equações de balanço de massa são as seguintes:

$$\underbrace{\frac{\partial Y}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} + u \underbrace{\frac{\partial Y}{\partial h}}_{\text{Convecção}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial h} \left(D_{aY} \frac{\partial Y}{\partial h} \right)}_{\text{Dispersão}} + \underbrace{\frac{J(X, Y)}{\epsilon}}_{\text{TM interfacial}} \quad \text{para a fase fluida} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$\underbrace{\frac{\partial X}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial h} \left(D_{aX} \frac{\partial X}{\partial h} \right)}_{\text{Difusão}} - \underbrace{\frac{J(X, Y)}{(1-\epsilon)} \frac{\rho}{\rho_s}}_{\text{TM interfacial}} \quad \text{para a fase sólida} \quad \text{Equação 3.4}$$

Nas equações de balanço de massa Y é a razão entre soluto e solvente (kg/kg); X é a razão entre soluto e sólido (kg/kg); u é a velocidade intersticial do solvente no leito (m/s); D_{aY} é o coeficiente de dispersão na fase fluida (m^2/s); $J(X,Y)$ é o termo de transferência de massa interfacial (s^{-1}); D_{aX} é o coeficiente de difusão na fase sólida (m^2/s); ρ e ρ_s são as densidades do solvente e do sólido (kg/m^3), respectivamente; ε é a porosidade do leito; t é o tempo (s) e h é a coordenada de altura (m) do leito de SFE.

A transferência de massa nas direções radial e tangencial do leito de extração podem ser desprezadas pois o comprimento da coluna é bem maior que o seu diâmetro, e o solvente escoar com velocidade na direção axial.

Vários modelos matemáticos foram concebidos a partir do balanço de massa no leito de extração.

Modelos com partículas rompidas e intactas. O pré-tratamento da matéria prima vegetal antes da formação do leito de extração envolve, entre outros processos, a moagem da estrutura da qual o soluto será retirado. Este procedimento visa, a princípio, reduzir o tamanho das partículas do sólido, de forma que a área de contato entre este e o solvente seja aumentada. No entanto, outra consequência da moagem é o rompimento das estruturas celulares que contém o soluto, de forma que parte deste fica livre para o contato com o solvente. Por outro lado, parte das estruturas celulares pode permanecer intacta mesmo após o pré-tratamento, de forma que o soluto contido nelas será de difícil acesso ao solvente. Assim, o rendimento global X_0 pode ser dividido em duas frações: X_p , a razão mássica de soluto de fácil acesso; e X_k , a razão mássica de soluto de difícil acesso. Levando em conta esta transformação na matéria prima, Sovová (1994) propôs um modelo matemático para representar curvas de extração. Neste modelo a transferência de massa interfacial ocorre de

formas diferentes, dependendo da disponibilidade ou não de soluto de fácil acesso ao solvente. Esta diferença se reflete no termo $J(X,Y)$ do balanço de massa, que representa o fluxo de transferência de massa interfacial. Segundo Sovová (1994), o soluto de difícil acesso só começa a ser extraído de uma determinada partícula quando o soluto livre na mesma partícula estiver esgotado, ou $X_p = 0$ e $X = X_k$. Existem, portanto três etapas diferentes na SFE segundo Sovová (1994), como mostra a Figura 3.3: antes de se atingir t_{CER} há extração apenas de soluto de fácil acesso. Entre t_{CER} e t_{FER} o soluto de fácil acesso vai se esgotando ao longo do leito, e começa a haver extração de soluto de difícil acesso. E, após t_{FER} , há apenas extração do soluto de difícil acesso.

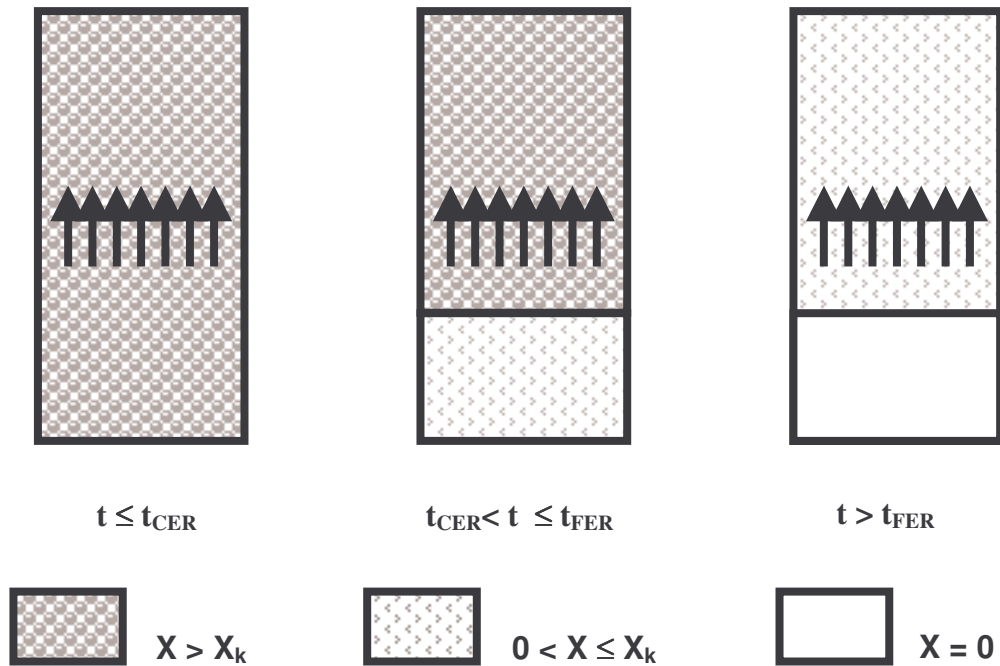


Figura 3.3. Etapas da SFE segundo o Modelo de Sovová (1994)

Além disso, Sovová (1994) despreza no balanço de massa os termos referentes à dispersão e ao acúmulo na fase fluida, e à difusão na fase sólida, por considerar que estes fenômenos não influem significativamente no processo quando comparados à convecção na

fase fluida. As equações a seguir apresentam o balanço de massa nas fases fluida (Equação 3.5) e sólida (Equação 3.6) segundo Sovová (1994):

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \frac{J(X, Y)}{(1-\varepsilon)} \frac{\rho}{\rho_s} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

$$J(X, Y) = k_{YA} (Y^* - Y) \text{ para } X > X_k \quad \text{Equação 3.7}$$

$$J(X, Y) = k_{XA} X \left(1 - \frac{Y}{Y^*} \right) \text{ para } X \leq X_k \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde k_{YA} e k_{XA} são os coeficientes de transferência de massa nas fases fluida e sólida, respectivamente, e Y^* é a solubilidade do soluto no solvente. As condições inicial e de contorno para as equações de balanço de massa são as seguintes:

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad \text{Equação 3.9}$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad \text{Equação 3.10}$$

Com estas simplificações, as equações de balanço de massa foram resolvidas analiticamente, e o modelo foi aplicado por Sovová et al (1994) a dados de extração de óleo de semente de uva, com o ajuste de dois parâmetros, relativos à transferência de massa em cada fase do sistema. As equações a seguir mostram a solução analítica do balanço de massa segundo Sovová (1994): para $t \leq t_{CER}$ a Equação 3.11; para $t_{CER} < t \leq t_{FER}$ a Equação 3.12; e para $t > t_{FER}$ a Equação 3.13.

$$m(h = H_B, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)] \quad \text{Equação 3.11}$$

$$m(h = H_B, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \quad \text{Equação 3.12}$$

$$m(h = H_B, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{WX_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] \left(\frac{X_p}{X_0} \right) \right\} \quad \text{Equação 3.13}$$

Onde:

$$Z = \frac{m_{SI} k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad \text{Equação 3.14}$$

$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)} \quad \text{Equação 3.15}$$

$$Z_w = \frac{ZY *}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad \text{Equação 3.16}$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} X_p}{Y * Z Q_{CO_2}} \quad \text{Equação 3.17}$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{Q_{CO_2} W} \ln \left[\frac{X_k + X_p \exp \left(\frac{WX_0}{Y *} \right)}{X_0} \right] \quad \text{Equação 3.18}$$

A curva de SFE resultante desta solução está ilustrada na Figura 3.4.

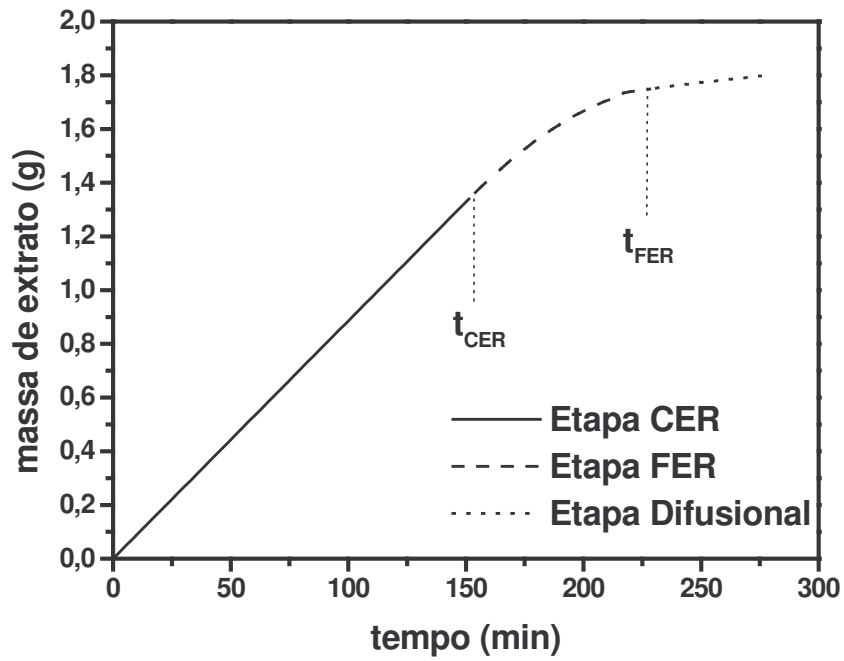


Figura 3.4. Curva de SFE obtida pelo Modelo de Sovová (1994)

Baseados na descrição física do processo na fase sólida, Povh et al (2001) estabeleceram uma correlação entre os coeficientes de transferência de massa nas fases fluida (k_{YA}) e sólida (k_{XA}), reduzindo a um o número de parâmetros ajustáveis no modelo. Martínez (2002) aplicou o modelo de Sovová (1994) com a adaptação de Povh et al (2001), e obteve bons ajustes para dados de extração de oleoresina de gengibre, óleo de cravo-da-índia e de pimenta-do-reino. Outros autores como Del Valle et al (2003) e Kiriamiti et al (2002) aplicaram este modelo ajustando vários parâmetros, obtendo bons resultados.

O modelo de Sovová (1994) foi modificado por Sovová (2005), que incorporou ao modelo original a possibilidade de uso de relações de equilíbrio de fases específicas para cada sistema, além de considerar diferentes perfis de escoamento. Estas adaptações implicam, é claro, em um aumento do número de parâmetros ajustáveis e do conjunto de dados necessários para a aplicação do modelo.

Modelos para partículas porosas. Há modelos de curvas globais de extração que levam em conta a estrutura interna das partículas do substrato sólido. Na modelagem da extração de óleo de folhas de menta, Goto et al (1993) tratam a folha como uma partícula plana de espessura definida e desprezível em relação às demais dimensões, de forma que a transferência de massa ocorre apenas através das duas maiores superfícies da folha, que é considerada um sólido poroso. Portanto, Goto et al (1993) diferenciam a concentração de óleo na folha da concentração nos poros da mesma. Os fenômenos que ocorrem no interior da partícula, segundo Goto et al (1993), são: dessorção do soluto da folha para seus poros e difusão deste nos poros da partícula. Além disso, é levada em conta a convecção na fase fluida do leito de extração. A resolução do balanço de massa na fase fluida é feita, como no modelo de Sovová (1994), desprezando o termo referente à dispersão axial. As equações a

seguir mostram os balanços de massa na folha (Equação 3.19), nos poros (Equação 3.20) e na fase fluida (Equação 3.21)

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_{des} \left(C_i - \frac{C_s}{K} \right) \quad \text{Equação 3.19}$$

$$\beta \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \beta) \frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \quad \text{Equação 3.20}$$

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{C}{\tau} = -(1 - \varepsilon) k_f a_p (C - C_i|_{y=e}) \quad \text{Equação 3.21}$$

Onde:

y = coordenada da partícula;

C = razão mássica de soluto na fase fluida;

C_i = razão mássica de soluto nos poros da folha;

C_s = razão mássica de soluto na folha;

β = porosidade da folha;

K = constante de equilíbrio de dessorção;

k_{des} = coeficiente de dessorção;

D = difusividade efetiva intrapartícula;

τ = tempo de residência do solvente no leito;

$k_f a_p$ = coeficiente volumétrico de transferência de massa;

e = meia espessura da folha;

a_p = área específica de transferência de massa.

As condições inicial e de contorno para a resolução das equações de balanço de massa são as seguintes:

$$C_s(y, t = 0) = C_{s0} \quad \text{Equação 3.22}$$

$$C(y, t = 0) = C_i(y, t = 0) = 0 \quad \text{Equação 3.23}$$

$$D \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_{y=e} = k_f a_p (C - C_i|_{y=e}) \quad \text{Equação 3.24}$$

Assim, Goto et al (1993) resolveram o sistema analiticamente e obtiveram uma equação da curva de extração com dois parâmetros ajustáveis: K, relativo ao equilíbrio de dessorção, e k_p , um coeficiente global de transferência de massa. A Equação 3.25 é a solução do balanço de massa pelo modelo de Goto et al (1993).

$$m(h = H_B, t) = \frac{A[\beta/K + (1-\beta)]X_0\rho_s Q_{CO_2}}{\rho} \left\{ \frac{\tau}{a_1} \left[\exp\left(a_1 \frac{t}{\tau}\right) - 1 \right] + \frac{\tau}{a_2} \left[1 - \exp\left(a_2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \right\} \quad \text{Equação 3.25}$$

onde:

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad \text{Equação 3.26}$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad \text{Equação 3.27}$$

$$A = \frac{(1-\varepsilon)\phi}{[\beta + (1-\beta)K]\varepsilon(a_1 - a_2)} \quad \text{Equação 3.28}$$

$$b = \frac{\phi}{\beta + (1-\beta)K} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad \text{Equação 3.29}$$

$$c = \frac{\phi}{[\beta + (1-\beta)K]\varepsilon} \quad \text{Equação 3.30}$$

$$\phi = k_p a_p \tau \quad \text{Equação 3.31}$$

O modelo foi aplicado a dados de extração de diversos óleos essenciais e outros compostos por Martínez (2002), e os ajustes obtidos para as curvas foram bons, assim como no ajuste às curvas de extração de lipídios da microalga *Spirulina maxima*, segundo Canela et al (2002). A Figura 3.5 mostra um exemplo de curva de SFE obtida por este modelo.

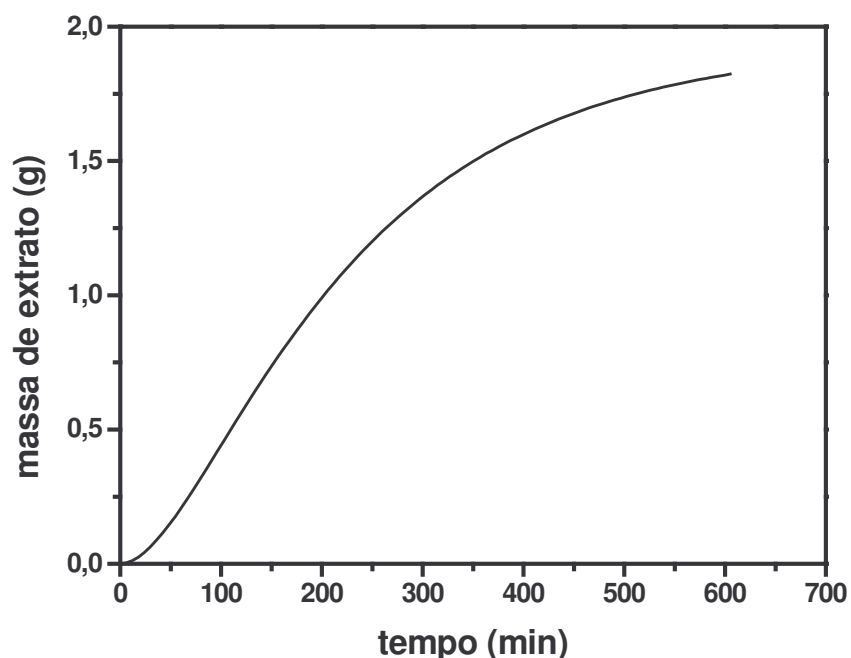


Figura 3.5. Curva de SFE obtida pelo Modelo de Goto et al (1993)

Outro modelo que considera o sólido como um conjunto de partículas porosas foi proposto por Roy et al (1996). Neste caso, os autores tratam a partícula como uma esfera com poros nos quais ocorre a difusão do soluto no solvente. Durante o processo de extração, Roy et al (1996) consideram que o volume ocupado pelo soluto na partícula vai diminuindo de forma concêntrica. Portanto ocorre na fase sólida um processo de dessorção irreversível seguido de difusão. O modelo foi aplicado com êxito por Roy et al (1996) a

dados de extração de óleo de gengibre, e por Akgün et al (2000) à extração de óleo da flor de lavanda, na qual os autores desprezaram a dispersão axial. Del Valle et al (2000) também consideraram, em seu modelo, a difusão intrapartícula e a convecção no fluido como os fatores determinantes na cinética de extração.

Modelos para sistemas multicomponentes. Todos os modelos de curvas de extração descritos nas páginas anteriores tratam o soluto como um único pseudocomposto, de forma que o sistema de extração estrutura celulósica + soluto + solvente pode ser considerado um sistema pseudoternário. Porém, os extratos obtidos com tecnologia supercrítica são misturas de vários compostos, tais como terpenos, flavonóides, fenóis, entre outros. Há situações em que o processo de extração tem como o objetivo a obtenção de um composto, ou de um grupo específico de compostos presentes na planta, e não de todos os solúveis, como por exemplo na descafeinização de café e chá. A modelagem de processos de extração, neste caso, deve levar em conta a variação da composição do extrato ao longo da extração, de forma que se possa otimizar o processo para a obtenção dos compostos de interesse.

França e Meireles (2000) propuseram um modelo no qual o fluxo de transferência de massa interfacial é função da quantidade de alguns grupos de compostos do extrato no solvente, como mostra a Equação 3.32, para um extrato com **n** componentes:

$$J(X, Y) = S = \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{Equação 3.32}$$

Onde:

$J(X, Y)$ = Fluxo de transferência de massa na interface sólido-fluido;

S_i = Função relativa à solubilidade do componente *i*.

Os autores dividiram o processo em duas etapas, sendo uma de taxa constante seguida de outra com taxa decrescente de extração. Para a primeira etapa, França e Meireles (2000) consideraram os valores de S_i constantes. Para a etapa de taxa decrescente, França e Meireles (2000) basearam a variação de S_i na cinética de reações químicas de ordem a definir para cada componente, e obtiveram resultados razoáveis na modelagem de extração de óleos, ácidos graxos e carotenóides da fibra residual da prensagem da amêndoa de dendê. Baseados no modelo proposto por França e Meireles (2000), Martínez et al (2003) implantaram uma nova função para substituir o termo S_i na Equação 3.32. A equação logística de Verhulst (1838), originalmente usada para descrever o crescimento de populações, foi usada para modelar a extração de cada grupo de compostos do extrato, conforme mostra a Equação 3.33:

$$S_i(t) = \frac{A_i b_i \exp[b_i(t_{mi} - t)]}{\{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]\}^2} \quad \text{Equação 3.33}$$

Onde:

t = tempo de extração;

A_i, b_i, t_{mi} : parâmetros ajustáveis.

O balanço de massa para a fase fluida pode ser expressado pela Equação 3.34, onde o termo $J(X,Y)$ é dado pelas Equações Equação 3.32 e Equação 3.33.

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X,Y)}{\varepsilon} \quad \text{Equação 3.34}$$

Usando a condição inicial $Y(h = 0) = 0$, e integrando a Equação 3.34, obtém-se na saída do extrator:

$$Y(h = H) = \frac{H_B}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{Equação 3.35}$$

Onde S_i é dado pela Equação 3.33. Integrando agora a Equação 3.35 com a condição inicial $m(h = H_B, t = 0) = 0$, tem-se a equação da curva de extração para cada grupo de compostos:

$$m_i(h = H_B, t) = \frac{X_{0i} m_t}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i (t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad \text{Equação 3.36}$$

Os parâmetros b_i e t_{mi} são ajustáveis, enquanto A_i pode ser calculado em função do valor de X_0 , a fração de soluto total disponível, que é um dado experimental. Utilizando dados de composição do óleo de pimenta-do-reino obtida por Ferreira (1996), Martínez et al (2001) modelaram o processo considerando o óleo como uma mistura de quatro grupos de compostos (monoterpenos, monoterpênicos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados), e obtiveram bons ajustes para as curvas de extração. O modelo logístico também foi aplicado com sucesso por Martínez et al (2003) a dados de extração de oleoresina de gengibre, tratando novamente o extrato como uma mistura de quatro grupos de compostos.

Outros modelos. O processo de SFE foi modelado por Tan e Liou (1989), que representaram o fluxo de transferência de massa interfacial com um modelo cinético de primeira ordem, no qual o único parâmetro ajustável é um coeficiente de dessorção dependente da temperatura. O modelo foi aplicado por Araújo et al (2000) a dados de extração de óleo de pupunha, o fruto da palmeira. Além de obter bons ajustes, Araújo et al (2000) observaram que o coeficiente de dessorção depende também da solubilidade do óleo no solvente e do efeito do pré-tratamento na matéria prima.

O modelo de Crank (1975) para transferência de calor de uma partícula sólida para um meio uniforme foi adaptado por Reverchon (1997) para processos de extração com fluido supercrítico. Aplicando a segunda lei de Fick para difusão, Reverchon (1997) obteve a

equação da curva de extração com um parâmetro ajustável, o coeficiente de difusão. No entanto, os ajustes obtidos por Martínez (2002) com este modelo não foram satisfatórios para representar dados experimentais de diversos materiais, de forma que o processo não pode ser considerado exclusivamente difusivo.

O modelo VT-II, proposto por Brunner (1994), leva em conta fenômenos termodinâmicos, como o equilíbrio entre as fases sólida e fluida do sistema, e de transferência de massa, como dispersão axial, difusão na partícula e convecção na fase fluida. Brunner (1994) resolveu numericamente o balanço de massa e obteve curvas de extração que não só se ajustaram bem a dados experimentais, como também permitiram o escalonamento de um processo de laboratório para uma planta piloto, na SFE de teobromina do cacau. A necessidade de métodos numéricos e o grande número de parâmetros ajustáveis limitam o uso deste modelo.

Cocero e Garcia (2001) apresentaram um modelo em que o equilíbrio na interface entre sólido e fluido e a convecção na fase fluida controlam o processo. Desta forma a extração, segundo os autores, depende de um parâmetro cinético e um termodinâmico. A partir dos resultados da modelagem de extração de óleo de semente de girassol, Cocero e Garcia (2001) estabeleceram correlações que expressam o comportamento de ambos os parâmetros em função da velocidade do solvente no leito de partículas, o que permite um aumento de escala do processo.

3.1.3. Aumento de Escala

O aumento de escala é uma questão presente no estudo de processos de SFE. A partir de dados obtidos em laboratório ou planta-piloto, faz-se necessário predizer o desempenho de

processos em escala industrial, para então avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo. O grande desafio do aumento de escala é a escolha dos critérios, isto é: quais parâmetros e condições devem ser mantidos constantes, e quais devem variar, e como devemos variá-los, para reproduzir em grande escala curvas de SFE (rendimento por tempo) de um processo de SFE realizado em laboratório.

Esta questão é colocada por Eggers e Sievers (1989), que apresentam algumas possibilidades de aumento de escala, mantendo constantes pressão, temperatura, tipo de solvente, características e pré-tratamento da matéria-prima: aumentar a vazão de solvente e massa de sólido, preservando a proporção entre ambos; aumentar a vazão de solvente e massa de sólido de forma a manter constante a velocidade do solvente no leito. Porém, estes autores não visaram a reprodução do processo, e sim a avaliação da viabilidade técnica e econômica do aumento de escala com os critérios escolhidos.

Alonso et al (2002) também adotaram a velocidade do solvente como variável chave para o aumento de escala, usando o coeficiente externo de transferência de massa e o parâmetro de equilíbrio para simular curvas de SFE com leitos de altura variável; os autores trabalharam com a possibilidade de uso de vários extratores em série.

A simulação de curvas de SFE a partir de experimentos realizados em colunas diferentes foi estudada por Moura et al (2005) e Carvalho Júnior et al (2005), para a SFE de funcho e alecrim, respectivamente. A partir de experimentos usando massas iguais de matéria-prima em colunas diferentes, os autores chegaram a uma correlação com a qual é possível obter curvas idênticas em colunas diferentes. Esta correlação é dada pela Equação 3.37.

$$\left(\frac{Q \times d_B}{F}\right)_1 = \left(\frac{Q \times d_B}{F}\right)_2 \quad \text{Equação 3.37}$$

Onde:

Q = vazão de solvente (kg/s);

d_B = diâmetro do leito de SFE (m);

F = massa de matéria-prima alimentada (kg).

A simulação de processos de SFE a partir de modelos de curvas de extração pode ser feita através de métodos computacionais, como o uso de redes neurais (Fullana et al, 2000). Porém, a reprodução de dados de laboratório em grande escala pode ser dificultada por problemas decorrentes do uso de unidades maiores: Del Valle et al (2004) observaram que o processo de SFE é mais lento em planta piloto do que o simulado a partir de dados de laboratório, e atribuem isto à heterogeneidade do escoamento de solvente no leito, à dispersão de soluto entre o extrator e o separador e à presença de extrato no reciclo de solvente.

3.2. Matérias-Primas

As primeiras aplicações de tecnologia supercrítica em escala industrial surgiram na Alemanha, e foram a descafeinização do café e extração de resinas de cevada. Em seguida, o campo de aplicação de SFE se estendeu a outros produtos, especialmente ingredientes para alimentos, farmacêuticos e cosméticos (Perrut, 2000). Neste campo se encaixam as matérias-primas selecionadas para estudo neste trabalho. Além disso, todas elas são nativas de regiões de clima tropical, sendo, portanto adaptáveis para o cultivo em território brasileiro.

3.2.1. Cravo-da-Índia

O cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) é uma planta nativa da Indonésia, que foi difundida pelo homem por outras regiões tropicais do planeta. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de botões de cravo (Rodrigues et al, 2002). A Figura 3.6 ilustra um botão de cravo-da-índia.



Figura 3.6. Botão de Cravo-da-Índia

O óleo de cravo-da-índia é rico em eugenol, substância usada na fabricação de produtos farmacêuticos e como bactericida em tratamentos odontológicos. Na indústria alimentícia o óleo de cravo-da-índia é utilizado como aromatizante, e pode ser aplicado como agente antimicrobiano em produtos cárneos e queijos (Menon e Garg, 2001). O óleo de cravo-da-índia também encontra aplicações no combate a fungos em cultivos de milho (Velluti et al, 2003). O potencial antioxidante do óleo de cravo-da-índia também é comprovado, de forma que o óleo pode ser aplicado como ingrediente em alimentos no lugar de antioxidantes artificiais (Gülçin et al, 2004). Para a extração com CO₂ supercrítico, o cravo-da-índia têm sido usado como modelo para estudos de cinética e termodinâmica de sistemas de extração,

pois é uma matéria prima rica em óleo essencial (em torno de 15%), que é composto por apenas quatro componentes, dos quais o eugenol representa mais de 70% em fração mássica (Souza et al, 2004). Os demais compostos encontrados no óleo de cravo-da-índia são β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila. Em geral óleos extraídos de outras matérias primas vegetais possuem dezenas ou até centenas de diferentes compostos. Desta forma, o óleo de cravo-da-índia, com sua composição relativamente simples, pode ser tratado como um pseudocomposto com as propriedades termofísicas do eugenol, para fins de modelagem do processo.

3.2.2. Pimenta-Longa

Também conhecida por pimenta-de-macaco, jagurandi e aperta-ruão, a pimenta-longa (*Piper aduncum*) é uma planta nativa de regiões tropicais da América do Sul, América Central e Ásia (Figura 3.7). A pimenta-longa é usada popularmente em banhos medicinais, por possuir propriedades revigorantes (Ming e Marques, 2001), e também no tratamento contra tracoma, vaginite e problemas estomacais (Moreira *et al*, 1998). O óleo essencial contido nas folhas da pimenta-longa selvagem (*Piper hispidinervum*), segundo Ming e Marques (2001), possui um teor de cerca de 80% de safrol, que é um composto de grande interesse para as indústrias química e farmacêutica, que o utilizam na síntese de compostos usados na fabricação de inseticidas e perfumes. Nesta mesma espécie Wadt et al (2004) encontraram teores de safrol acima de 90%. Na espécie *Piper aduncum*, o teor de safrol relatado por Ming e Marques (2001) é menor, ficando por volta de 15%. Segundo Wadt et al (2004), nesta espécie o teor de safrol ficou entre 2 e 6%. O safrol era obtido até a década de 60 a partir da canela de sassafrás (*Ocotea pretiosa* Mezz), encontrada principalmente na Mata Atlântica. No entanto, o esgotamento das reservas naturais desta planta levou o

IBAMA a proibir a exportação da mesma, de forma que a oferta de fontes de safrol tornou-se baixa, a ponto do Brasil ter se tornado importador da canela de sassafrás. Portanto, a extração do óleo da pimenta-longa com tecnologia supercrítica pode ser uma alternativa viável para que o Brasil possa voltar a abastecer os mercados interno e externo de safrol.



Figura 3.7. Pimenta-Longa (*Piper aduncum*)

Outra possível aplicação do extrato obtido da pimenta-longa é o tratamento à leishmaniose, uma doença infecciosa. Torres-Santos *et al* (1999) isolaram, do extrato de *Piper aduncum* nativa do Rio de Janeiro, a substância DMC (2',6'-Dihidroxi-4'-Metoxichalcona), que mostrou ter atividade significativa contra os agentes causadores da leishmaniose. Ainda no campo medicinal, Lohézic-Le Dévéhat *et al* (2002) encontraram atividade do extrato de *Piper aduncum* no combate ao vírus da poliomielite.

Ao contrário da espécie *hispidinervum*, na região sudeste do Brasil a espécie *aduncum* é de ocorrência natural. Desta forma, a *Piper aduncum* foi selecionada como objeto de estudo.

3.2.3. Vetiver

Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) é uma planta da família das gramíneas encontrada normalmente em regiões tropicais da África, Ásia, Oceania, América Central e do Sul. Além de ser fonte de óleo essencial, o vetiver é usado no combate à erosão do solo causada pela chuva (Tscherning et al, 1995) e em plantações contra a contaminação do solo por metais pesados (Chen et al, 2000).

O óleo volátil das raízes de vetiver (Figura 3.8) é um líquido viscoso cuja cor varia de âmbar a marrom escura e cujo odor apresenta notas doces, terrosas e amadeiradas (Arctander, 1960). A composição química do óleo de vetiver é extremamente complexa, podendo apresentar até 150 diferentes substâncias, na sua maioria de estrutura sesquiterpênica (Bombarda et al, 1996). Este óleo é muito apreciado pela indústria de perfumes, onde é usado como fixador e odor em bases como cipreste (Weyerstahl et al, 1996), rosa (Chowdhury et al, 2002) e em várias fragrâncias masculinas. Além do uso em perfumes e cosméticos, o óleo de vetiver encontra aplicações em aromaterapia (Baudoux, 2002) e em alimentos, como aromatizante em aspargos e ervilhas enlatados (Anônimo, 2004) e flavorizante em bebidas (Solomon, 1998).



Figura 3.8. Raíz de Vetiver (*Vetiveria zizanioides*)

Os maiores produtores de óleo de vetiver são Haiti, Indonésia (variedade Java) e Ilha da Reunião (variedade Bourbon), e a produção anual é estimada em 140 toneladas (Chomchalow, 2000). As variedades de óleo de vetiver tradicionalmente mais apreciadas são Haiti e Bourbon, embora a variedade Java, que possui propriedades organolépticas menos desejáveis, seja a mais produzida. A variedade Bourbon esteve praticamente ausente do mercado entre 1998 e 1999, mas recuperou-se modestamente com a produção de 500 kg em 2002 e 2003 (Anônimo, 2003). Por outro lado, a instabilidade política no Haiti faz com que o fornecimento de óleo de vetiver deste país enfrente constantes dificuldades (Anônimo, 1998). No Brasil a produção de óleo de vetiver é baixa devido à grande variabilidade no preço e qualidade do produto.

O processo convencional para obtenção do óleo de vetiver é a destilação por arraste a vapor a partir das raízes inteiras. No entanto, o contato entre vapor e matérias-primas neste processo pode não ser suficiente para extrair todo o óleo, se as raízes não forem previamente tratadas, o que acarreta em baixos rendimentos. Entre os pré-tratamentos usados para matérias-primas vegetais destaca-se o uso de enzimas. Como a parede celular dos organismos vegetais é composta por celulose e pectina, o uso de celulasas e pectinases pode resultar no rompimento da parede celular, facilitando o contato entre solvente e o óleo contido no interior das células. O pré-tratamento enzimático foi testado com sucesso antes do processo de extração de óleos de soja (Dominguez et al, 1995) e girassol (Dominguez et al, 1996), e de óleos essenciais de capim-limão e de eucalipto (Dudai et al, 2001).

As propriedades sensoriais pelas quais o óleo de vetiver é apreciado são resultado da complexidade química deste óleo. Mesmo após vários anos de pesquisas, alguns dos compostos importantes para o odor característico do óleo de vetiver ainda são

desconhecidos (Weyerstahl et al, 2000a). No entanto, a grande maioria das análises de óleo de vetiver de várias origens indica a presença de álcoois sesquiterpênicos entre os constituintes principais. Entre estes álcoois destacam-se o khusimol e o isovalencenol. Estes são, segundo a norma internacional, os principais compostos presentes em óleo de vetiver de diversas origens, junto com um hidrocarboneto (β -vetiveneno) e duas cetonas (α -vetivona e β -vetivona) sesquiterpênicas. No Anexo IV pode-se observar as estruturas químicas destes e de outros compostos do óleo de vetiver.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Nas páginas seguintes são descritas todas as metodologias utilizadas neste trabalho, tanto em experimentos de laboratório, como análises e modelagens matemáticas com auxílio de softwares. Podemos dividir a parte experimental deste trabalho em três etapas:

- Extração a partir das matérias-primas selecionadas;
- Avaliação dos extratos obtidos;
- Modelagem matemática e estudo do aumento de escala dos processos de SFE.

Estas etapas foram realizadas para as três matérias-primas escolhidas, porém dando maior ênfase à avaliação dos extratos no caso do vetiver. A organização da seção de materiais e métodos está feita em função das etapas do trabalho, dentro das quais foram separados os procedimentos adotados para cada matéria-prima.

4.1. Seleção das Matérias-Primas

A seleção das matérias-primas teve como motivação principal o interesse no produto a ser obtido por SFE. No entanto, procurou-se utilizar matérias-primas vegetais de partes diferentes da planta. Assim sendo, foram escolhidos os botões de cravo-da-índia, as folhas de pimenta-longa e as raízes de vetiver. Visou-se assim verificar se a estrutura do tecido vegetal teria alguma influência nos processos de extração.

4.2. Preparo das Matérias-Primas

4.2.1. Cravo-da-Índia

Botões de cravo-da-índia cultivados no estado da Bahia foram adquiridos no Mercado Municipal de Campinas-SP. A matéria-prima foi limpa com o auxílio de peneiras

vibratórias com aberturas de 8 e 10 mesh (Série Tyler, Granutest, São Paulo, SP), para a remoção de partículas estranhas, tais como pedras, solo, pedaços de galhos, etc. Após a limpeza e seleção os botões de cravo foram armazenados em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP) a -18 °C. Foram utilizados dois diferentes lotes de cravo-da-índia comprados em anos diferentes e, portanto, de diferentes safras: a primeira de 2002 (lote I) e a segunda de 2003 (lote II).

Moagem e separação por tamanho. A matéria-prima foi triturada com um moinho de laboratório (Tecnal, TE-631-1, Piracicaba, SP), com uma frequência de 20500 rpm durante 15 segundos. Os botões de cravo moídos foram classificados de acordo ao tamanho de partícula com o auxílio de um sistema vibratório (Bartel, Piracicaba, SP) com peneiras com aberturas de 16 a 80 mesh (Série Tyler, W.S. Tyler, Wheeling, EUA). Após a moagem e separação, o material foi armazenado a -18 °C em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP).

4.2.2. Pimenta-Longa

Pimenta-longa (*Piper aduncum* L.) foi adquirida de um cultivo sob condições controladas na Fazenda Experimental de Lageado (Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, SP). As folhas de pimenta-longa, previamente secas, foram trituradas em um moinho de facas de laboratório (Marconi Equipamentos para Laboratórios, Piracicaba, SP).

O diâmetro médio das partículas de pimenta-longa moída foi medido através de separação em um sistema vibratório (Bartel, Piracicaba, SP) com peneiras com aberturas de 12, 16, 24, 32 e 48 mesh (Série Tyler, W.S. Tyler, Wheeling, EUA): $138,49 \pm 0,01$ gramas

de folhas moídas foram colocadas no topo do sistema, na peneira de maior abertura. O sistema foi mantido sob agitação por 20 minutos, após os quais o material retido em cada peneira foi pesado. O diâmetro médio foi calculado com base na porcentagem de partículas retidas em cada peneira, conforme a Equação 4.1, onde m_i é a massa de material retido e d_i é o diâmetro das partículas retidas em cada peneira.

$$d_{\text{médio}} = \exp \left[\frac{\sum (m_i \log d_i)}{\sum m_i} \right] \quad \text{Equação 4.1}$$

4.2.3. Vetiver

Raízes de vetiver (*Vetiveria zizanioides* Nash ex Small) foram adquiridas de um produtor no interior do estado de São Paulo. As raízes foram secas em ambiente com ar condicionado, durante 48 horas, e moídas em moinho de facas (Tecnal TE-631, Piracicaba, SP). As partículas de raízes moídas foram separadas de acordo ao seu tamanho com um sistema (Bartel, Piracicaba, SP) de peneiras vibratórias (Série Tyler, W.S. Tyler, Wheeling, EUA). As partículas retidas na peneira com abertura de 24 mesh (diâmetro de partícula igual a $8,6 \times 10^{-4}$ m) e aquelas retidas no fundo do sistema, com o menor tamanho, foram selecionadas para os processos de extração. O material selecionado foi armazenado em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP) a -18 °C.

Após a secagem, moagem e seleção por tamanho de partícula, alguns pré-tratamentos específicos foram efetuados nas raízes de vetiver antes dos processos de hidrodestilação, com o objetivo de aumentar a taxa de extração e o rendimento do processo, através do aumento do contato entre o óleo e o meio. O fluxograma da Figura 4.1 mostra a seqüência de pré-tratamentos realizados antes da hidrodestilação.

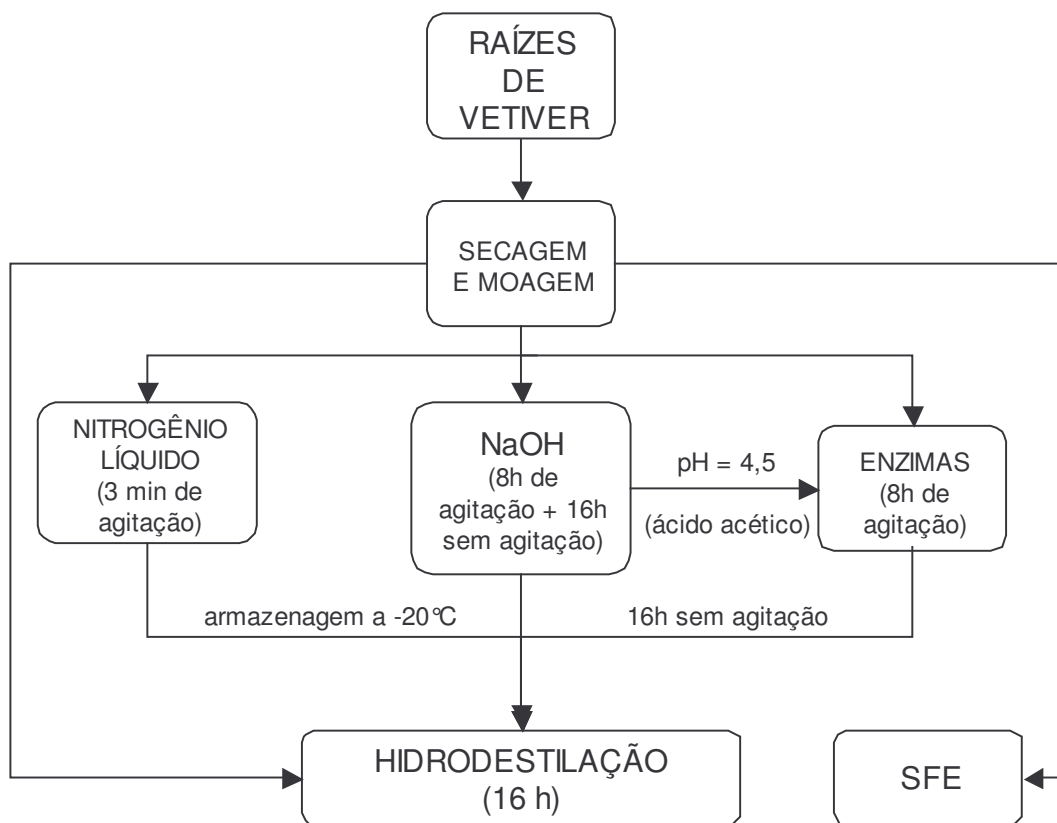


Figura 4.1. Fluxograma dos Pré-Tratamentos das Raízes de Vetiver antes da Hidrodestilação

4.2.3.1. Moagem com Nitrogênio Líquido

As raízes de vetiver foram moídas com nitrogênio líquido em um moinho modelo Dangoumill 300 (Prolabo, Paris, França) por 3 minutos na máxima frequência de impacto. As raízes moídas foram armazenadas em câmara frigorífica a -20 °C.

4.2.3.2. Tratamento com Hidróxido de Sódio

Cinquenta gramas de raízes de vetiver moídas foram imersas em 1 litro de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M. A mistura foi mantida sob agitação durante 8 horas, e

em seguida, mantida em repouso por mais 16 horas. Após este período, a solução foi acidificada com ácido acético glacial até atingir seu pH original, que era 4,5, para então ser submetida à hidrodestilação.

4.2.3.3. Tratamento Enzimático

Para o tratamento enzimático das raízes de vetiver duas enzimas comerciais foram usadas: Celluclast (Lote CCN 3017, Novo-Nordisk, Dinamarca) e Pectinex Ultra SP-L (Lote KRN 05401, Dittingen, Suíça). Vinte microlitros de cada enzima em solução foram dissolvidos em 1 litro de uma solução de ácido acético com pH 4,5, que é a condição ótima para atuação destas enzimas (Dominguez et al, 1995). Cinquenta gramas de raízes de vetiver moídas foram adicionadas a esta solução. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 8 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), e em seguida foi mantido por 16 horas sem agitação, para então dar início ao processo de hidrodestilação.

4.2.3.4. Tratamento Combinado: NaOH e Enzimas

Um tratamento combinado com NaOH e enzimas também foi realizado: as raízes de vetiver foram tratadas com NaOH, conforme descrito na seção 4.2.3.2. Após 8 horas de agitação e mais 16 horas sem agitação, sempre a temperatura ambiente, a solução foi re-acidificada até atingir pH 4,5. Então o tratamento enzimático foi efetuado conforme descrito na seção 4.2.3.3.

4.3. Hidrodestilação

O processo de hidrodestilação foi empregado para se obter amostras de óleo de pimenta-longa e de vetiver, com o objetivo de comparar o tempo, cinética e rendimento do processo, além do produto obtido, com a SFE.

4.3.1. Pimenta-Longa

Vinte e oito gramas de folhas de pimenta-longa foram submetidas a um processo de hidrodestilação usando um aparelho tipo Clevenger. As folhas moídas foram colocadas em um balão de 1 L, com 500 mL de água destilada. Hexano foi adicionado no sistema de recuperação do destilado, para dissolver o óleo facilitando sua separação da água. O sistema foi aquecido em manta elétrica e mantido em ebulição por 8 horas. Ao final do processo o hexano foi evaporado em evaporador a vácuo (Laborota, modelo 4001, Viertrieb, Alemanha) e o extrato foi pesado em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha).

4.3.2. Vetiver

Cinquenta gramas de raízes de vetiver foram submetidas ao processo de hidrodestilação, usando um aparelho do tipo Clevenger (Université Montpellier II, Montpellier, França). A matéria-prima foi colocada em um balão de destilação de 2 litros, com 1 litro de água destilada. No setor de recuperação do óleo foram adicionados 2 mL de hexano, para dissolver o óleo e facilitar a sua separação da água condensada. No anexo I uma foto ilustra o sistema de hidrodestilação usado (Equipamento 1).

O processo de hidrodestilação durou ao todo 16 horas, e amostras do óleo dissolvido em hexano foram coletadas em intervalos de 2 horas. Para cada amostra, o hexano foi removido por evaporação a vácuo a temperatura ambiente, e o óleo de vetiver foi pesado em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha). Com as massas de óleo coletadas a cada intervalo de tempo, foram construídas as curvas cinéticas de hidrodestilação de raízes de vetiver.

4.4. Extração com Solvente Orgânico

4.4.1. Pimenta-Longa

Para a obtenção do extrato das folhas de pimenta-longa foi usado o método Soxhlet. Dez gramas de matéria-prima moída, conforme descrito na seção 4.2.2, foram usadas. Etanol (PA, Merck, Rio de Janeiro, RJ) foi usado como solvente. O sistema foi mantido em refluxo de solvente por 75 minutos. O extrato foi pesado em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha), e o rendimento calculado em termos de quantidade matéria-prima utilizada. A Figura 4.2 ilustra esquematicamente o equipamento de extração usado.

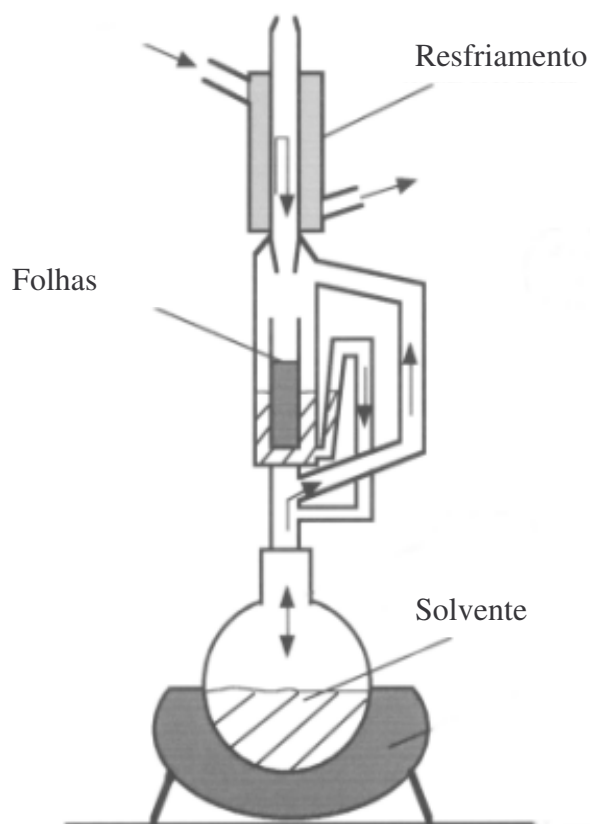


Figura 4.2. Sistema de Extração pelo Método Soxhlet

4.4.2. Vetiver

O processo de extração com solvente orgânico foi realizado a partir de raízes de vetiver previamente tratadas com nitrogênio líquido, conforme a seção 4.2.3.1. Dez gramas de raízes de vetiver tratadas com nitrogênio líquido foram colocadas em contato com 200 mL de uma mistura de pentano e éter etílico (1:1). A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) por 6 horas. A solução foi então filtrada, e o solvente evaporado sob vácuo. O extrato foi pesado em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha) para o cálculo do rendimento.

4.5. Extração com CO₂ Supercrítico (SFE)

Os experimentos de SFE foram realizados, para cada matéria-prima, em duas etapas. Na primeira, o objetivo era determinar as condições de temperatura e pressão nas quais o maior rendimento global é obtido. Uma vez conhecidas estas condições e o rendimento global, foram feitos os experimentos cinéticos visando obter as curvas de extração.

4.5.1. Cravo-da-Índia

Para os experimentos de SFE de cravo-da-índia as condições de pressão e temperatura escolhidas foram 100 bar e 35 °C. Nestas condições, Rodrigues et al (2002) obtiveram altos rendimentos para a SFE de óleo de cravo-da-índia, além de terem levantado os parâmetros necessários para a aplicação dos modelos matemáticos, como a solubilidade do óleo no CO₂, que é um parâmetro usado no modelo de Sovová (1994). Desta forma, a determinação do rendimento global foi feita apenas nestas condições de pressão e temperatura.

Foram selecionadas para os experimentos de SFE partículas de cravo-da-índia com diâmetro médio de $8,6 \times 10^{-4}$ m, que estavam em maior disponibilidade após a separação por tamanho.

4.5.1.1. Determinação do Rendimento Global (X_0)

Conforme ilustrado na Equação 3.1, o rendimento global X_0 é a razão entre a massa de material extraível e a massa de matéria-prima no leito de SFE.

Cravo-da-índia moído ($4,04 \pm 0,01$ gramas) foi usado para a determinação de X_0 do primeiro lote de cravo-da-índia, e $4,01 \pm 0,01$ gramas foram usadas para o segundo lote. O material foi acondicionado em uma coluna de extração de aço inox com volume de 5 mL (Thar Designs, CL1165, Pittsburgh, EUA). As extremidades da coluna foram revestidas com lã de polipropileno, para evitar a entrada de partículas sólidas na linha de extração. A Figura 4.3 ilustra esquematicamente a coluna de extração preparada para estes experimentos.

A coluna foi conectada a um equipamento de SFE (Applied Separations, Spe-ed SFE, Allentown, EUA), ilustrado na Figura 4.4, na página 43.

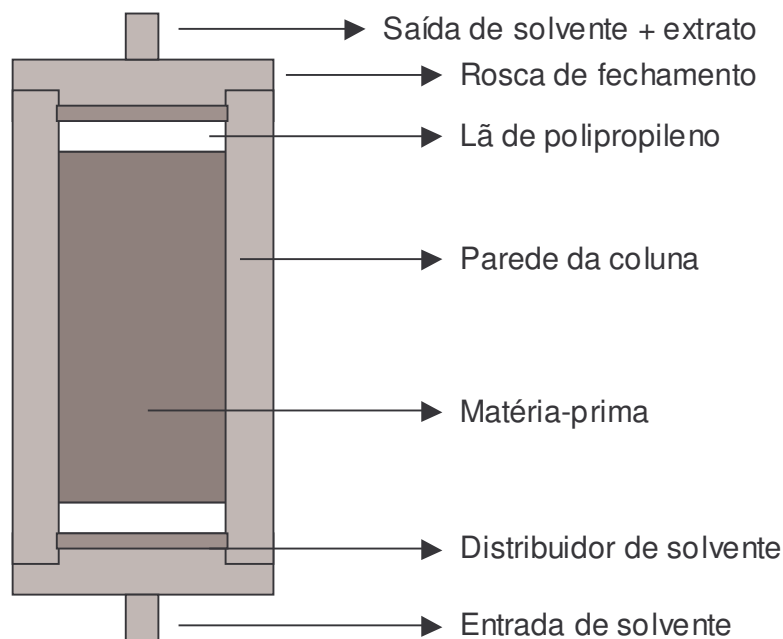


Figura 4.3. Esquema da coluna de SFE

Antes do início da extração todas as válvulas do sistema de SFE estavam fechadas. Os reservatórios de CO_2 (Gama Gases, Campinas, SP) e de nitrogênio (Gama Gases, Campinas, SP) foram abertos para dar início à pressurização da linha anterior à coluna. Um banho de resfriamento (Polyscience, modelo 9510, Niles, EUA) regulado a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ foi usado para resfriar o CO_2 para mantê-lo no estado líquido na entrada da bomba. Com a válvula V2 ainda fechada, a pressão foi ajustada a 100 bar. O forno contendo a coluna de SFE foi ligado para aquecer a coluna até a temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$, o que ocorreu em aproximadamente 10 minutos. A válvula V2 foi então aberta e o leito de extração foi pressurizado com CO_2 a 100 bar. O contato entre solvente e matéria-prima ocorreu por 10 minutos de forma estática, isto é, com a válvula de saída V3 ainda fechada.

Após o período estático a válvula V3 e a válvula micrométrica V4 foram abertas, dando início ao processo de SFE propriamente dito. A válvula micrométrica foi aquecida até $70\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar a formação de gelo devida ao efeito Joule-Thompson. A vazão de CO_2 foi

regulada pela abertura da válvula micrométrica, mantendo-se a 2,5 L/min, e foi medida em rotâmetro. Esta vazão, em massa, representa $4,2 \times 10^{-5}$ kg/s. O extrato foi coletado durante 60 minutos em um frasco de vidro previamente pesado, resfriado com gelo para minimizar a perda de compostos voláteis.

Para finalizar o processo de SFE, a válvula V2 foi fechada e a válvula micrométrica foi completamente aberta, até que o sistema fosse despressurizado. A linha entre a coluna e a válvula micrométrica foi lavada com etanol para se obter o extrato nela retido. O etanol foi evaporado a vácuo em rota-evaporador (Laborota, modelo 4001, Viertrieb, Alemanha) a 40 °C e vácuo de 0,150 bar. As frações de extratos obtidos na SFE e na lavagem com etanol foram pesadas em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha), e o rendimento global (X_0) foi calculado. Considerando que em 60 minutos a quantidade de CO₂ usada foi capaz de extrair todo o óleo de cravo disponível na matéria-prima, a razão entre a massa de extrato e massa de matéria-prima pode ser considerada igual a X_0 .

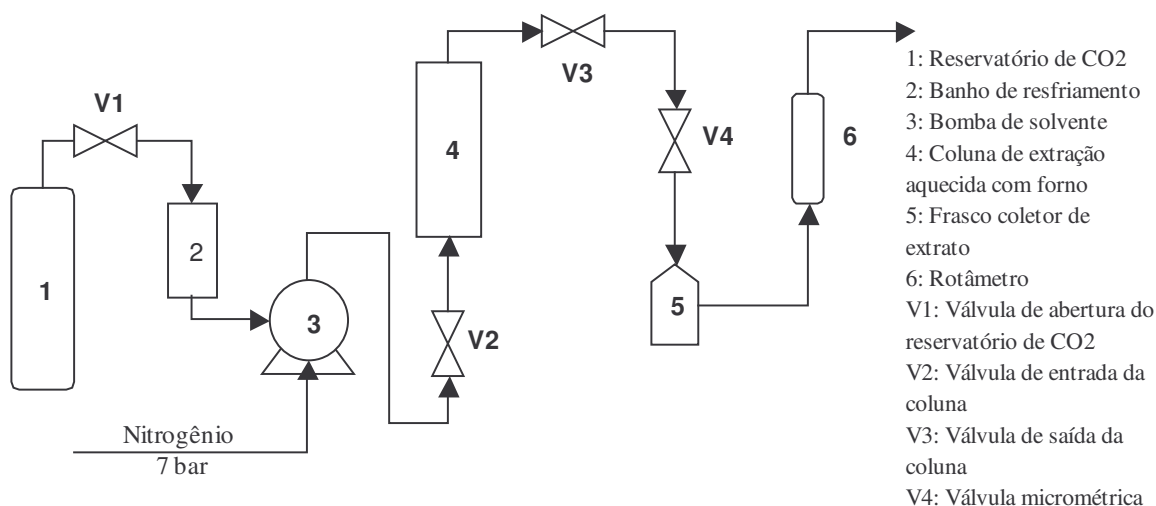


Figura 4.4. Sistema de SFE (Applied Separations, Allentown, EUA)

4.5.1.2. Experimentos Cinéticos

Os experimentos cinéticos de SFE a partir de botões de cravo-da-índia foram realizados no mesmo equipamento que os ensaios de determinação de rendimento global. Logo, a sequência de aberturas e fechamentos de válvulas descrita na seção 4.5.1.1 foi novamente usada.

Em vez de apenas um frasco de vidro, vários frascos foram usados na coleta dos extratos, sendo todos previamente pesados em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha). A cada intervalo de 5 ou 10 minutos o frasco de coleta era trocado, e o extrato pesado, de forma a determinar a massa de óleo obtida em função do tempo de experimento. Assim, as curvas de extração puderam ser construídas.

Foram realizados dois tipos de experimento de SFE: os experimentos em escala menor, realizados para obtenção e modelagem de curvas de extração; e os experimentos de aumento de escala, realizados com o objetivo de reproduzir o comportamento das curvas de extração observado na escala menor.

Experimentos em escala menor. Os ensaios de SFE em escala menor foram realizados com uma coluna de 5 mL, a mesma usada na determinação do rendimento global. Foram usados $3,98 \pm 0,01$ gramas de cravo-da-índia moído, com o mesmo tamanho de partícula usado na determinação de X_0 . O experimento teve a duração de 100 minutos, com uma vazão média de 0,32 L/min de CO_2 , medida em um totalizador. Esta vazão corresponde, em massa, a 9×10^{-6} kg/s de CO_2 .

Experimentos de aumento de escala. A matéria-prima usada nos experimentos de aumento de escala foi idêntica à usada na escala menor, para possibilitar a comparação

entre os ensaios. As condições de temperatura e pressão também foram mantidas em 100 bar e 35 °C. Foram adotados dois diferentes critérios de aumento de escala:

1. Manter constante a velocidade do solvente no leito de SFE;
2. Manter constante o tempo de residência do solvente no leito de SFE.

Outros parâmetros do processo, como tamanho de partícula, densidade e porosidade do leito foram mantidos constantes, conforme apresentado na Tabela 5.1, na página 66. Uma coluna de aço inox de 300 mL (Thar Designs, CL1373, Pittsburgh, EUA) foi usada nos experimentos de aumento de escala.

Para manter constante a velocidade do solvente no leito de SFE, a vazão mássica de CO₂ (Q_{CO2}) foi fixada proporcionalmente à área da seção transversal da coluna (A). Desta forma, a velocidade superficial do solvente no meio poroso (v) pôde ser preservada, a partir dos valores do experimento em escala menor, como mostrado na Equação 4.2.

$$v = \left(\frac{Q_{CO_2}}{A} \right)_{\text{Escala Menor}} = \left(\frac{Q_{CO_2}}{A} \right)_{\text{Escala Maior}} \quad \text{Equação 4.2}$$

O experimento com velocidade constante foi realizado com 181,96 ± 0,01 gramas de cravo-da-índia do lote I, durante 90 minutos, com uma vazão de CO₂ de 2,2 L/min medida em rotâmetro. Em vazão mássica este valor corresponde a 6,2 × 10⁻⁵ kg/s.

Na segunda tentativa de aumento de escala com o lote I de cravo-da-índia o experimento de SFE foi realizado mantendo o tempo de residência do CO₂ no leito de extração igual ao obtido no ensaio em escala menor. Isto foi possível ao manter constante a razão entre altura e diâmetro do leito de SFE, e ao aumentar a vazão de CO₂ na mesma proporção que a massa de matéria-prima. A vazão de CO₂ usada neste caso foi de 6,5 L/min

que, em massa, corresponde a $1,84 \times 10^{-4}$ kg/s. O tempo de residência pode ser calculado pela Equação 4.3.

$$t_{\text{res}} = \frac{V_E \varepsilon \rho}{Q_{\text{CO}_2}} = \frac{\pi d_B^2 H_B \varepsilon \rho}{4 Q_{\text{CO}_2}} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

V_E = volume do leito de SFE;

ε = porosidade do leito;

ρ = densidade do CO_2 ;

Q_{CO_2} = vazão mássica de CO_2 ;

d_B = diâmetro do leito;

H_B = a altura do leito.

O valor da porosidade do leito de SFE foi calculado com base nas densidades do leito (ρ_L) e da matéria-prima (ρ_s), conforme a Equação 4.4.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_s} \quad \text{Equação 4.4}$$

No experimento de aumento de escala com o lote II de cravo-da-índia foi novamente mantido constante o tempo de residência do CO_2 no leito, seguindo os mesmos passos usados para o lote I. Neste caso, usou-se uma massa de $42,26 \pm 0,01$ gramas de matéria-prima, e uma vazão volumétrica de 3,2 L/min, que corresponde em vazão mássica a $9,1 \times 10^{-5}$ kg/s.

4.5.2. Pimenta-Longa

4.5.2.1. Determinação do Rendimento Global (X_0)

As folhas de pimenta-longa secas e moídas conforme descrito na seção 4.2.2 foram submetidas ao processo de SFE, para se determinar as condições de pressão e temperatura nas quais o maior rendimento em extrato é obtido. Foram feitos dois planejamentos experimentais com dois fatores (pressão e temperatura) e dois níveis. Os níveis de pressão foram 100 e 300 bar, e os de temperatura, 30 e 40 °C. Um dos planejamentos incluiu um ponto central. Para cada experimento foram feitas duas repetições.

O sistema de SFE e a coluna usada foram os mesmos da determinação do rendimento global para a SFE de óleo de cravo-da-índia, ilustrados na Figura 4.3 e Figura 4.4. A massa de matéria-prima usada nos ensaios variou em torno de 3,30 gramas. As folhas moídas de pimenta-longa foram compactadas no interior da coluna de aço inox, com camadas de lã de vidro nas extremidades, e a coluna foi fechada.

O procedimento de extração se deu na mesma seqüência descrita na seção 4.5.1.1 para a SFE de óleo de cravo-da-índia, usando uma vazão de CO₂ em torno de 5 L/min. Foram realizadas extrações com duração de 60 e 120 minutos, para verificar se o período de 60 minutos é suficiente para se obter todo o material extraível.

O extrato foi coletado em um frasco de vidro durante a SFE. Após a extração, a linha entre a coluna e a válvula micrométrica foi lavada com etanol para se obter o extrato nela retido. O etanol foi evaporado a vácuo em rota-evaporador (Laborota, modelo 4001, Viertrieb, Alemanha) a 40 °C e 0,150 bar. As frações de extratos obtidas na SFE e na

lavagem com etanol foram pesadas em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha), e o rendimento global (X_0) foi calculado.

A condição que proporcionou o maior rendimento global foi determinada através de análise estatística dos resultados, usando o método ANOVA, com o auxílio do software STATISTICA 5.0.

4.5.2.2. Experimentos Cinéticos

Os experimentos cinéticos de SFE de pimenta-longa foram feitos nas condições de pressão e temperatura que proporcionaram os maiores rendimentos globais em extrato. Estas condições foram 300 bar e 40 °C. Os ensaios foram realizados na mesma unidade de SFE usada na determinação do rendimento global (Applied Separations, Spe-ed SFE, Allentown, EUA).

Foram realizados experimentos em escala menor e experimentos de aumento de escala, a exemplo do que foi feito na SFE de cravo-da-índia.

Experimentos em escala menor. Os ensaios de SFE de pimenta-longa em escala menor foram realizados usando uma coluna de 5 mL (Thar Designs, CL1165, Pittsburgh, EUA). O processo de extração teve uma duração de 120 minutos, e o extrato foi coletado em frascos de vidro e pesado a cada 10 minutos, para a obtenção da curva de extração. A vazão de CO₂ usada foi de $0,44 \pm 0,01$ L/min medida em totalizador em condições ambientes. Isto representa uma vazão mássica de $(1,25 \pm 0,02) \times 10^{-5}$ kg/s de solvente. A massa de matéria-prima usada foi de $3,28 \pm 0,01$ gramas de folhas de pimenta-longa.

Experimentos de aumento de escala. Para se fazer o aumento de escala da SFE de pimenta-longa o critério usado foi a manutenção do tempo de residência do solvente no

leito de extração. A necessidade da obediência deste critério implicou na conservação da geometria do leito, através da manutenção da razão entre altura e diâmetro; e na preservação da relação entre massa de matéria-prima e vazão de solvente usada. Desta forma, como mostra a Equação 4.3 na página 46, o tempo de residência se mantém constante.

A coluna usada nestes ensaios (Thar Designs, CL1373, Pittsburgh, PA, EUA) tinha capacidade para 300 mL. A massa de pimenta-longa usada foi de $66,42 \pm 0,02$ gramas, que não preencheu o volume total da coluna. O espaço remanescente foi completado com esferas de vidro. Para respeitar o critério de aumento de escala, foi usada uma vazão de $9,0 \pm 0,5$ L/min de CO₂, medida em rotâmetro, o que corresponde a $(2,55 \pm 0,15) \times 10^{-4}$ kg/s. Os ensaios tiveram duração de até 220 minutos, sendo o extrato coletado em intervalos de 10 a 30 minutos. A válvula micrométrica foi aquecida a 150 °C para evitar a formação de gelo devida ao efeito Joule-Thompson.

4.5.3. Vetiver

4.5.3.1. Determinação do Rendimento Global

A partir da matéria-prima seca e moída, conforme descrito na seção 4.2.3, um planejamento experimental com dois fatores e dois níveis foi feito para se determinar as condições de pressão e temperatura nas quais o maior rendimento da SFE é atingido. Foram feitos experimentos de SFE nas pressões de 80 e 200 bar, e temperaturas de 30 e 40 °C. Os experimentos de determinação de X₀ tiveram a duração de 120 minutos, tempo tido como suficiente para extrair todo o material solúvel no CO₂ nas condições usadas. A vazão mássica de CO₂ foi de $6,9 \times 10^{-5}$ kg/s, e aproximadamente 30 gramas de matéria-prima

foram usadas em cada ensaio. A unidade de SFE usada foi construída na Universidade Técnica de Hamburg-Harburg (TUHH, Hamburg, Alemanha) (Zetzi et al, 2003), e está apresentada na foto do Equipamento 2, na página 142. Foi usada uma coluna de aço inox com volume de 100 mL, diâmetro interno de 2,0 cm e comprimento de 31,8 cm. O procedimento de extração se deu na seguinte sequência, com as válvulas numeradas conforme a Figura 4.5:

- Os reservatórios de CO₂ e de N₂ foram abertos com todas as demais válvulas inicialmente fechadas, exceto a reguladora de pressão (válvula 5), que de início estava completamente aberta, mantendo a linha com a pressão do cilindro de CO₂ (aproximadamente 60 bar);
- A válvula 4 foi aberta, permitindo a entrada do nitrogênio na bomba. Em seguida, a válvula 5 foi gradativamente fechada, até a pressão na linha atingir o valor desejado. O CO₂ foi resfriado com etilenoglicol a -5 °C para atingir o estado líquido ao passar pela bomba, evitando cavitação. A pressão foi medida em manômetro, e corresponde à pressão da linha até a válvula 6, ou seja, antes da coluna de extração;
- A válvula 6 foi aberta, permitindo a pressurização do leito de SFE. Alguns minutos foram necessários até a coluna atingir a pressão desejada. Com a pressão atingida e a válvula de saída 8 fechada, o contato entre matéria-prima e solvente foi feito durante um período estático de 5 minutos;
- Após o período estático a válvula 8 foi aberta, e a válvula micrométrica 9 foi aberta gradativamente, dando início à extração propriamente dita. A redução da pressão resultou na separação entre extrato e solvente. O extrato foi coletado em frasco de vidro refrigerado

em banho de etilenoglicol. O CO₂ passou por um rotâmetro no qual foi medida a sua vazão, e em seguida foi liberado ao ambiente.

Após a extração, a linha entre a coluna e a saída foi lavada com etanol, para remover o extrato retido. As massas de extrato obtidas na extração e na lavagem foram somadas para se determinar o rendimento global.

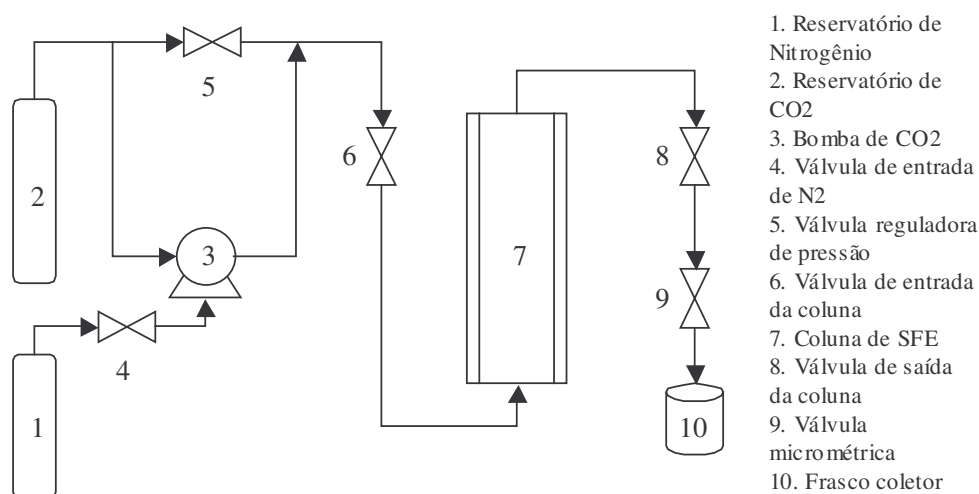


Figura 4.5. Esquema da Unidade de SFE (TUHH, Hamburg, Alemanha)

A condição que proporcionou o maior rendimento global foi determinada através de análise estatística dos resultados, usando o método ANOVA, com o auxílio do software STATISTICA 5.0.

4.5.3.2. Experimentos Cinéticos

Os ensaios cinéticos de SFE de vetiver foram feitos na mesma unidade usada para o cravo-da-índia e a pimenta-longa. Logo, as colunas de 5 mL (Thar Designs, CL1165, Pittsburgh, PA, EUA) e de 300 mL (Thar Designs, CL1373, Pittsburgh, PA, EUA) foram utilizadas para os experimentos em escala menor e de aumento de escala, respectivamente.

Os experimentos cinéticos foram realizados com partículas de matéria-prima retidas no fundo do sistema de peneiras usado na separação por tamanho. Logo, o diâmetro médio das partículas foi menor que $1,8 \times 10^{-4}$ m, que é o tamanho da abertura da última peneira. Esperava-se, com um menor tamanho de partícula, obter a maior taxa de extração possível na SFE.

Experimentos em escala menor. Na coluna de 5 mL foram acondicionados $3,54 \pm 0,01$ gramas de vetiver, formando um leito com diâmetro de 0,020 m e altura de 0,029 m. A vazão de CO₂ aplicada foi de $0,50 \pm 0,01$ L/min, medida em totalizador em condições ambientes, o que resulta em uma vazão mássica de $(1,42 \pm 0,03) \times 10^{-5}$ kg/s. O extrato foi coletado em frascos de vidro em intervalos de 10 a 20 minutos, possibilitando a construção das curvas de extração. Os ensaios tiveram duração de 140 minutos.

Experimentos de aumento de escala. Os critérios de aumento de escala usados na SFE de vetiver foram a manutenção da velocidade ou do tempo de residência do solvente no leito. Foi feito também um ensaio mantendo os dois parâmetros iguais aos do experimento em escala menor. Todos os experimentos de aumento de escala tiveram 140 minutos de duração.

Para a manutenção da velocidade do CO₂ no leito foi aplicada uma vazão de solvente que proporcionasse a conservação da razão entre vazão e área obtida na escala menor, conforme ilustra a Equação 4.2, na página 45. Desta forma, a vazão de CO₂ usada foi de $3,7 \pm 0,5$ L/min, o que resulta em $(1,05 \pm 0,14) \times 10^{-5}$ kg/s.

A conservação do tempo de residência foi feita através da manutenção das razões entre altura e diâmetro do leito de SFE, e entre massa de matéria-prima e vazão de solvente.

Neste caso, foram usadas $72,0 \pm 0,3$ gramas de vetiver, e uma vazão de CO_2 de $10,0 \pm 0,5$ L/min, que resulta em $(2,83 \pm 0,14) \times 10^{-4}$ kg/s. Assim, o tempo de residência foi mantido igual ao do ensaio em escala menor, como mostra a Equação 4.3 na página 46.

Para se manter constantes, ao mesmo tempo, a velocidade e o tempo de residência do CO_2 no leito de SFE, a vazão foi aumentada de forma proporcional à área da seção transversal da coluna, e a massa de matéria-prima foi aumentada proporcionalmente à vazão. O fator de ampliação de escala foi de 20 vezes. Como resultado, a altura do leito se manteve igual à do experimento em escala menor.

4.6. Modelagem Matemática das Curvas de SFE

Os modelos matemáticos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003) foram aplicados aos dados experimentais de SFE de cravo-da-índia, pimenta-longa e vetiver. O ajuste dos modelos de Sovová (1994) e Goto et al (1993) foi feito com auxílio do software Tecanalysis, desenvolvido no LASEFI-DEA/FEA-UNICAMP, que aplica a sub-rotina RNLIN (regressões não-lineares) da IMSL. O ajuste do modelo de Martínez et al (2003) foi feito com o software Microcal Origin 5.0. Os erros de cada ajuste foram calculados pelo desvio entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos.

Cada modelo, para a sua aplicação a curvas experimentais, exige uma série de parâmetros de processo que devem ser obtidos experimentalmente ou estimados. Estes parâmetros são dados de entrada no software Tecanalysis e no Microcal Origin 5.0, juntamente aos pontos experimentais.

Os parâmetros necessários para a modelagem são, no modelo de Sovová (1994): porosidade do leito (ϵ), rendimento global (X_0), densidade do sólido (ρ_s), densidade do solvente (ρ), vazão de solvente (Q_{CO_2}), altura (H_B) e diâmetro (d_B) do leito de SFE, massa de matéria-prima (F), taxa de extração no período de taxa de extração constante (M_{CER}) e solubilidade do extrato no solvente (Y^*), nas condições de processo. Para o modelo de Goto et al (1993), os parâmetros necessários são: porosidade do leito, rendimento global, densidade do sólido, densidade do solvente, vazão de solvente, altura e diâmetro do leito de SFE e porosidade da partícula (ϵ_p). E para o modelo de Martínez et al (2003), considerando o extrato como um único pseudocomposto, são necessários os seguintes parâmetros: rendimento global e massa de matéria-prima usada. Os parâmetros usados na modelagem estão listados na Tabela 5.1 para o cravo-da-índia e na Tabela 5.6 para o vetiver, nas páginas 66 e 95, respectivamente.

A densidade do CO_2 para cada condição de pressão e temperatura foi obtida através de tabelas de propriedades termofísicas de substâncias puras (Angus et al, 1976). Todos os demais parâmetros foram medidos experimentalmente ou calculados diretamente a partir de dados experimentais medidos. M_{CER} foi calculado pela inclinação da curva de extração na etapa de taxa de SFE constante, e Y_{CER} é a razão entre M_{CER} e vazão mássica de CO_2 .

4.7. Análise Química dos Extratos

Os extratos obtidos a partir do cravo-da-índia, pimenta-longa e vetiver foram analisados quanto à natureza e composição química. A técnica de cromatografia gasosa foi empregada na análise de todos os extratos, enquanto outras técnicas como cromatografia em camada delgada e espectrometria de massa foram aplicadas em casos específicos.

4.7.1. Cravo-da-Índia

O óleo de cravo-da-índia obtido por SFE foi analisado por cromatografia gasosa (CG) com detector por ionização em chama (DIC). O cromatógrafo CG-DIC (Shimadzu, modelo GC 17A, Kyoto, Japão) operou com uma coluna capilar DB-5 (J&W Scientific, 30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m, Folsom, CA, EUA), usando hélio (White Martins, 99,9%, Campinas, SP) como gás de arraste a uma vazão de 1,7 mL/min e razão de split de 1:30. A temperatura foi mantida a 50 °C por 5 minutos, e elevada a 280 °C a 5 °C/min. As temperaturas do injetor e detector foram de 240 e 280 °C, respectivamente. A solução injetada foi de 5,8 mg de óleo de cravo-da-índia diluído em 1 mL de acetato de etila (PA, ACS LabSynth, lote 55813, Diadema, SP).

Os compostos detectados foram quantificados de acordo com a área de cada pico do cromatograma.

4.7.2. Pimenta-Longa

Os extratos obtidos das folhas de pimenta-longa pelos diversos métodos empregados foram analisados qualitativamente, por cromatografia em camada delgada, e quantitativamente por cromatografia gasosa ligada a espectrometria de massa.

4.7.2.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Os extratos obtidos por hidrodestilação, Soxhlet e SFE a 300 bar e 40 °C foram fracionados por CCD, usando uma placa de sílica (60-PF254, Merck 20 $\times$ 20 cm, 0,25 mm de espessura, lote 940378601, Alemanha). A fase móvel foi uma mistura de hexano (Merck, PA, lote HX0290-44, Alemanha) e acetato de etila (Merck, PA, lote K225488323,

Rio de Janeiro, RJ) (8:2), e a revelação foi feita com iodo (LabSynth, PA, lote 57738, São Paulo, SP). Cada amostra de extrato foi analisada em soluções de 5 mg/mL e 15 mg/mL de acetato de etila (Merck, PA, lote K225488323, Rio de Janeiro, RJ).

4.7.2.2. Cromatografia Gasosa Ligada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A composição química dos extratos foi analisada em um equipamento de CG-EM (Shimadzu, modelo QP-5000, Kyoto, Japão) equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, J&W Scientific, Folsom, EUA), operando por impacto de elétrons (70 eV). O gás de arraste foi hélio (White Martins, 99.9%, Campinas, SP) com vazão de 1,7 mL/min. Cinco miligramas de cada amostra de extrato foram diluídos em 1 mL de acetato de etila (PA, LabSynth, lote 55893, São Paulo, SP). O volume injetado foi de 1 µL, com razão de split de 1:30. A temperatura da coluna variou de 60 a 240 °C com aquecimento de 3 °C/min. As temperaturas do injetor e detector foram de 240 °C e 230 °C, respectivamente. A identificação dos compostos presentes nos extratos foi feita com base nos índices de retenção obtidos, que foram comparados a dados da literatura (Adams, 2001).

4.7.3. Vetiver

A avaliação química dos extratos obtidos das raízes de vetiver foi feita em duas etapas: identificação dos compostos presentes por CG-EM, e quantificação, por CG-DIC. Além dos extratos obtidos através dos métodos descritos nas seções 4.3.2, 4.4.2 e 4.5.3, foram analisadas amostras de óleo de vetiver comercial de diversas origens.

Foi realizado também um processo de hidrodestilação a partir do extrato obtido por SFE, visando determinar a fração de componentes voláteis presentes no extrato.

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Química Biomolecular (LCBM) da Escola Nacional Superior de Química de Montpellier (ENSCM), sob a supervisão da Dra. Chantal Menut.

4.7.3.1. Cromatografia Gasosa Ligada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A análise dos extratos e óleos de vetiver por CG-EM foi realizada em dois equipamentos distintos, um deles operando com coluna polar e o outro com coluna apolar, para verificar em qual deles a melhor separação entre os picos é obtida, e assim facilitar a identificação. Os equipamentos usados foram os seguintes:

- Um cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 6890, Palo Alto, EUA) equipado com uma coluna de sílica fundida DB-Wax (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e em interface com um detector seletivo de massas (Agilent, modelo 5973 Network, Palo Alto, EUA); a programação de temperatura foi de 40 a 220 °C (3 °C/min); o gás de arraste foi hélio (1,1 mL/min); injeção de 1 µL (de amostra diluída em 1 mL de éter etílico); impacto eletrônico de 70 eV; multiplicador de elétrons a 1400 eV; faixa de massas [35 a 300 u.m.a.]; taxa de 2,96 scan/s.
- Um cromatógrafo a gás (Hewlett-Packard, GC 5890A, Wilmington, EUA) equipado com uma coluna de sílica fundida HP1 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) (Hewlett-Packard, cross-linked metil siloxano, Wilmington, EUA) e em interface com um detector de quadrupolo (Agilent, modelo 5970, Palo Alto, EUA); a programação de temperatura da

coluna foi de 70 a 200 °C (10 °C/min); temperatura do injetor, 220 °C; o gás de arraste foi hélio (0,6 mL/min); impacto eletrônico de 70 eV.

Os índices de retenção dos compostos foram determinados com relação aos tempos de retenção de uma série de n-alcanos. A identificação dos compostos foi feita com base na comparação dos índices de retenção e dos espectros de massa obtidos com dados disponíveis na literatura, no banco de dados NBS75K (McLafferty e Stauffer, 1989) e na biblioteca de espectros de massa do Laboratório de Química Biomolecular (LCBM, ENSCM, Montpellier, França).

4.7.3.2. Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chamas (CG-DIC)

Os extratos de vetiver obtidos por hidrodestilação, extração por solvente orgânico e SFE foram analisados por CG. Também foram avaliadas as composições químicas de óleos comerciais de vetiver, das variedades Haiti, Java, Bourbon e Brasil. O óleo de vetiver brasileiro foi adquirido do mesmo produtor das raízes de vetiver usadas nos procedimentos de extração.

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo Varian (modelo CP-3380, Palo Alto, EUA) equipado com detector de ionização em chama. Foram testadas duas colunas capilares de sílica diferentes: CP Sil 5 CB low bleed/MS (100% dimetil polisiloxano, Chrompack/Varian, Palo Alto, EUA) (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e Supelcowax 10 (poli etileno glicol, Supelco Inc., Bellefonte, EUA) (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm); o gás de arraste foi nitrogênio (0,8 mL/min); injeção de 1,0 µL de amostra dissolvida em 1 mL de éter etílico; razão de split de 1:50; temperatura do injetor, 220 °C;

temperatura do detector, 250 °C; a programação de temperatura foi de 50 a 200 °C (5 °C/min). As composições percentuais das amostras foram obtidas por integração eletrônica das áreas dos picos, sem levar em conta fatores relativos de resposta.

Os índices de retenção dos picos detectados foram calculados com a com base nos tempos de retenção observados para uma solução de n-alcenos injetada nas duas colunas, nas mesmas condições das amostras de vetiver.

$$IR_i = 100 \left(\frac{tr_i - tr_n}{tr_{n+1} - tr_n} + n \right) \quad \text{Equação 4.5}$$

Onde:

IR_i = Índice de retenção do composto i;

tr_i = Tempo de retenção do composto i;

tr_n = tempo de retenção do alcano imediatamente anterior a tr_i ;

tr_{n+1} = tempo de retenção do alcano imediatamente posterior a tr_i ;

n = número de carbonos do alcano imediatamente anterior ao composto i.

4.7.3.3. Hidrodestilação do Extrato Obtido por SFE

O extrato usado na hidrodestilação foi aquele obtido a 200 bar e 40 °C, a partir de raízes de vetiver com diâmetro médio de partícula de $8,6 \times 10^{-4}$ m. Alíquotas de aproximadamente 3 g de extrato foram colocadas em um balão de destilação de 2 litros, com 1 litro de água destilada. No setor de recuperação do óleo foram adicionados 2 mL de hexano, para dissolver o óleo e facilitar a sua separação da água condensada. A foto do Equipamento 1, na página 141, ilustra o sistema de hidrodestilação, que foi idêntico ao usado para a hidrodestilação a partir das raízes de vetiver. O experimento foi realizado em duplicata.

O processo de hidrodestilação durou ao todo 12 horas. Após este período o hexano foi removido por evaporação a vácuo, e o óleo de vetiver hidrodestilado foi pesado em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha), para o cálculo do rendimento em óleo volátil.

4.8. Valorização do Óleo de Vetiver de Origem Brasileira

O procedimento para a valorização química do óleo de vetiver consistiu no desenvolvimento de um método para melhorar as propriedades sensoriais dos extratos, visando a sua aplicabilidade na indústria de perfumes e cosméticos. Este procedimento foi dividido em duas etapas: primeiramente, a separação da fração ácida do extrato, que possui propriedades sensoriais pobres; em seguida, a transformação química do ácido principal identificado em khusimol, que pode ser um subproduto valioso da indústria de óleo de vetiver. Esta parte do trabalho foi realizada no Laboratório de Química Biomolecular (LCBM) da Escola Nacional Superior de Química de Montpellier (ENSCM), sob a supervisão do Dr. Alain Leydet.

4.8.1. Separação da Fração Ácida do Óleo de Vetiver

A fração ionizável do óleo de vetiver foi isolada através de extração com solução aquosa de NaOH e éter etílico. A separação foi feita a partir do óleo de vetiver comercial brasileiro, obtido por destilação por arraste a vapor, e do extrato obtido por SFE a 200 bar e 40 °C.

Quinze mililitros de uma solução de óleo de vetiver em éter etílico, a 0,2 g/mL, foram submetidos a extração com 40 mL de uma solução aquosa de NaOH 1M. A fase aquosa foi

acidificada com HCl 2M, até atingir um pH próximo a 5. Esta solução foi novamente submetida a extração, com 40 mL de éter etílico. Obtiveram-se assim duas soluções em éter: uma com a fração neutra do óleo de vetiver, e outra com a fração ácida. Ambas as soluções foram lavadas com água destilada, que foi removida com sulfato de sódio anidro. O éter etílico foi removido por evaporação sob vácuo a temperatura ambiente, para se obter as frações ácida e neutra do óleo, que foram pesadas em balança analítica (Sartorius Analytic, modelo A200S, Gottingen, Alemanha). A Figura 4.6 ilustra a seqüência experimental para a remoção dos ácidos do óleo de vetiver.

O procedimento foi repetido usando diclorometano (CH_2Cl_2) no lugar de éter etílico, visando a posterior avaliação sensorial dos extratos, já que traços de éter remanescentes no extrato podem afetar as propriedades olfativas das amostras, o que não ocorre no caso do CH_2Cl_2 .

A fração ácida do óleo de vetiver foi analisada por cromatografia em camada delgada (CCD), em placa de sílica. A fase móvel usada foi uma mistura de éter de petróleo e acetato de etila (8:2). As placas de CCD foram reveladas com azul de bromocresol, para verificação da presença de grupos carboxilados nos compostos presentes. A fração ácida também foi analisada por CG-DIC, nas condições descritas na seção 4.7.3.2.

O componente principal da fração ácida, ácido zizanóico, foi purificado no Laboratório de Química Biomolecular (LCBM, ENSCM, Montpellier, França) por cromatografia em coluna de sílica gel 60, usando uma mistura de éter de petróleo e acetato de etila como fase móvel. A rotação óptica específica foi medida a 25 °C em polarímetro (Martínez et al, 2004).

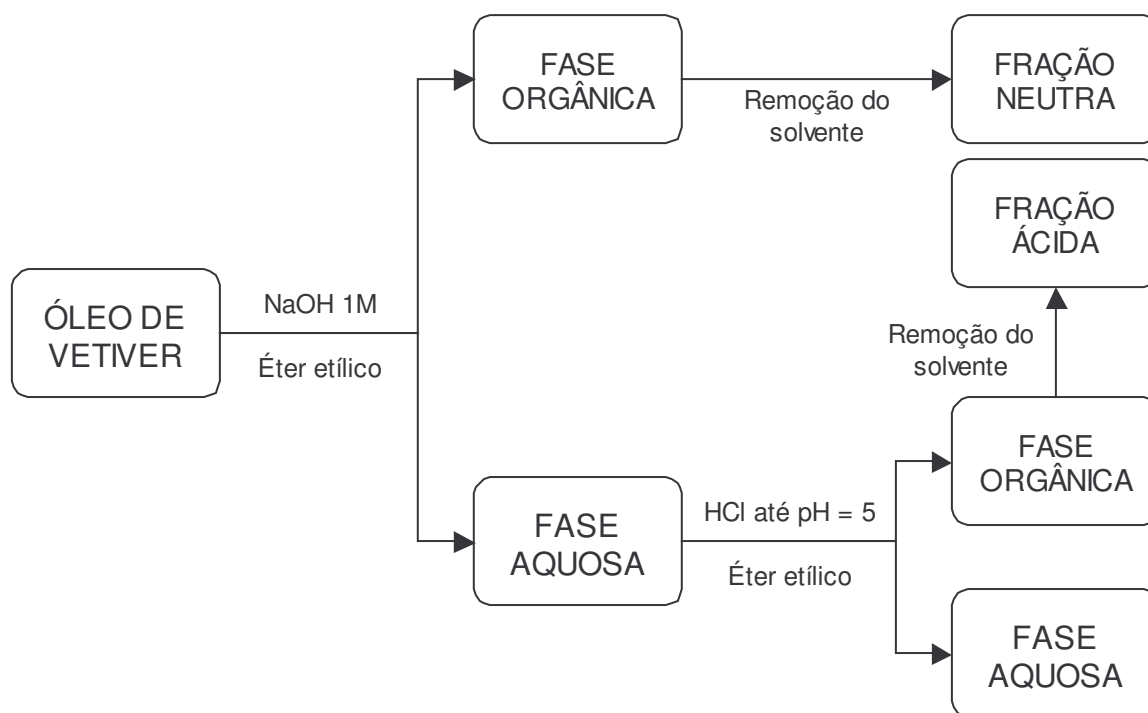


Figura 4.6. Fluxograma da Separação das Frações Ácida e Neutra do Óleo de Vetiver

4.8.2. Síntese de Khusimol a partir de Ácido Zizanóico

O ácido zizanóico obtido por extração em meio básico e purificação, conforme descrito na seção 4.8.1, foi transformado quimicamente em khusimol, um álcool sesquiterpênico com a mesma estrutura básica. Esta transformação foi feita em duas etapas: esterificação e redução.

4.8.2.1. Esterificação do Ácido Zizanóico

O ácido zizanóico foi submetido a uma esterificação usando diazometano (N_2CH_2) como reagente. O diazometano é um reagente instável em condições ambientes, tendo que

ser sintetizado imediatamente antes da reação. A síntese do diazometano foi feita a partir de N-metil-N-nitroso-p-toluenosulfonamida (Diazald, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha), conforme o método descrito por Leonard et al (1995).

O contato entre o diazometano e o ácido zizanóico foi feito imediatamente após a síntese deste reagente, dando início à reação que seguiu o mecanismo ilustrado na Figura 4.7. A reação ocorreu sob agitação e pouca presença de luz, usando éter etílico como meio reacional. Logo após o término da reação, o excesso de diazometano foi eliminado com a adição de uma solução de ácido acético em éter etílico. O ácido acético foi posteriormente neutralizado com solução saturada de bicarbonato de sódio, para evitar a sua detecção na CCD.

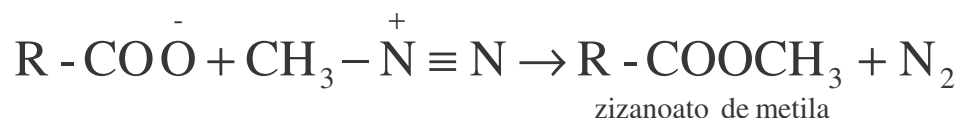
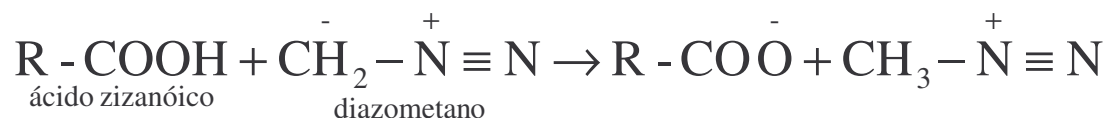


Figura 4.7. Mecanismo da Esterificação do Ácido Zizanóico

A reação foi avaliada por CCD, usando placa de sílica e uma mistura de éter de petróleo e acetato de etila (8:2) como fase móvel. A placa foi revelada com azul de bromocresol, para identificação de compostos com função carboxílica, ou com permanganato de potássio, para identificar compostos com ligações duplas.

O éster produzido pela reação do ácido zizanóico com diazometano foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel 60, usando uma solução de acetato de etila (8% v/v)

em éter de petróleo como fase móvel. O éster purificado foi analisado por CCD nas mesmas condições descritas nesta seção, e por CG-DIC e CG-EM, em condições idênticas às descritas nas seções 4.7.3.1 e 4.7.3.2.

4.8.2.2. Redução do Éster do Ácido Zizanóico

A síntese do khusimol foi concluída através da redução do éster produzido pela reação do ácido zizanóico com diazometano. A redução foi realizada a partir do produto purificado em coluna de sílica gel, conforme a seção anterior. A reação de redução foi feita usando LiAlH_4 , e éter etílico anidro como meio reacional, conforme a metodologia de Hanayama et al (1973).

O produto da reação foi avaliado por CCD usando placa de sílica e uma mistura de éter de petróleo e acetato de etila (8:2) como fase móvel. A placa foi revelada com permanganato de potássio para identificar compostos com ligações duplas. O produto foi analisado também por CG-EM e CG-DIC, com as condições descritas nas seções 4.7.3.1 e 4.7.3.2. A Figura 4.8 ilustra resumidamente os passos realizados para a transformação de ácido zizanóico e khusimol.

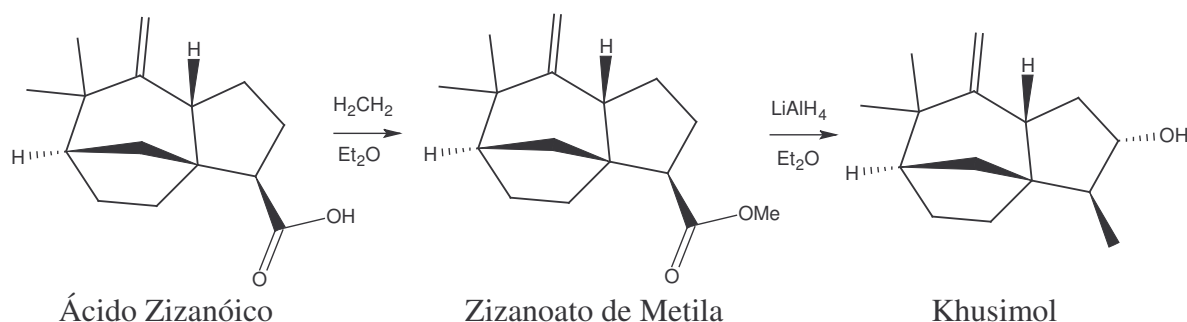


Figura 4.8. Síntese de Khusimol a partir de Ácido Zizanóico

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, desde a avaliação dos métodos e condições de extração a partir das matérias-primas estudadas, passando pelo estudo da cinética de SFE, dos métodos de aumento de escala, e terminando com a avaliação química, sensorial, e das possibilidades de valorização do óleo de vetiver. Ao longo desta seção, sempre que importante, procurou-se relacionar os métodos e condições de extração à qualidade dos extratos obtidos, pois este deve ser um critério para a avaliação da viabilidade técnica e econômica de um processo. Assim sendo, os resultados estão divididos por matéria-prima, para facilitar a análise ao longo da leitura.

5.1. Cravo-da-Índia

5.1.1. Avaliação do Rendimento Global

Os experimentos de determinação do rendimento global da SFE de óleo de cravo-da-índia revelaram uma diferença entre os dois lotes de matéria-prima usados. Nas mesmas condições de pressão e temperatura (100 bar e 35 °C) o lote I proporcionou um rendimento de 13,5%, enquanto no lote II o rendimento foi de 17,1%. Esta diferença confirma que a natureza da matéria-prima é determinante para o rendimento do processo. Os valores de rendimento global, expressos na forma de X_0 , foram usados na modelagem matemática da SFE.

5.1.2. Experimentos Cinéticos

Os parâmetros usados para a modelagem matemática da SFE de óleo de cravo-da-índia estão na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Parâmetros do Processo de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia

Parâmetro	Escala menor Lote I	Aumento de escala		
		v constante	t _{res} constante	t _{res} constante
		Lote I	Lote I	Lote II
ε (-)	$0,496 \pm 0,009$	$0,496 \pm 0,002$	$0,523 \pm 0,003$	$0,415 \pm 0,005$
ε_p (-)	0,54	0,54	0,54	0,54
X_0 (kg soluto/kg sólido)	$0,1353 \pm 0,0004$	$0,1353 \pm 0,0004$	$0,1353 \pm 0,0004$	$0,1710 \pm 0,0000$
ρ_s (kg/m ³)	1290	1290	1290	1290
ρ (kg/m ³)	629	629	629	629
$Q_{CO_2} \times 10^5$ (kg/s)	$0,91 \pm 0,03$	$6,22 \pm 0,03$	$18,42 \pm 0,03$	$9,10 \pm 0,03$
H_B (m)	$0,0195 \pm 0,0001$	$0,1200 \pm 0,0001$	$0,0570 \pm 0,0001$	$0,0240 \pm 0,0001$
d_B (m)	$0,0200 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$
F (kg)	$0,00398 \pm 0,00001$	$0,18196 \pm 0,00001$	$0,08174 \pm 0,00001$	$0,04226 \pm 0,00001$
$M_{CER} \times 10^6$ (kg extrato/s)	$0,3 \pm 0,0$	$4,2 \pm 0,0$	$5,9 \pm 0,0$	$4,5 \pm 0,0$
Y^* (kg extrato/kg CO ₂)	0,23	0,23	0,23	0,23
H_B/d_B (-)	$0,98 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,00$	$0,44 \pm 0,00$
F/Q_{CO_2} (kg sólido.s/kg CO ₂)	$437,4 \pm 14,8$	$2925,4 \pm 13,5$	$443,8 \pm 0,7$	$464,4 \pm 0,2$
t _{res} (s)	211 ± 18	1405 ± 26	225 ± 8	161 ± 13
v (m/s) $\times 10^5$	$4,58 \pm 0,55$	$4,24 \pm 0,11$	$12,5 \pm 0,2$	$6,13 \pm 0,3$
t _{CER} (s)	991	1766	1033	640
Y_{CER} (kg oil/kg CO ₂)	$0,0327 \pm 0,0011$	$0,0676 \pm 0,0003$	$0,0326 \pm 0,0000$	$0,0495 \pm 0,0002$

Na Tabela 5.1 o valor de ε_p foi estimado com base no valor obtido por Goto et al (1993) para a folha de menta. Os valores de ρ_s e Y^* foram obtidos por Rodrigues et al (2002).

Ao contrário do que ocorreu na SFE de pimenta-longa e de vetiver, como será analisado nas seções 5.2.2 e 5.3.2.2, no caso do cravo-da-índia não foram observados problemas de acúmulo de extrato na linha, de modo que praticamente todo o material extraído pôde ser recuperado durante o processo, possibilitando a pesagem do extrato obtido em função do tempo. A baixa viscosidade do extrato contribui para a sua obtenção durante a SFE. As curvas de extração experimentais e os ajustes feitos com os modelos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003) estão ilustradas da Figura 5.1 à Figura 5.4, com o rendimento em função do tempo de extração. As tabelas com os dados experimentais destas curvas se encontram no anexo II. O rendimento nos gráficos foi calculado pela razão entre a massa de extrato e o produto do rendimento global e a massa de matéria-prima, conforme a Equação 5.1.

$$\text{Rendimento} = \frac{m(t)}{X_0 m_t} \quad \text{Equação 5.1}$$

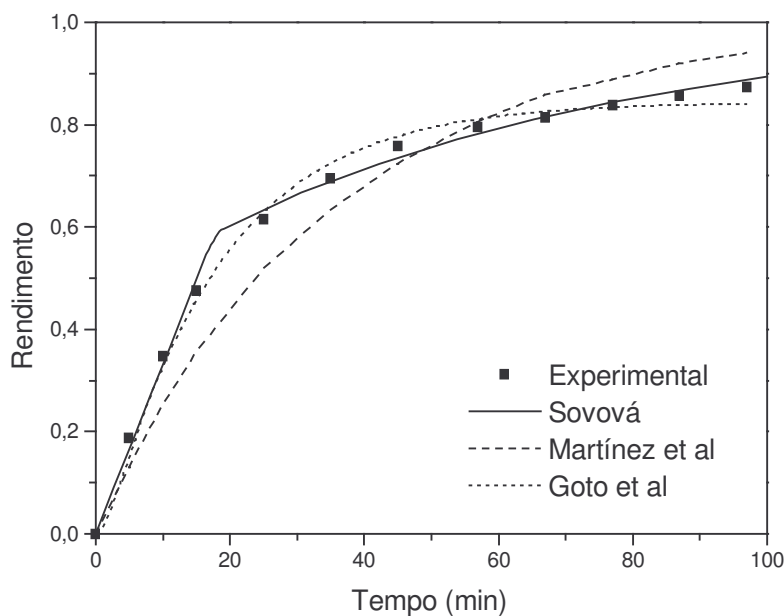


Figura 5.1. Curvas de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C em Coluna de 5 mL: $Q_{CO_2} = 9,1 \times 10^{-6}$ kg/s; $v = 4,58 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 211$ s; Lote I (Experimento 02)

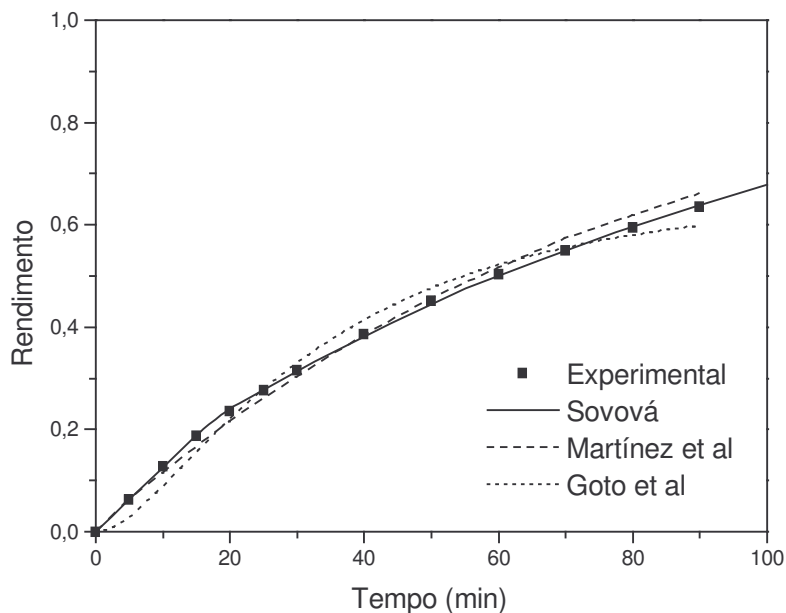


Figura 5.2. Curvas de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 6,22 \times 10^{-5}$ kg/s; $v = 4,24 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 1405$ s; Lote I (Experimento 03)

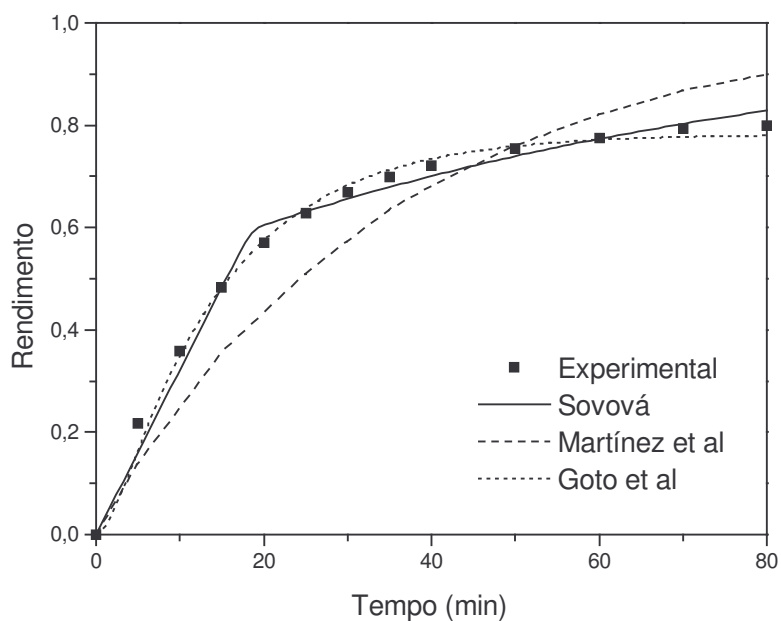


Figura 5.3. Curvas de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 1,842 \times 10^{-4}$ kg/s; $v = 1,25 \times 10^{-4}$ m/s; $t_{res} = 225$ s; Lote I (Experimento 08)

Os gráficos das curvas de SFE mostram que os modelos de Sovová (1994) e Goto et al (1993) se ajustaram muito bem aos dados experimentais, enquanto o modelo de Martínez et al (2003) apresentou um bom ajuste apenas no experimento 03, ilustrado na Figura 5.2. Os parâmetros ajustados nas modelagens se encontram na Tabela 5.2, na página 70, assim como o desvio calculado entre os valores ajustados e os dados experimentais.

A comparação entre o experimento em escala menor e os experimentos de aumento de escala pode ser feita através dos parâmetros ajustados pelos modelos, e pelas curvas de extração. Na Figura 5.4 pode-se comparar as curvas de SFE obtidas nestes três ensaios.

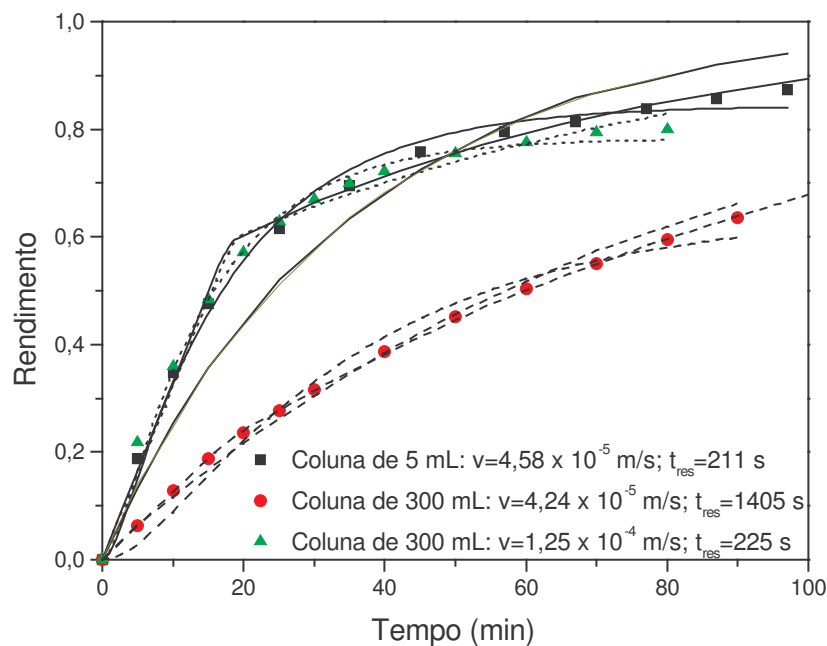


Figura 5.4. Curvas de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia a 100 bar e 35 °C: Comparação entre Experimento em Colunas de 5 mL e 300 mL; Lote I

Nas curvas da Figura 5.4 pode-se observar que a tentativa de aumento de escala mantendo o tempo de residência constante resultou em uma curva experimental de SFE muito semelhante à obtida no ensaio em escala menor. Por outro lado, a curva de SFE

obtida no ensaio com velocidade constante foi visivelmente diferente. Neste caso, a taxa de extração foi menor que na escala menor durante a etapa CER. Além disso, o rendimento atingido ao final do processo de SFE também foi menor, o que pode ser explicado pelo fato da massa de CO₂ usada ter sido insuficiente. As curvas obtidas pela modelagem matemática confirmam os resultados experimentais.

Tabela 5.2. Parâmetros Ajustados para a Modelagem da SFE de Óleo de Cravo-da-Índia com os Modelos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003)

Modelo	Parâmetro	Lote I			Lote II
		Exp 02	Exp 03	Exp 08	Exp 60
		Escala Menor	v constante	t _{res} constante	t _{res} constante
Sovová	k _{YA} (s ⁻¹)	8,5 × 10 ⁻⁴	2,8 × 10 ⁻⁴	7,3 × 10 ⁻⁴	1,82 × 10 ⁻³
	k _{XA} (s ⁻¹)	2,7 × 10 ⁻⁴	1,8 × 10 ⁻⁴	2,3 × 10 ⁻⁴	7,5 × 10 ⁻⁴
	Erro	0,0014	0,0823	0,0879	0,0108
Goto et al	Φ (-)	0,1668	1,1153	0,2597	0,1020
	K (-)	0,435	0,635	0,522	0,285
	Erro	0,0028	0,1780	0,0460	0,0226
Martínez et al	b (s ⁻¹)	0,0289	0,0120	0,0203	0,0461
	t _m (s)	-1089	-2589	-1145	-631
	Erro	0,0028	0,0072	0,0992	0,0009

De modo geral, os valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos concordam com o aspecto geral das curvas, isto é: para curvas de SFE semelhantes os parâmetros assumem valores próximos. Isto pode ser observado na Tabela 5.2 ao comparar os valores, nos experimentos 02 e 08 para os coeficientes de transferência de massa do modelo de Sovová (1994), para o parâmetro t_m do modelo de Martínez et al (2003), e com menor intensidade para os parâmetros do modelo de Goto et al (1993) e para b, no modelo de Martínez et al (2003).

A clareza do significado físico dos parâmetros ajustados pelo modelo de Sovová (1994) facilita a compreensão, através deste modelo, dos fenômenos que ocorrem nos processos de SFE analisados. As taxas de extração observadas nas curvas, que foram maiores nos experimentos 02 e 08 em relação ao experimento 03, se refletem nos valores calculados dos coeficientes de transferência de massa: maiores valores de k_{YA} e k_{XA} resultam em maiores taxas de SFE.

Os resultados obtidos para a SFE de óleo de cravo-da-índia indicam que o aumento de escala pode ser eficiente quando o tempo de residência do solvente no leito de extração é mantido constante da escala menor para a maior, uma vez que a cinética de extração pôde ser reproduzida em uma escala vinte vezes maior, como mostra a Figura 5.4. O procedimento para se manter constante o tempo de residência mostrou-se simples, bastando manter a razão entre massa de matéria-prima e vazão de CO_2 . A Tabela 5.1, na página 66, mostra como esta relação foi mantida e resultou na conservação do tempo de residência.

No ensaio em escala maior com velocidade constante a principal diferença entre as curvas aparece no período CER, onde a taxa de extração foi significativamente menor, como pode ser observado na Figura 5.4. Por outro lado, a Tabela 5.1 mostra que a concentração de óleo de cravo no solvente durante este período (Y_{CER}) foi maior que nos outros experimentos. Levando isto em conta, uma das razões para a baixa taxa de extração neste experimento parece ser a proporção entre massa de matéria-prima e solvente usado no processo. Esta proporção foi quase sete vezes maior que nos experimentos 02 e 08, o que indica que a quantidade de CO_2 usada pode ter sido insuficiente para extrair o óleo de cravo na mesma taxa obtida no experimento em escala menor.

Outra possível explicação para o efeito da vazão de CO_2 é o resultado da velocidade do solvente na resistência à transferência de massa na partícula: em processos de extração a partir de partículas sólidas, pode ocorrer a formação de uma camada ao redor da partícula, formada pela mistura de soluto e solvente. No limite interno da camada a concentração de soluto é igual à solubilidade (Y^*), e no limite externo, igual à concentração na fase fluida, como ilustrado na Figura 5.5. Esta camada possui uma espessura que varia com a velocidade do solvente no leito: quanto maior a velocidade, menor a espessura da camada, o que resulta na diminuição da resistência à transferência de massa. Nos casos aqui estudados as velocidades intersticiais usadas parecem ser altas o suficiente para esgotar esta camada, de forma que a única resistência difusiva ocorre na própria partícula.

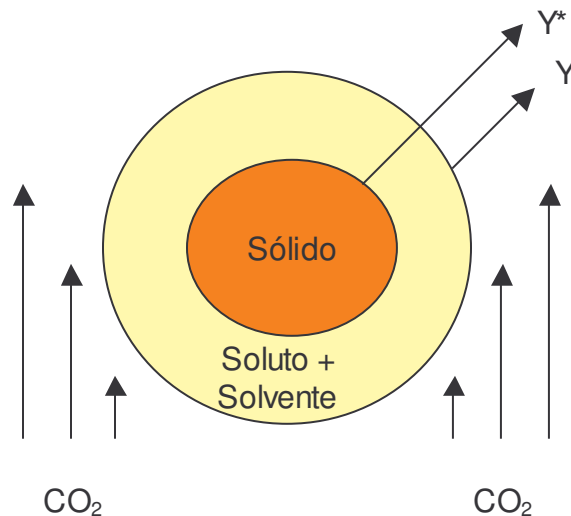


Figura 5.5. Camada de Solute e Solvente ao redor da Partícula Sólida no Processo de SFE

Uma terceira explicação para as diferenças observadas nas cinéticas de SFE de óleo de cravo poderia ser a preparação do leito de matéria-prima. Neste procedimento as partículas do sólido poderiam ter sido excessivamente compactadas. Isto resultaria na formação de caminhos preferenciais para o solvente ao longo do leito, de forma que parte do soluto a ser

extraído por convecção não entraria em contato com o CO_2 , ou precisaria ser extraída por difusão. Este fenômeno certamente levaria a menores taxas de extração e, conseqüentemente, a menores coeficientes de transferência de massa na fase fluida (k_{YA}), como foi notado no aumento de escala com velocidade constante. No entanto, uma vez que a compactação do leito de SFE foi feita de forma idêntica para todos os casos, este problema não deve ter afetado a cinética da extração. No caso da SFE de óleo de cravo a observação do leito após o processo pode responder esta questão, já que o leito sem óleo apresenta uma coloração mais clara que antes da SFE. Logo, se houvesse a formação de caminhos preferenciais, regiões de intensidades de cor diferentes teriam sido observadas no leito após a SFE. Os leitos foram analisados após todos os experimentos, e todos se mostraram homogêneos com uma coloração marrom clara, o que mostra que não houve formação de caminhos preferenciais.

A Figura 5.6 mostra os dados experimentais e as curvas ajustadas pelos modelos para a SFE de óleo de cravo usando a matéria-prima do lote II. Como se pode notar, os três modelos aplicados apresentaram excelentes ajustes aos dados experimentais.

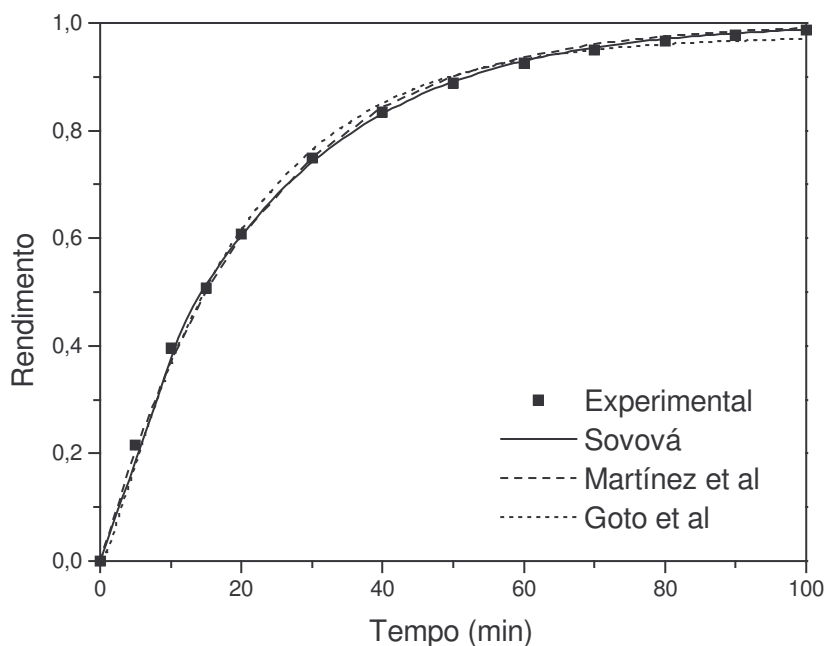


Figura 5.6. Curvas de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C, em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 9,00 \times 10^{-5}$ kg/s; $v = 6,13 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 161$ s; Lote II de Matéria-Prima

A comparação dos dados experimentais e modelados de SFE com lotes diferentes de cravo-da-índia mostram que a natureza da matéria-prima influencia na cinética de extração: a Figura 5.7 mostra que na SFE a partir do lote II a quantidade de extrato obtido no período de taxa decrescente de extração foi maior que para o lote I. Isto se reflete no valor ajustado para o coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_{XA}), que foi três vezes maior para o lote II, como mostra a Tabela 5.2. Pela forma observada na curva de SFE, a maior parte do extrato é obtido após o período CER (10,7 minutos), onde a difusão passa a ser um fenômeno importante na cinética de extração. Isto justifica o alto valor obtido para o coeficiente k_{XA} .

O valor de k_{YA} também foi significativamente maior, mostrando que a natureza da matéria-prima utilizada tem influência também na etapa CER, onde predomina a

transferência de massa por convecção. É importante notar que esta comparação é feita entre experimentos com tempos de residência de CO₂ no leito de SFE próximos. Com este critério, para ensaios com o mesmo lote, foi possível reproduzir curvas de SFE similares com um aumento de escala de 20 vezes.

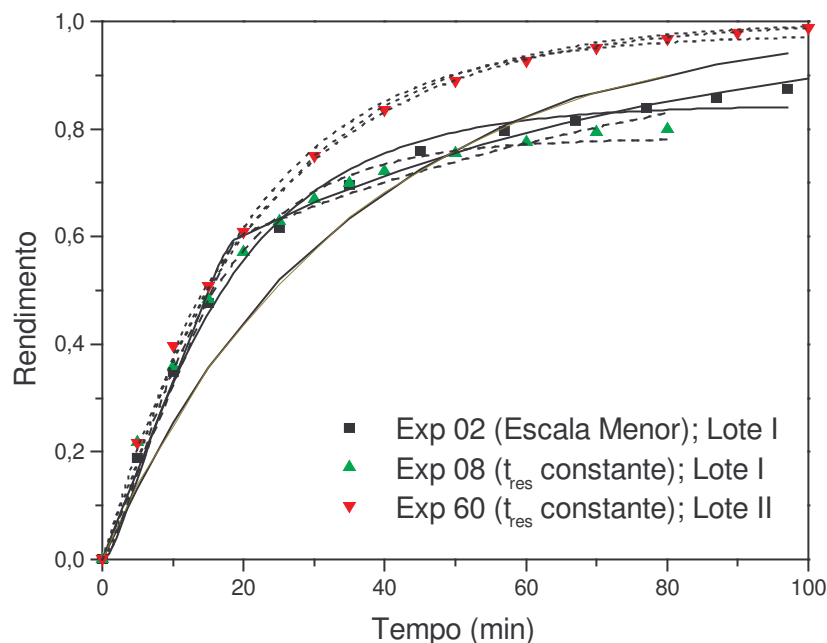


Figura 5.7. Curvas de SFE de Óleo de Cravo-da-Índia: Comparação entre Experimentos com Matérias-Primas de Lotes Diferentes

Estes resultados mostram que o estudo visando o aumento de escala deve ser feito sempre levando em conta as possíveis diferenças entre lotes de matéria-prima da mesma espécie, pois estas diferenças podem resultar em rendimentos globais e cinéticas de SFE distintas.

5.1.3. Análise Química dos Extratos

A análise do óleo de cravo-da-índia por CG revelou a presença de 4 compostos principais: eugenol (75,5%), β -cariofileno (12,1%), acetato de eugenila (11,0%) e α -

humuleno (1,4%). A Figura 5.8 mostra o cromatograma obtido. A composição relativamente simples do óleo de cravo, se comparada a outros extratos vegetais, mostra que este óleo pode ser tratado como um único pseudocomposto, para efeitos de estudo da cinética de SFE. Além disso, a ausência de compostos mais pesados explica a relativa facilidade no processo de SFE, no qual não houve problemas de acúmulo de extrato na linha, como ocorreu no caso da pimenta-longa e do vetiver.

A modelagem termodinâmica para predição das propriedades termofísicas e do equilíbrio de fases no sistema óleo de cravo + CO₂ pôde ser feita através de equações de estado e comparada a dados experimentais de equilíbrio obtidos com o material extraído neste trabalho, com base na composição química aqui determinada (Souza et al, 2004).

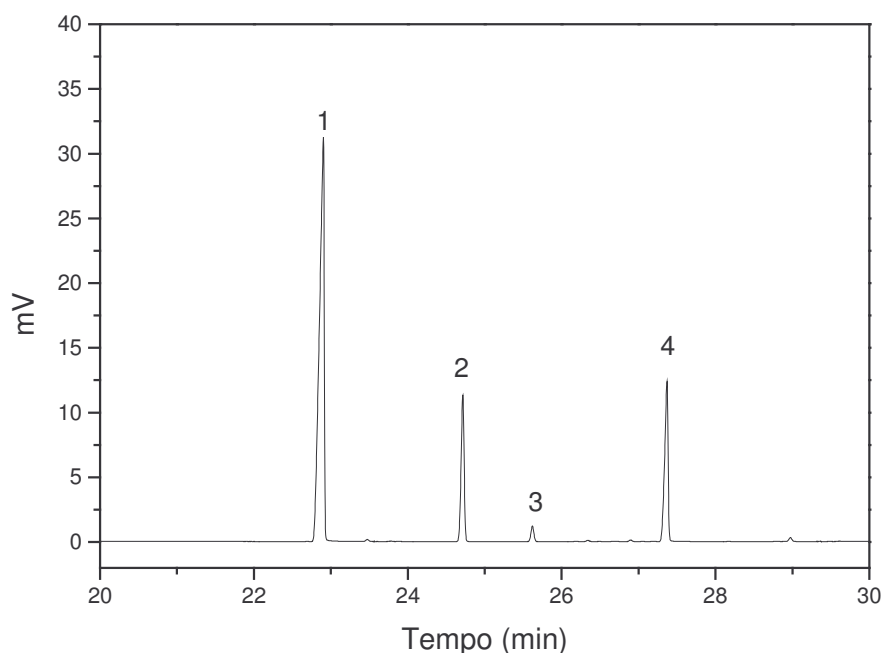


Figura 5.8. CG-DIC do Óleo de Cravo-da-Índia obtido por SFE a 100 bar e 35 °C: 1. Eugenol; 2. Acetato de Eugenila; 3. α -humuleno; 4. β -cariofileno. Condições Cromatográficas descritas na Seção 4.7.1

5.2. Pimenta-Longa

5.2.1. Avaliação do Rendimento Global

A Tabela 5.3 mostra os rendimentos obtidos pelos diversos métodos de extração aplicados às folhas de pimenta-longa, assim como o tempo que foi necessário para se atingir tais rendimentos.

Tabela 5.3. Rendimentos e Tempos de Extração de Folhas de Pimenta-Longa

Método	Tempo de extração (h)	Rendimento (%)
Hidrodestilação	2,00	~ 0,25
	8,00	~ 0,39
Soxhlet	1,25	~ 10
SFE (100 bar, 30 °C)	1,00	1,4 ± 0,3
	2,00	1,51 ± 0,08
SFE (100 bar, 40 °C)	1,00	1,7 ± 0,2
	2,00	1,5 ± 0,2
SFE (200 bar, 35 °C)	1,00	1,54 ± 0,05
SFE (300 bar, 30 °C)	1,00	1,44 ± 0,01
	2,00	1,8 ± 0,2
SFE (300 bar, 40 °C)	1,00	1,84 ± 0,02
	2,00	2,0 ± 0,3

O rendimento da extração pelo método Soxhlet foi significativamente maior que nos demais métodos. Já o processo de hidrodestilação proporcionou um rendimento muito baixo, e ainda assim em mais tempo que a SFE e a extração por Soxhlet.

O óleo de pimenta-longa obtido por hidrodestilação apresentou uma coloração amarela clara, enquanto o extrato do Soxhlet teve cor verde escura. A coloração dos extratos obtidos por SFE variou entre amarelo escuro e verde, sendo que as frações de cor verde, mais viscosas, foram obtidas principalmente nos experimentos a 300 bar, no final do processo ou na lavagem da linha com etanol.

A coloração e a viscosidade dos extratos obtidos pelos diferentes métodos podem explicar a diferença entre os rendimentos globais observados: os extratos obtidos por SFE e, principalmente, por Soxhlet, contêm substâncias de alta massa molecular. Logo, estes compostos são pouco voláteis e não foram obtidos por hidrodestilação. Ainda na hidrodestilação, pode-se notar que o rendimento obtido em 8 horas de processo foi significativamente maior que em 2 horas, indicando que 2 horas é um período insuficiente para um processo de hidrodestilação de pimenta-longa, ao contrário da SFE.

Nos experimentos de SFE foram observados comportamentos distintos na comparação entre os ensaios de uma hora e os de 2 horas, através da análise estatística dos resultados. Nos ensaios de uma hora a temperatura teve efeito significativo no rendimento global ($p = 0,020$), o que não ocorreu com a pressão ($p = 0,353$). No entanto, para os experimentos de 2 horas ocorreu o contrário: a pressão teve efeito significativo sobre o rendimento global ($p = 0,0371$), e a temperatura não ($p = 0,531$). Os gráficos de superfície de resposta da Figura 5.9 ilustram o comportamento do rendimento global em função de pressão e temperatura, para uma e 2 horas de processo. Com relação à pressão, esta diferença de comportamento pode ser explicada pelo tempo dos experimentos. O período de uma hora parece ter sido insuficiente para extrair da matéria-prima a maior parte dos compostos pesados, que são mais facilmente obtidos a altas pressões. Com 2 horas de processo, parte dos compostos

pesados pôde ser extraída, resultando no aumento do rendimento, como mostra a Tabela 5.3. É evidente, desta forma, que o período de uma hora foi insuficiente para se obter todo o material extraível das folhas de pimenta-longa a 300 bar. É importante destacar que em todos os experimentos de SFE grande parte do extrato só foi obtida após a extração, através da lavagem da linha com etanol.

Uma análise estatística dos resultados, desta vez considerando o tempo de extração como um fator a mais, mostrou que tanto pressão ($p = 0,0205$) quanto temperatura ($p = 0,0336$) têm influência significativa no rendimento, ao nível de 5% de significância. Com base no rendimento da extração, as condições escolhidas para os experimentos cinéticos de SFE de pimenta-longa foram pressão de 300 bar e temperatura de 40 °C.

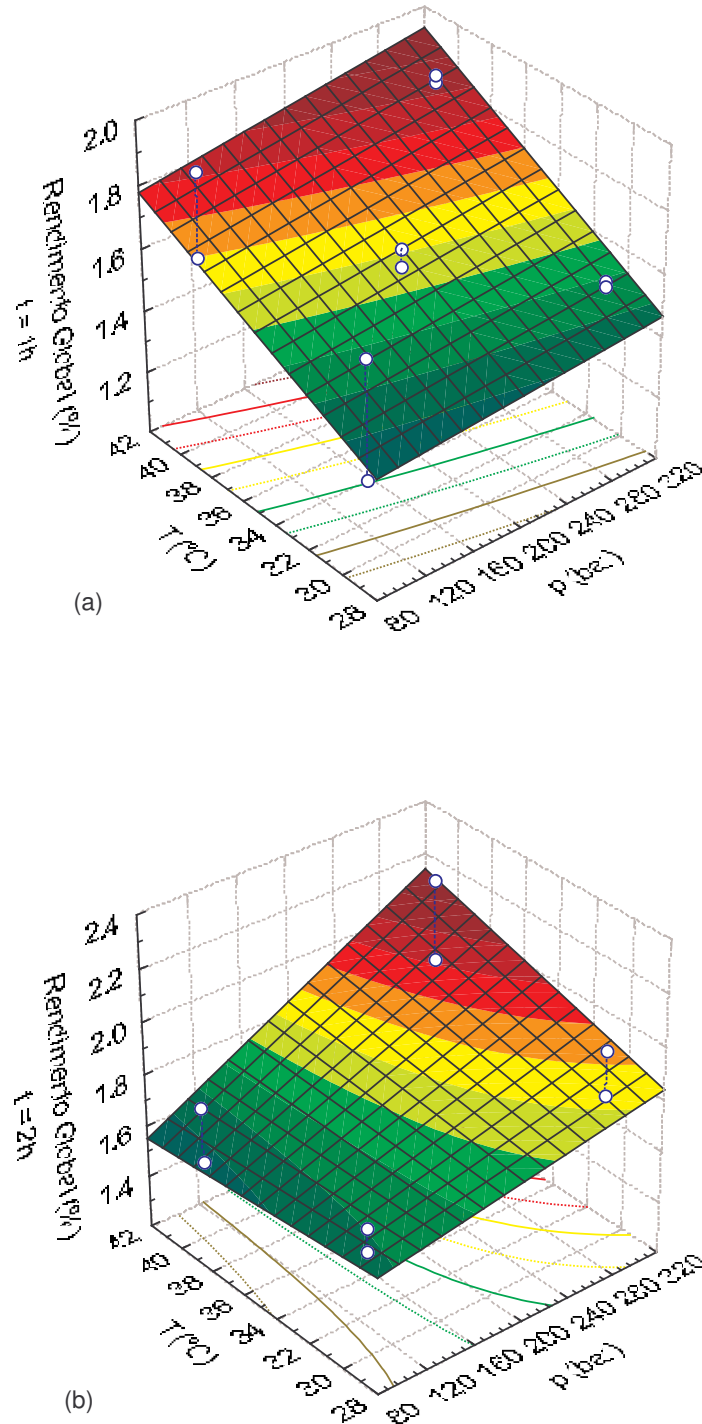


Figura 5.9. Gráficos de Superfície de Resposta para o Rendimento Global da SFE de Pimenta-Longa em função de Temperatura e Pressão: (a) $t = 1h$; (b) $t = 2h$

5.2.2. Experimentos Cinéticos

As curvas de extração obtidas para a pimenta-longa, representando o rendimento em função do tempo de extração, estão representadas na Figura 5.10, para os experimentos em escala menor. O rendimento da SFE está expresso em termos do total extraível, que foi determinado pelo valor de X_0 . As tabelas com os pontos experimentais se encontram no anexo II.

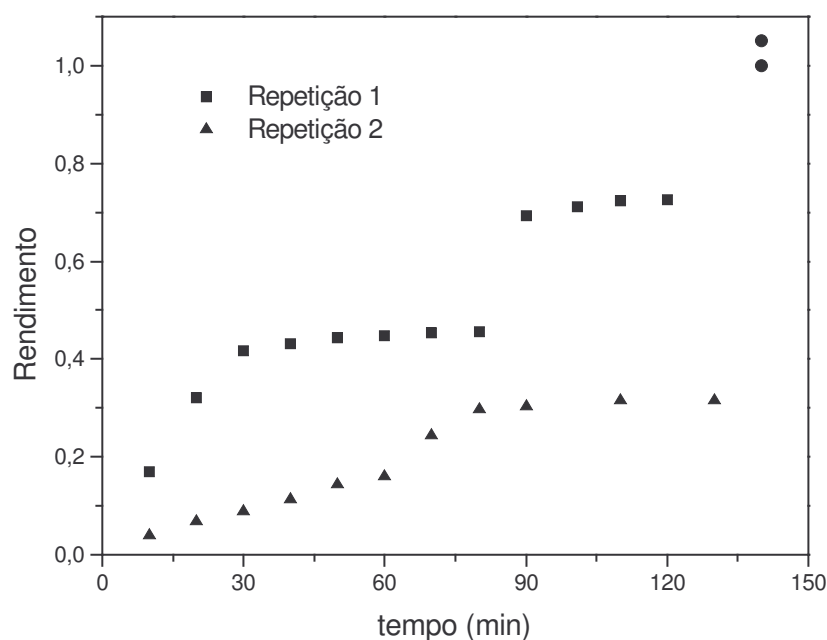


Figura 5.10. Curvas de SFE de Pimenta-Longa a 300 bar e 40 °C: $Q_{CO_2} = 1,25 \times 10^{-5}$ kg/s; Experimentos em Coluna de 5 mL

Das curvas ilustradas na Figura 5.10 pode-se observar, em primeiro lugar, que na vazão de CO_2 usada, não foi possível obter todo o material disponível na matéria-prima, nas condições de pressão e temperatura usadas. Isto é notável principalmente em um dos casos, no qual o rendimento atingiu apenas 30%. No entanto, uma fração significativa do extrato foi recuperada após o processo, através da lavagem da linha com etanol, como mostram a

Tabela Anexa II.7 e Tabela Anexa II.8, na página 146. O rendimento do processo, considerando o extrato obtido na lavagem da linha, atingiu o valor de X_0 . O material recuperado pela lavagem com etanol após a SFE deve ter sido efetivamente extraído durante o processo, mas não foi possível determinar a quantidade extraída ao longo do tempo, o que compromete a validade das curvas de extração obtidas.

O uso de uma vazão excessivamente baixa nestes experimentos foi adotado devido a uma limitação no equipamento de SFE: para poder fazer um aumento de escala de 20 vezes seria necessário aumentar a vazão de CO_2 nessa mesma razão. Logo, para não exceder a vazão máxima admitida pelo equipamento, foi necessário usar vazões muito baixas no experimento em escala menor.

O fenômeno de acúmulo de extrato na linha ocorre a partir do momento em que o extrato deixa de estar solubilizado no CO_2 . Isto é, a partir do instante em que o CO_2 não está mais nas condições de pressão e temperatura do processo. Estas condições podem ser dadas após a expansão do solvente na válvula micrométrica, onde a pressão é drasticamente reduzida, ou nas proximidades da válvula micrométrica, já que o resfriamento neste ponto causado pelo efeito Joule-Thompson pode resultar, por condução, no resfriamento na linha próxima à válvula, fazendo com que o solvente tenha sua temperatura modificada antes da expansão. Assim, é possível que parte do extrato se torne insolúvel no CO_2 mesmo antes da passagem pela válvula micrométrica. Para se evitar este problema e possibilitar a construção de curvas de SFE para casos como este, uma possível solução seria fazer várias extrações, com diferentes durações, e em todas elas fazer a lavagem da linha, medindo assim a real quantidade de extrato obtido em um determinado tempo.

Outro fenômeno notável nas curvas de SFE da Figura 5.10 é uma certa descontinuidade, que pode ser observada entre os minutos 80 e 90 na repetição 1, e com menos intensidade entre os minutos 60 e 80 na repetição 2. Na prática ocorreu uma extração em duas etapas: na primeira, o extrato obtido apresentou coloração amarela escura; na segunda, obteve-se um extrato de cor verde, e mais viscoso que o primeiro. Para explicar o ocorrido têm-se duas hipóteses:

- O extrato é obtido uniformemente ao longo do processo, e a separação entre as duas frações se dá na linha, a partir do instante em que se torna insolúvel no CO₂ devido às alterações na pressão e temperatura. A fração mais viscosa fica retida na linha por mais tempo, devido a dificuldades no transporte, sendo expelida de forma quase instantânea tempos depois;
- O extrato é obtido de forma diferenciada ao longo do processo, sendo que a fração amarela é extraída primeiro, e a fração verde mais viscosa depois. Se isto realmente ocorre, a explicação deve ser termodinâmica: nas condições operacionais aplicadas, haveria limitações de solubilidade do extrato no CO₂. Assim sendo, o processo se daria com o solvente saturado, o que geraria uma seletividade na solubilização dos compostos. Em outras palavras, haveria neste caso uma competição entre os compostos do extrato pelo solvente.

Nos experimentos de aumento de escala não foi observada nenhuma alteração na aparência dos extratos ao longo do processo. Porém, o uso de altas vazões pode ter proporcionado resultados inesperados como a obtenção de rendimentos maiores que os medidos e apresentados na seção 5.2.1, como mostra a Figura 5.11.

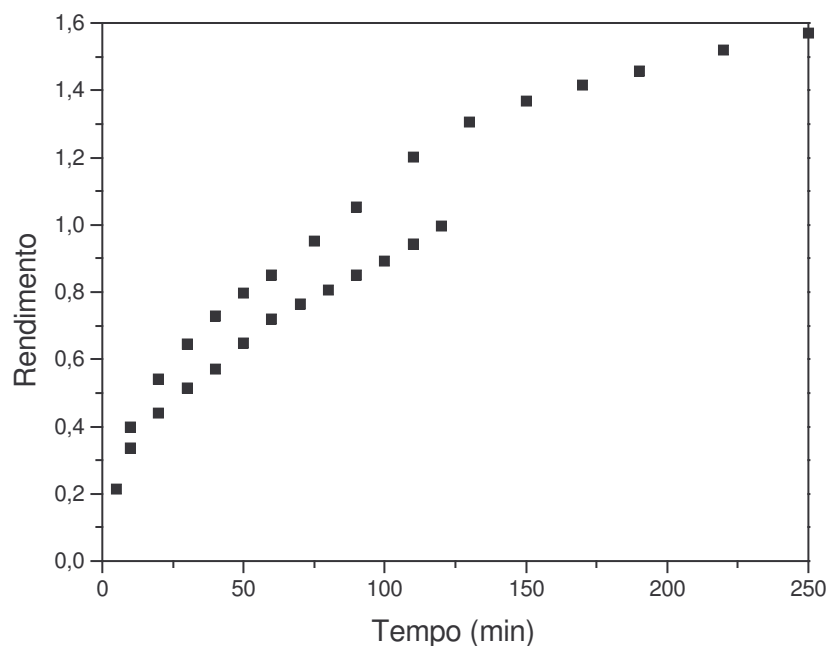


Figura 5.11. Curvas de SFE de Pimenta-Longa a 300 bar e 40 °C: $Q_{CO_2} = 2,55 \times 10^{-4}$ kg/s; Experimentos Repetidos em Coluna de 300 mL

As duas curvas da Figura 5.11 são de experimentos realizados exatamente nas mesmas condições, sendo portanto repetições. Como podemos observar, os rendimentos obtidos nos experimentos de aumento de escala superaram o valor de X_0 , mostrando que, a princípio, há na matéria-prima mais material extraível do que o indicado no rendimento global da Tabela 5.3. Logo, o verdadeiro valor do rendimento global não foi medido, e os valores apresentados na Tabela 5.3 representam apenas os rendimentos obtidos em uma e duas horas de extração, com a vazão de CO_2 usada naqueles casos. Para se determinar o verdadeiro rendimento global, teria sido necessário um maior tempo de extração, ou maior vazão de solvente. Esta hipótese só pode ser refutada caso exista no extrato material obtido por arraste mecânico, que seja insolúvel no CO_2 nas condições de pressão e temperatura usadas.

Por outro lado, a quantidade de extrato recuperado através de lavagem da linha com etanol foi significativamente menor que nos experimentos em escala menor, conforme ilustram a Tabela Anexa II.9 e a Tabela Anexa II.10, na página 147. Esta constatação reforça a hipótese de que, na escala menor, a baixa velocidade de escoamento impediu o arraste dos compostos mais pesados através da linha, fazendo com que estes se acumulassem antes da saída. Este problema, no entanto, só poderia ocorrer em situações onde o material não está solubilizado. Portanto, somos levados a considerar que o material retido na linha foi retirado do leito de SFE por arraste mecânico, ou que o acúmulo ocorreu no trecho da linha após a válvula de expansão, onde o extrato já está separado do CO₂.

Os problemas ocorridos durante os experimentos cinéticos de SFE de pimenta-longa, tanto de acúmulo de extrato na linha como de possível arraste de material não solúvel, inviabilizaram a modelagem matemática do processo e o estudo do aumento de escala, uma vez que o acúmulo na linha impediu que parte do extrato obtido fosse contabilizada nas curvas.

5.2.3. Análise Química dos Extratos

A análise dos extratos obtidos das folhas de pimenta-longa por CCD apresentou resultados condizentes com o aspecto geral observado nos extratos, e com o rendimento global alcançado com cada método de extração. A Figura 5.12 apresenta a placa de CCD obtida, onde: as faixas 1, 2 e 3 correspondem aos extratos obtidos por hidrodestilação, SFE a 300 bar e 40 °C e Soxhlet, respectivamente, a uma concentração de 5 mg/mL; 4, 5, 6 correspondem aos extratos obtidos por hidrodestilação, SFE a 300 bar e 40 °C e Soxhlet, respectivamente, a uma concentração de 15 mg/mL.

Como pode ser observado, os extratos obtidos por SFE e Soxhlet apresentam na CCD bandas totalmente ausentes nos extratos da hidrodestilação, e que não se deslocaram com a fase móvel. Estas bandas correspondem certamente a compostos hidrofílicos, uma vez que a placa é de sílica (polar) e a fase móvel é predominantemente apolar. Na hidrodestilação estes compostos podem ter sido retirados da matéria-prima, mas como são hidrofílicos, se solubilizaram na água condensada, e não puderam ser separados como os demais compostos do óleo. A extração por Soxhlet foi capaz de obter mais compostos hidrofílicos que a SFE, o que pode ser notado pela banda inferior da placa, que é mais intensa nas faixas 3 e 6. Isto ocorre porque no extrato deve haver compostos polares que são solúveis em etanol, mas não em CO₂.

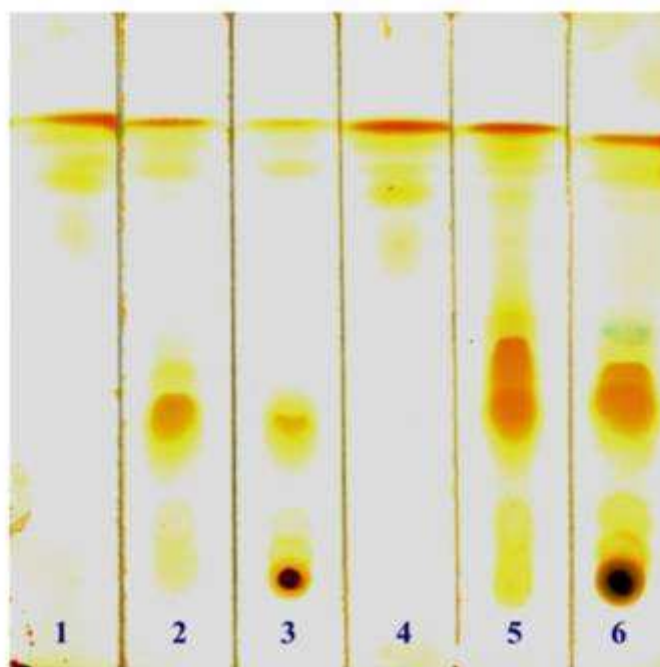


Figura 5.12. CCD dos Extratos obtidos de Folhas de Pimenta-Longa por Hidrodestilação, SFE e Soxhlet: 1: Hidrodestilação, 5 mg/mL; 2: SFE, 5 mg/mL; 3: Soxhlet, 5 mg/mL; 4: Hidrodestilação, 15 mg/mL; 5: SFE, 15 mg/mL; 6: Soxhlet, 15 mg/mL.

A análise dos extratos por CG-EM, além de identificar e quantificar alguns compostos presentes nos extratos, veio primeiramente a confirmar os resultados observados na CCD. Pode-se observar na Figura 5.13 a presença de vários picos com tempo de retenção acima dos 40 minutos, que estão presentes nos extratos obtidos por Soxhlet e SFE, mas totalmente ausentes dos extratos da hidrodestilação. Estes picos correspondem provavelmente a compostos de alta massa molecular, pouco voláteis, que foram separados na CG-EM ao final da corrida. O cromatograma do extrato obtido por hidrodestilação mostra, por sua vez, apenas picos abaixo dos 35 minutos, que correspondem a compostos voláteis que também são obtidos pelos outros métodos. No entanto, na extração por Soxhlet e na SFE a concentração destes voláteis é menor devido à presença de outros compostos menos voláteis cujos picos aparecem no CG-EM a partir dos 40 minutos. Na Figura 5.13 as regiões entre 20 e 30 minutos, para os cromatogramas dos extratos por Soxhlet e SFE estão amplificadas para melhor visualização.

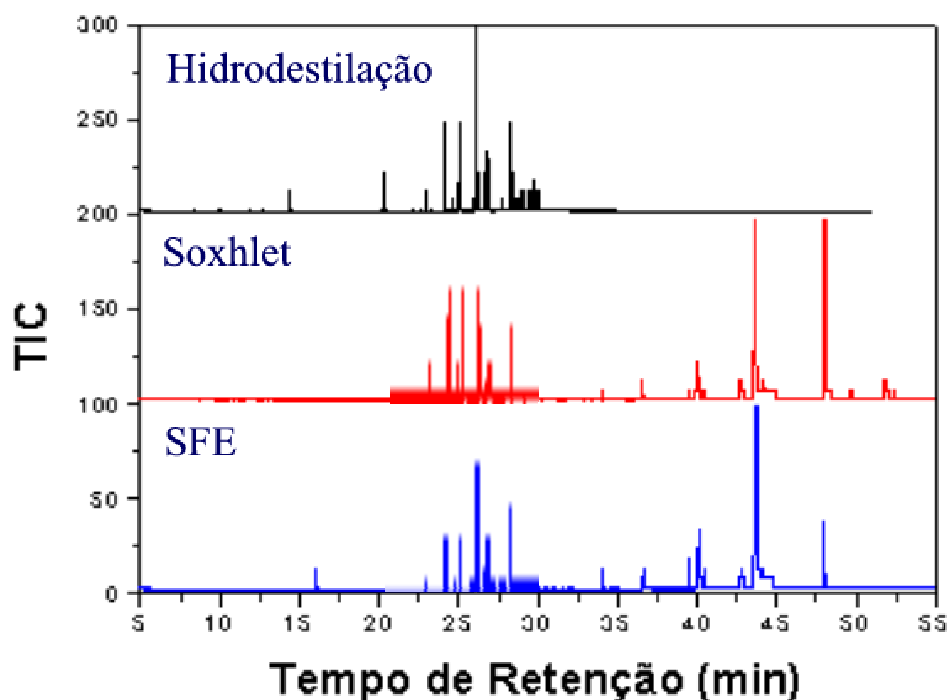


Figura 5.13. CG-EM dos Extratos obtidos de Folhas de Pimenta-Longa por Hidrodestilação, Soxhlet e SFE. Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.2.2

Nove compostos foram identificados por CG-EM nos extratos obtidos por hidrodestilação e SFE. A Tabela 5.4 mostra os compostos identificados e a sua porcentagem, em área, em cada amostra.

Embora o safrol tenha sido identificado nos extratos, a quantidade presente deste composto revelou-se muito pequena em comparação às quantidades encontradas na espécie *Piper hispidinervum*, e mesmo em relação às quantidades relatadas por Ming e Marques (2001) para a espécie *aduncum*. Desta forma, a variedade de pimenta-longa avaliada neste trabalho não pode ser considerada uma fonte viável de safrol para a indústria.

Tabela 5.4. Compostos Identificados por CG-EM nos Extratos das Folhas de Pimenta-Longa

Composto	Índice de Retenção (Adams, 2001)	Hidrodestilação - 2 horas (%)	SFE 300 bar/40 °C - 1 hora (%)
Safrol	1287	1,6	0,3
Cariofileno	1419	3,3	2,2
α -humuleno	1455	3,9	2,2
Asaricina	1496	6,7	2,8
γ -cadineno	1514	1,5	1,2
δ -cadineno	1523	1,7	0,7
Espatulanol	1578	3,2	1,8
Óxido de cariofileno	1583	1,7	0,6
Epi- α -cadinol	1640	1,2	0,4

Muitos dos compostos detectados por CG-EM não foram identificados, por falta de dados de espectros de massa na literatura. No entanto, a identificação destes compostos por outros métodos seria interessante para se verificar a presença de substâncias de interesse, tais como a 2',6'-Dihidroxi-4'-Metoxichalcona, já detectada em amostras desta espécie.

5.3. Vetiver

5.3.1. Avaliação do Rendimento Global

A Tabela 5.5 mostra os rendimentos obtidos através de cada método de extração usado, em termos de massa de raízes de vetiver. É importante comparar, nesta tabela, os rendimentos dos diferentes métodos de extração, e também das condições usadas em cada método: pré-tratamentos antes da hidrodestilação e pressão, temperatura e diâmetro de partícula na SFE.

Tabela 5.5. Rendimentos e Tempos de Extração a partir de Raízes de Vetiver de Origem Brasileira

Método	Condição		Tempo de Extração (h)	Rendimento (%)
Hidrodestilação	Sem pré-tratamento		16	1,8 ± 0,1
	N ₂ líquido		16	1,8 ± 0,1
	NaOH		16	1,8 ± 0,1
	Tratamento enzimático		16	1,9 ± 0,1
	NaOH + Enzimas		16	1,7 ± 0,1
	Do Extrato SFE (200 bar, 40 °C)		12	0,6 ± 0,1
Solvente Orgânico	Pentano/Éter etílico (1:1)		6	3,5 ± 0,5
SFE	P (bar)	T (°C)		
	80 bar	30 °C	1	2,0 ± 0,5
		40 °C	1	1,0 ± 0,3
	200 bar	30 °C	1	3,0 ± 0,2
		40 °C	1	3,6 ± 0,5

Em relação à hidrodestilação, pode-se observar que os pré-tratamentos das raízes de vetiver não modificaram significativamente o rendimento da extração. Os maiores rendimentos foram obtidos na extração por solvente orgânico e na SFE, o que pode ser explicado pela presença de altas quantidades de compostos não voláteis, como ácidos graxos e ceras, que não são obtidos na hidrodestilação.

O rendimento obtido pela hidrodestilação do extrato da SFE foi de 16,7%, em termos de extrato SFE, após 12 horas de processo. Este resultado indica que os baixos rendimentos observados para a hidrodestilação não estão relacionados à estrutura da planta, já que neste processo a hidrodestilação se deu a partir do extrato bruto, sem estrutura celulósica. Os

baixos rendimentos estão relacionados na verdade à presença de grande quantidade de compostos com volatilidade moderada.

O processo de SFE mostrou-se muito mais rápido que as outras técnicas de extração, já que em uma hora foi possível obter rendimentos maiores que em 16 horas de hidrodestilação, e comparáveis a 6 horas de extração com solvente orgânico. Em termos de óleo volátil a hidrodestilação resultou em maiores rendimentos. Porém, alguns compostos de interesse para outras aplicações podem ser obtidos apenas por SFE, se for necessário evitar o uso de solventes orgânicos.

Pela análise estatística dos dados obtidos para a SFE, a pressão apresentou influência significativa no rendimento ($p = 0,004$), e a temperatura não apresentou influência significativa ($p = 0,484$), ao nível de 5% de significância. O gráfico de superfície de resposta da Figura 5.14 ilustra a variação do rendimento em função da pressão e da temperatura.

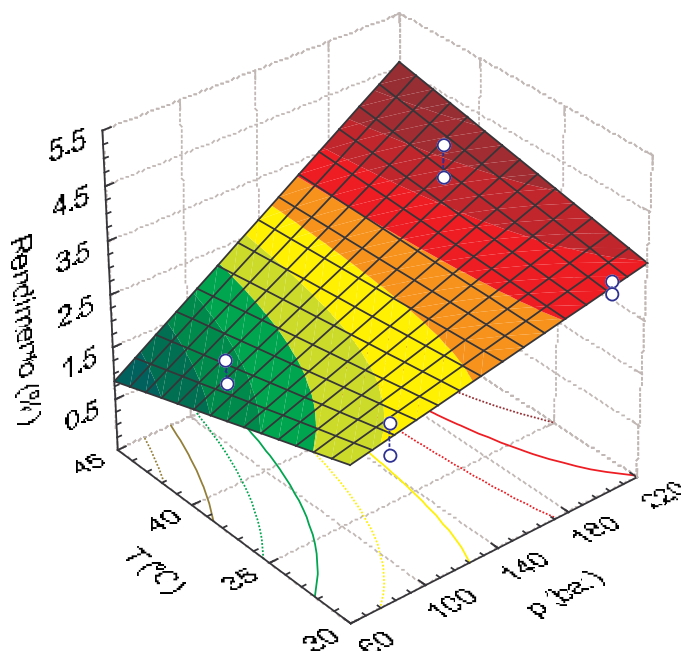


Figura 5.14. Gráfico de Superfície de Resposta para o Rendimento Global da SFE de Vetiver em função de Temperatura e Pressão

Embora estatisticamente a temperatura não tenha apresentado influência significativa sobre o rendimento, podemos notar que na pressão de 200 bar o rendimento obtido pela SFE a 40 °C foi bem maior que a 30 °C. Com base neste resultado, foi escolhida a condição de 200 bar e 40 °C para a realização dos experimentos cinéticos.

5.3.2. Experimentos Cinéticos

Esta seção está dividida em duas partes: a primeira analisa os resultados obtidos para a cinética de extração de óleo de vetiver por hidrodestilação, visando avaliar o efeito dos pré-tratamentos no processo; na segunda parte é feita a análise da cinética de SFE, através da modelagem matemática das curvas de extração e da avaliação dos métodos propostos para aumento de escala.

5.3.2.1. Hidrodestilação

A Figura 5.15 apresenta as curvas de hidrodestilação do vetiver a partir de raízes sem pré-tratamento algum, e com cada um dos pré-tratamentos descritos na seção 4.2.3. As tabelas com os pontos experimentais se encontram no anexo II.

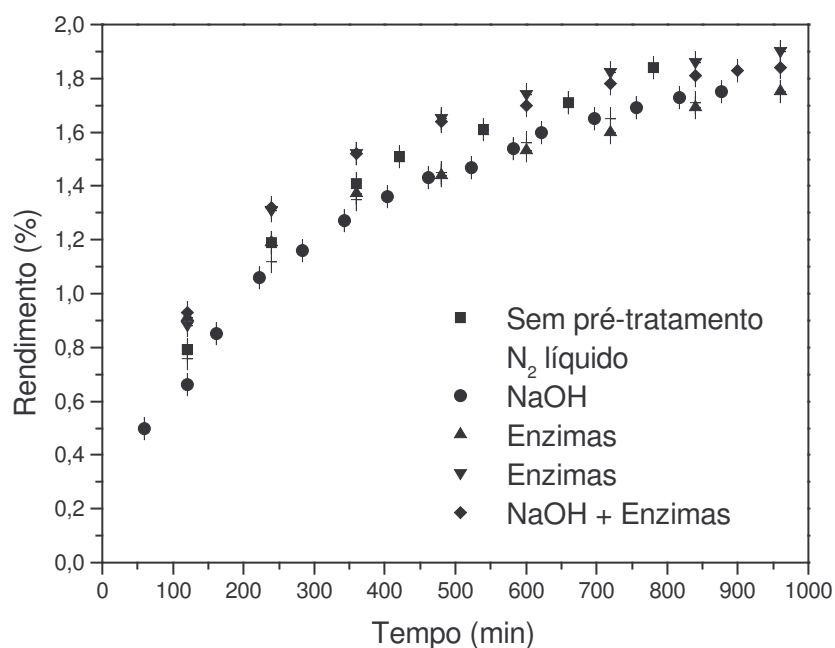


Figura 5.15. Curvas de Hidrodestilação de Vetiver: Comparação entre os Pré-Tratamentos das Raízes

O gráfico mostra que as curvas de hidrodestilação de vetiver apresentaram formas similares, independentemente do pré-tratamento aplicado à matéria-prima. Mesmo sem pré-tratamento algum, a cinética de hidrodestilação não foi diferente. Portanto, o pré-tratamento das raízes de vetiver não surtiu efeito algum na eficiência do processo de hidrodestilação. O uso de N₂, NaOH e enzimas não aumentou a quantidade de óleo facilmente extraível, embora possa ter alterado a estrutura celulósica da matéria-prima.

5.3.2.2. Extração com CO₂ Supercrítico

Nos experimentos de SFE de óleo de vetiver foram encontrados problemas semelhantes aos da SFE de pimenta-longa, com acúmulo de extrato na linha. No entanto, estes problemas ocorreram de forma menos acentuada, o que permitiu em certos casos a análise das curvas de extração com vista ao aumento de escala. A Tabela 5.6 mostra os parâmetros usados para a modelagem matemática da SFE de vetiver.

Na Tabela 5.6, assim como no caso do cravo, foi usado o valor de ε_p calculado por Goto et al (1993). Os valores usados de ρ_s e Y^* foram os obtidos por Rodrigues et al (2002) para o gengibre, cuja razão de extrato na matéria-prima é semelhante à do vetiver, além de ser também um extrato rico em compostos sesquiterpênicos.

As curvas de SFE obtidas estão ilustradas da Figura 5.16 à Figura 5.21, acompanhadas dos ajustes obtidos pelos modelos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003). As tabelas com os dados experimentais destas curvas se encontram no anexo II. Nas curvas está representado o rendimento, em termos de X_0 , em função do tempo de extração. É importante lembrar que os experimentos cinéticos de SFE de vetiver foram feitos a partir de matéria-prima com diâmetro de partícula menor que $1,8 \times 10^{-4}$ m, o que resultou em um rendimento maior que o obtido para partículas com diâmetro médio de $8,6 \times 10^{-4}$ m, cujos resultados estão apresentados na seção 5.3.1.

Tabela 5.6. Parâmetros do Processo de SFE de Óleo de Vetiver

Parâmetro	Escala menor	Aumento de escala		
		v constante	t _{res} constante	v e t _{res} constantes
ε (-)	$0,702 \pm 0,002$	$0,699 \pm 0,000$	$0,704 \pm 0,001$	$0,702 \pm 0,000$
ε_p (-)	0,54	0,54	0,54	0,54
X ₀ (kg soluto/kg sólido)	$0,0583 \pm 0,0001$	$0,0583 \pm 0,0001$	$0,0583 \pm 0,0001$	$0,0583 \pm 0,0001$
ρ_s (kg/m ³)	1300	1300	1300	1300
ρ (kg/m ³)	829	829	829	829
Q _{CO2} × 10 ⁵ (kg/s)	$1,42 \pm 0,02$	$10,50 \pm 0,02$	$28,33 \pm 0,02$	$10,50 \pm 0,02$
H _B (m)	$0,0290 \pm 0,0001$	$0,0800 \pm 0,0001$	$0,0800 \pm 0,0001$	$0,0290 \pm 0,0001$
d _B (m)	$0,0200 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$
F (kg)	$0,00354 \pm 0,00001$	$0,07310 \pm 0,00001$	$0,0720 \pm 0,00001$	$0,02620 \pm 0,00001$
M _{CER} × 10 ⁶ (kg extrato/s)	$0,075 \pm 0,000$	$1,555 \pm 0,000$	$3,841 \pm 0,000$	$1,289 \pm 0,000$
Y* (kg extrato/kg CO ₂)	0,06	0,06	0,06	0,06
H _B /d _B (-)	$1,45 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,00$	$1,47 \pm 0,00$	$0,53 \pm 0,00$
F/ Q _{CO2} (kg sólido.s/kg CO ₂)	$249,3 \pm 5,7$	$696,2 \pm 2,0$	$254,0 \pm 0,3$	$249,5 \pm 0,8$
t _{res} (s)	533 ± 59	1473 ± 25	546 ± 2	534 ± 13
v (m/s) × 10 ⁵	$5,43 \pm 0,59$	$5,43 \pm 0,08$	$14,65 \pm 0,02$	$5,43 \pm 0,12$
t _{CER} (s)	1295	1438	729	794
Y _{CER} (kg oil/kg CO ₂)	$0,0053 \pm 0,0001$	$0,0148 \pm 0,0000$	$0,0136 \pm 0,0000$	$0,0123 \pm 0,0000$

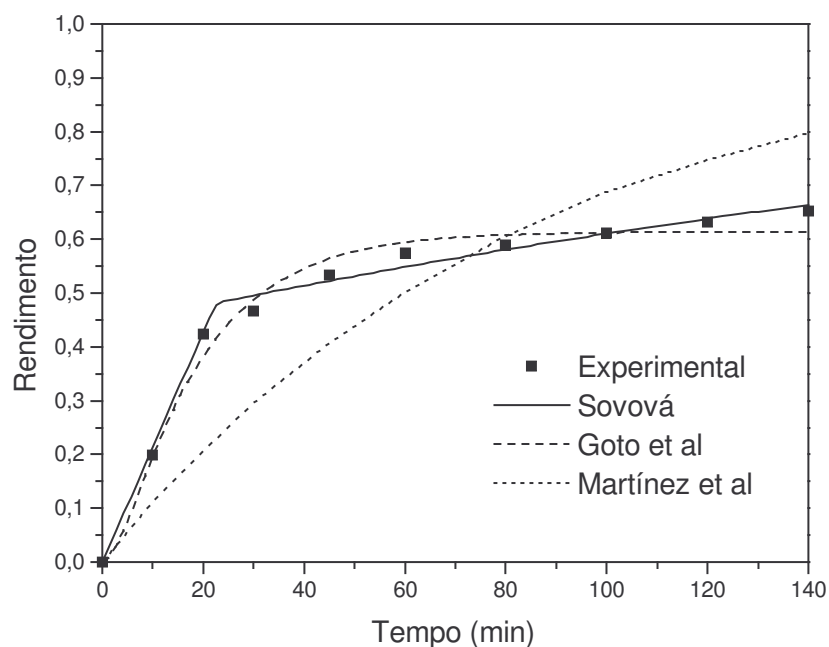


Figura 5.16. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver a 200 bar e 40 °C em Coluna de 5 mL:
 $Q_{CO_2} = 1,42 \times 10^{-5}$ kg/s de CO_2 ; $v = 5,43 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 533$ s

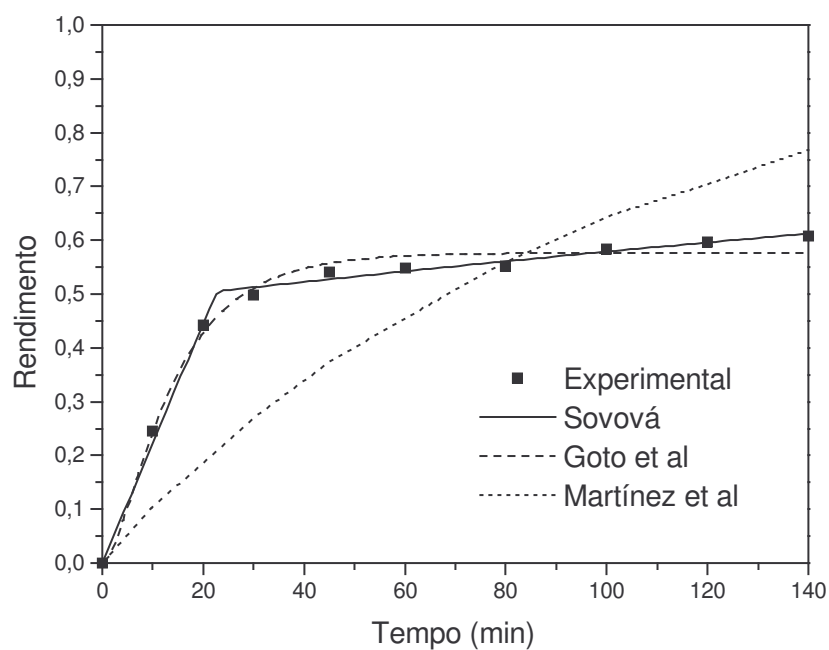


Figura 5.17. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver a 200 bar e 40 °C em Coluna de 5 mL:
 $Q_{CO_2} = 1,42 \times 10^{-5}$ kg/s de CO_2 ; $v = 5,43 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 533$ s

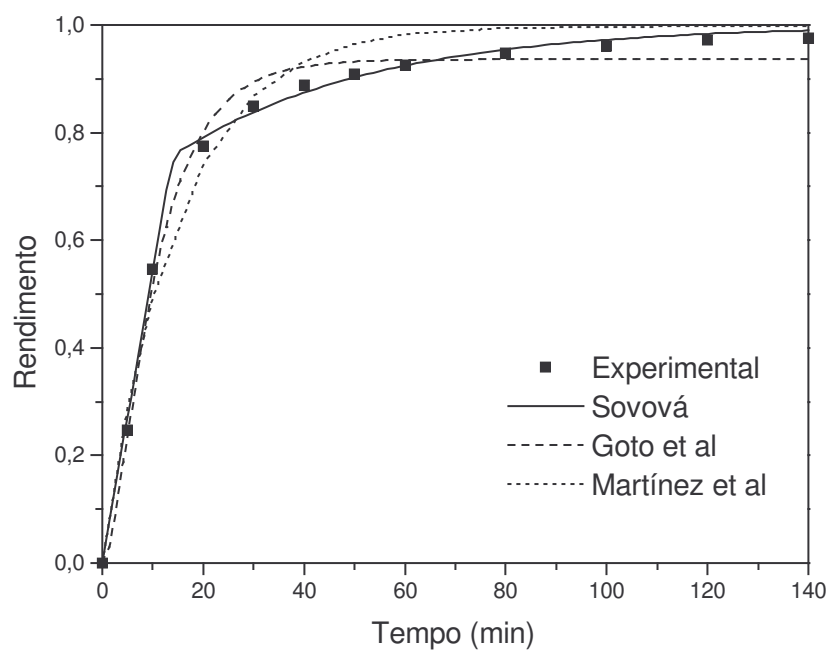


Figura 5.18. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver a 200 bar e 40 °C em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 2,833 \times 10^{-4}$ kg/s de CO_2 ; $v = 1,465 \times 10^{-4}$ m/s; $t_{res} = 546$ s

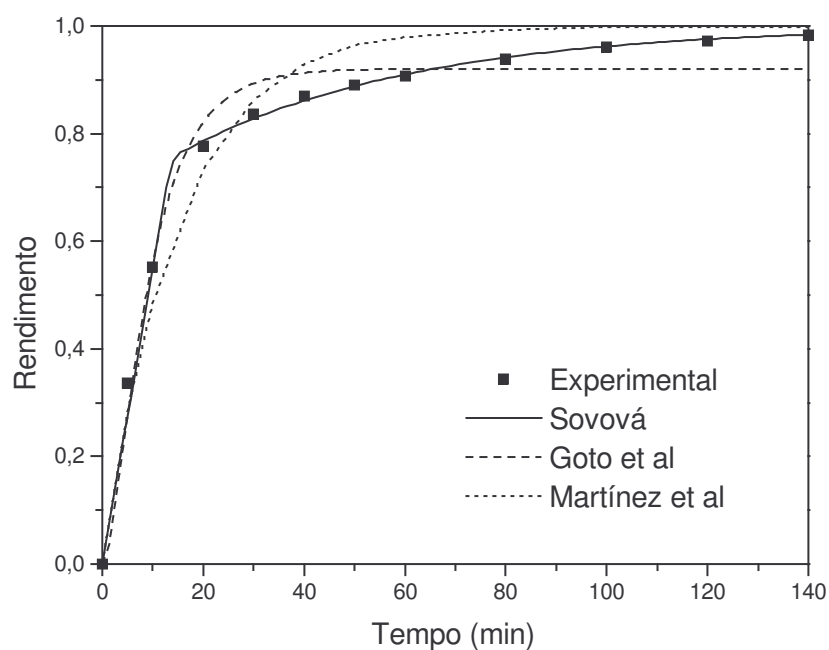


Figura 5.19. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver a 200 bar e 40 °C em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 2,833 \times 10^{-4}$ kg/s de CO_2 ; $v = 1,465 \times 10^{-4}$ m/s; $t_{res} = 546$ s

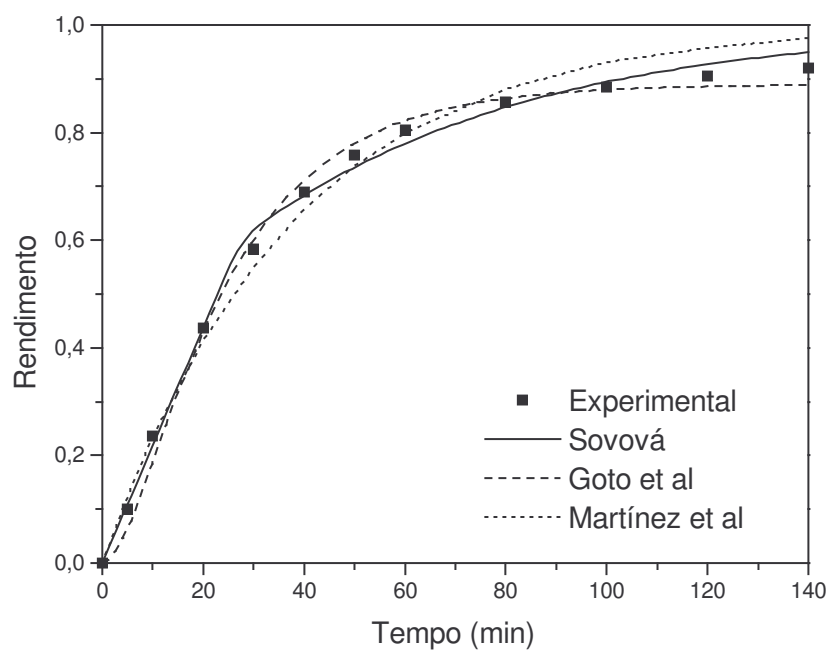


Figura 5.20. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver a 200 bar e 40 °C em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 1,050 \times 10^{-4}$ kg/s de CO_2 ; $v = 5,43 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 1473$ s

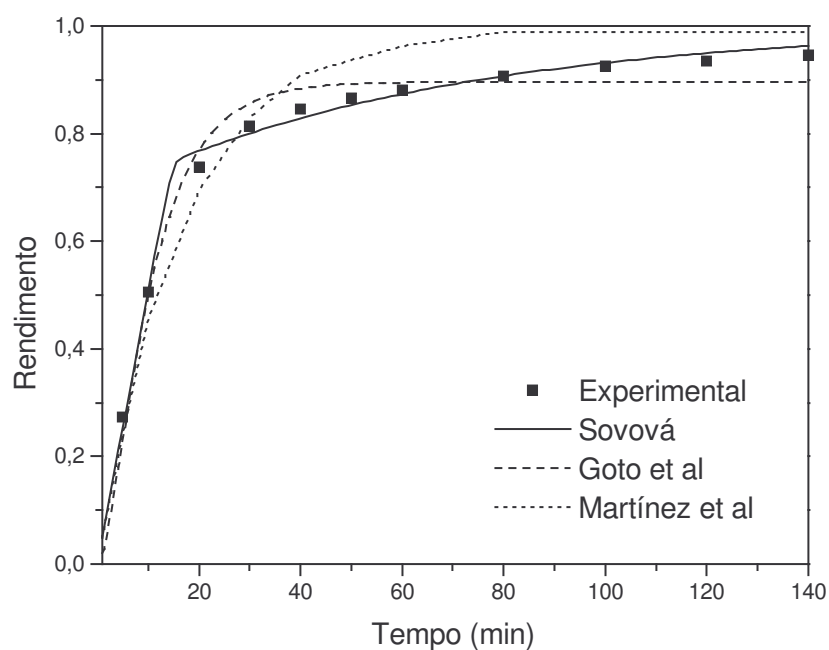


Figura 5.21. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver a 200 bar e 40 °C em Coluna de 300 mL: $Q_{CO_2} = 1,050 \times 10^{-4}$ kg/s de CO_2 ; $v = 5,43 \times 10^{-5}$ m/s; $t_{res} = 534$ s

Como pode ser observado na Figura 5.16 e Figura 5.17, os experimentos de SFE de óleo de vetiver em escala menor atingiram um rendimento de pouco mais que 0,6, o que significa que apenas 60% do material extraível foi recuperado na extração. Este valor se encontra muito abaixo dos rendimentos obtidos em todos os experimentos de aumento de escala (Figura 5.18 a Figura 5.21), que foram em todos os casos maiores que 90%. No entanto, a Tabela Anexa II.17 e a Tabela Anexa II.18 na página 150 mostram que, na lavagem da linha com etanol, uma quantidade significativa de extrato foi recuperada (em torno de 30% do total de extrato obtido). Esta quantidade, somada à obtida durante o processo, totaliza mais que 90% em rendimento, assim como nos experimentos de aumento de escala. Por outro lado, nos experimentos de aumento de escala a quantidade de extrato recuperada na lavagem da linha foi muito baixa (Tabela Anexa II.19 e Tabela Anexa II.21, nas páginas 150 e 151), mostrando que praticamente todo o material extraível pôde ser recuperado durante o processo de SFE.

Os motivos que poderiam ter causado o acúmulo de extrato na linha, nos experimentos em escala menor, serão discutidos ainda nesta seção. Mas a consequência deste acúmulo foi a dificuldade em comparar estes experimentos às tentativas de aumento de escala, pois embora o material recuperado na lavagem da linha tenha sido extraído durante a SFE, o acúmulo tornou impossível medir a quantidade extraída ao longo do tempo de processo. Isto, obviamente, compromete a validade das curvas de extração, dificultando a comparação a curvas de outros experimentos.

De modo geral, os modelos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003) se ajustaram bem aos dados experimentais. A exceção pode ser feita aos ajustes do modelo de Martínez et al (2003) às curvas de SFE em escala menor. Neste caso é visível como as

curvas modeladas ficaram distantes dos dados experimentais. Os problemas de acúmulo de extrato na linha nestes experimentos certamente comprometeram os resultados da modelagem. Já os modelos de Sovová (1994) e Goto et al (1993) apresentaram bons ajustes até nos experimentos em escala menor, apesar do acúmulo de extrato ocorrido na linha.

A Tabela 5.7 mostra os valores dos parâmetros ajustados através dos modelos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003) para os dados de SFE de óleo de vetiver. Para efeito de comparação, os erros indicados na tabela foram calculados pelo desvio entre os rendimentos ajustados e experimentais.

Tabela 5.7. Parâmetros Ajustados para a Modelagem da SFE de Óleo de Vetiver com os Modelos de Sovová (1994), Goto et al (1993) e Martínez et al (2003)

Modelo	Parâmetro	Escala Menor		v	t_{res}		v e t_{res}
				constante	constante		constantes
		Exp. 77	Exp. 79	Exp. 82	Exp. 80	Exp. 81	Exp. 83
Sovová	$k_{YA} \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,6	2,7	2,9	7,0	7,2	6,5
	$k_{XA} \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,5	0,3	10,9	23,6	20,7	10,9
	Erro $\times 10^5$	0,43	0,22	18,80	7,40	16,30	3,78
Goto et al	$\Phi \text{ (-)}$	0,5258	0,8909	1,4364	1,0045	1,3304	0,9980
	$K \text{ (-)}$	1,302	1,492	0,664	0,621	0,635	0,662
	Erro $\times 10^5$	1,16	0,65	28,90	38,20	84,30	18,30
Martínez et al	$b \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,012	0,010	0,027	0,068	0,067	0,060
	$t_m \text{ (s)}$	-2680	-3104	-1141	-440	-455	-538
	Erro $\times 10^5$	3,74	5,57	5,12	7,90	12,50	5,63

De modo geral, o modelo de Sovová (1994) apresentou os menores erros quando comparado aos dados experimentais, principalmente se forem analisados os ajustes feitos nos experimentos em escala menor. Na Tabela 5.7 pode-se observar que nos aumentos de escala com velocidade constante o valor do coeficiente de transferência de massa na fase fluida, k_{YA} , foi próximo dos valores obtidos na escala menor. Já no aumento de escala com tempo de residência constante os valores de k_{YA} foram bem maiores. Estes valores são condizentes com as taxas de extração observadas no período CER de cada experimento. Os valores de k_{XA} , por sua vez, foram superiores em todos os experimentos de aumento de escala, com relação à escala menor.

Nos ajustes feitos com o modelo de Goto et al (1993), o parâmetro Φ apresentou uma grande variabilidade, embora se possa afirmar que seus valores foram maiores nos experimentos de aumento de escala, principalmente com velocidade constante. Porém, o erro embutido no ajuste do parâmetro não permite avaliar se as diferenças observadas refletem o comportamento da curva de SFE. O parâmetro K , por sua vez, apresentou valores muito próximos nos experimentos de aumento de escala, e sempre inferiores aos valores obtidos na escala menor. Sendo K um parâmetro relativo à dessorção, seria possível afirmar que este fenômeno foi mais importante nos experimentos em escala menor. No entanto, como é sabido que houve acúmulo de extrato na linha, esta afirmação pode não ser correta.

No modelo de Martínez et al (2003) é importante constatar a proximidade entre os valores de ambos os parâmetros ajustados nos aumentos de escala com tempo de residência constante, e velocidade e tempo de residência constantes. Estes valores diferem dos obtidos no aumento de escala com velocidade constante. A comparação com os parâmetros

ajustados para os experimentos em escala menor não é válida, uma vez que neste caso os ajustes não foram bons.

Na Figura 5.22 estão ilustradas as curvas de SFE obtidas em escala menor, e com os diversos critérios de aumento de escala. As curvas ajustadas na Figura 5.22 correspondem ao modelo de Sovová (1994).

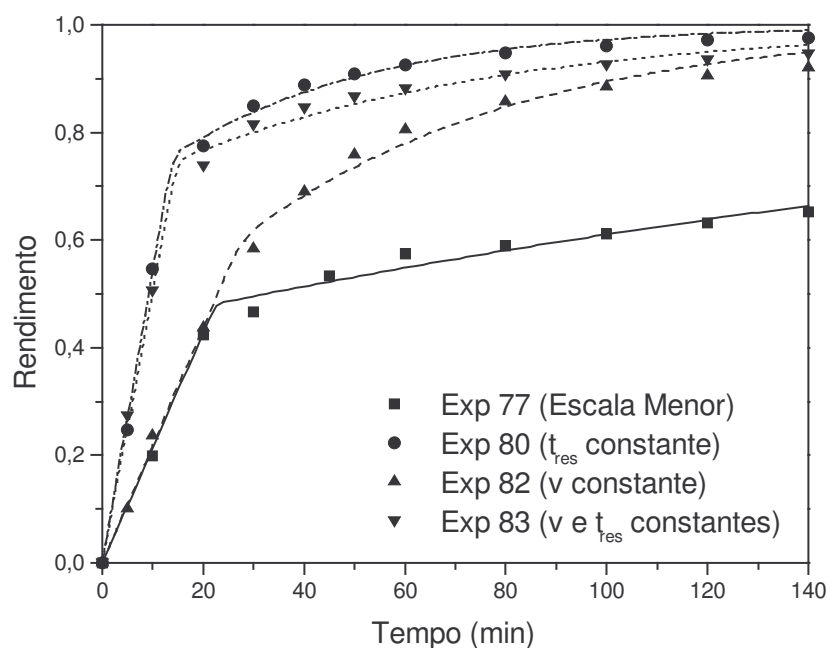


Figura 5.22. Curvas de SFE de Óleo de Vetiver: Comparação entre Experimento em Escala Menor e Aumentos de Escala

Diferentemente do que ocorreu no caso da SFE de óleo de cravo, na SFE de vetiver nenhuma das curvas em escala maior foi similar às curvas obtidas em escala menor. Isto nos dá uma primeira impressão de que nem velocidade nem tempo de residência constantes são critérios válidos para aumento de escala na SFE de vetiver. Contudo, é novamente importante notar que uma boa parte do extrato ficou retida na linha nos experimentos em escala menor, e esta fração de extrato não foi contabilizada nas curvas de SFE. O acúmulo de extrato pode ter ocorrido porque a velocidade do solvente na linha era insuficiente para

removê-lo por arraste após a redução da pressão na válvula micrométrica. Assim como no caso da pimenta-longa, com o vetiver o arraste do extrato deve ser mais difícil que para o óleo de cravo, pois o extrato de vetiver contém compostos de altas massas moleculares, inclusive não voláteis (Martínez et al, 2004). Se a fração de extrato acumulada na linha pudesse ter sido medida durante os experimentos, é possível que maiores taxas de extração e rendimentos fossem atingidos, principalmente no início do processo. Já na parte final do processo, onde predomina a transferência de massa por difusão, pode-se observar que as inclinações das curvas de SFE foram similares (Figura 5.22). Portanto, aparentemente nesta etapa a curva é menos afetada pelo acúmulo de extrato na linha. Desta forma, as curvas de SFE dos experimentos em escala menor seriam diferentes, e possivelmente similares a algum dos experimentos de aumento de escala, onde o acúmulo de extrato na linha foi muito pequeno.

Assim como no caso da pimenta-longa, uma possível solução para este o problema do acúmulo de extrato da linha seria fazer várias extrações com diferentes durações, lavando a linha após cada experimento. Assim, seria possível obter a quantidade real de extrato obtido ao longo do tempo, e construir curvas de SFE confiáveis.

Nas curvas da Figura 5.22 percebe-se uma grande similaridade entre o experimento de aumento de escala com tempo de residência constante, e o ensaio com velocidade e tempo de residência constante. Entre estes dois experimentos, o parâmetro mantido constante é o tempo de residência, conforme mostra a Tabela 5.6. Isto mostra que, assim como no aumento de escala da SFE de óleo de cravo, a conservação do tempo de residência proporcionou curvas similares de SFE. Neste caso, a similaridade foi obtida entre

experimentos realizados na mesma coluna de SFE, enquanto no caso do cravo os experimentos foram efetuados em colunas diferentes.

5.3.3. Caracterização dos Extratos

As amostras de óleo essencial de vetiver comercial de origem brasileira, e das variedades Haiti, Java e Bourbon são líquidos viscosos, de coloração marrom escura, concordando com a descrição da literatura (Poucher, 1974). Os óleos de vetiver obtidos neste trabalho por hidrodestilação aparentaram viscosidade semelhante às amostras comerciais, mas a coloração variou de amarela a marrom clara. Esta diferença pode ser devida às altas temperaturas usadas na destilação por arraste a vapor na produção do óleo comercial. Os extratos obtidos por SFE foram mais viscosos que os comerciais, e a sua coloração foi amarela clara. Isto evidencia a presença de compostos de alta massa molecular, que não podem ser extraídos por destilação. Finalmente, o extrato obtido com solvente orgânico apresentou consistência quase sólida e coloração verde, indicando a presença de mais compostos pesados.

5.3.4. Análise Química dos Extratos

A análise dos óleos e extratos de vetiver resultou na identificação de 28 compostos, por CG-DIC e CG-EM. Todos os compostos identificados são de estrutura sesquiterpênica. A Tabela 5.9 mostra a composição das frações voláteis, ou seja, as substâncias que foram detectadas por CG-DIC, dos extratos obtidos pelos diferentes métodos, e das amostras de óleo de vetiver comercial das diferentes origens. Nas linhas finais da Tabela 5.9 os compostos identificados estão agrupados de acordo a sua natureza química. Os cromatogramas das amostras de óleo de vetiver obtidos na coluna Carbowax estão

ilustrados da Figura 5.23 à Figura 5.32. No anexo III estão apresentados os espectros de massa dos compostos identificados na análise por CG-EM, e no anexo IV suas estruturas químicas.

As porcentagens dos principais compostos nos óleos comerciais das variedades Haiti, Java e Bourbon estão, de modo geral, dentro da faixa proposta pela norma internacional (ISO, 2002), como mostra a Tabela 5.8. A composição mais detalhada dos óleos comerciais está na Tabela 5.10.

Tabela 5.8. Comparação da Composição das Amostras Comerciais de Óleo de Vetiver ao Perfil Apresentado pela Norma Internacional (ISO, 2002)

Componente	Haiti			Java			Bourbon		
	min	amostra	max	min	amostra	max	min	amostra	max
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
β -vetiveneno	0,7	1,6	3	4	5,2	9	3	1,7	6
β -vetivona	2	5,6	4	2	8,0	4	2	3,9	5
Khusimol	9	13,3	15	6	9,7	11	12	6,4	18
α -vetivona	2	4,8	4	2	4,0	4	3	3,3	6
Isovalencenol	10	15,3	16	1	4,4	7	6	8,9	14

O perfil químico dos extratos obtidos por hidrodestilação foi praticamente o mesmo, independentemente do pré-tratamento aplicado, como mostra a Tabela 5.11. Na Tabela 5.9 apenas a composição do extrato hidrodestilado sem pré-tratamento é apresentada. Na Tabela 5.9 é interessante notar que um dos compostos, o pré-zizaeno, está presente apenas nas amostras obtidas através de destilação. Isto indica que este composto pode ser um

produto da degradação térmica ocorrida durante o processo, já que ele não aparece em amostras onde não houve a exposição a altas temperaturas.

Tabela 5.9. Composição Química da Fração Volátil dos Extratos de Vetiver (% do Total)

Composto	a	b	c	d	e	f	IR 1	IR 2	Ref.
α -ylangeno	-	-	0,1	-	0,1	-	1465		1
pre-zizaeno	1,0	-	0,4	-	0,6	-	1590	1375	2
khusimeno	1,7	0,5	0,7	0,7	0,5	0,3	1620	1468	1
α -amorfeno	1,6	0,3	0,5	0,4	0,4	0,6	1676	1491	1
cis-eudesma-6,11-dieno	1,2	-	-	-	-	1,0	1692	1498	1
cis- β -guaieno	-	0,2	0,5	0,3	0,8	-	1702		1
δ -amorfeno	1,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,8	1710	1519	1
β -vetispireno	1,0	-	0,1	-	0,2	0,4	1737	1506	3
γ -cadineno	0,6	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4	1752	1531	1
γ -vetiveneno	1,3	-	-	-	-	1,8	1813	1540	3
β -vetiveneno	2,0	-	-	-	0,4	1,4	1852	1574	3
α -calacoreno	0,9	-	-	-	-	0,5	1914	1552	1
cis-eudesm-6-en-11-ol	1,9	1,5	2,1	1,7	1,7	0,4	2064	1575	4
khusimona	3,6	2,4	4,5	2,4	2,6	1,0	2175	1616	1
ziza-6(13)-en-3-ona	2,5	1,8	2,9	2,0	2,0	1,2	2227		2
khusinol	3,4	1,5	2,7	2,0	2,2	1,0	2292	1699	1
khusian-2-ol	3,4	1,6	2,7	2,2	2,4	1,5	2323	1715	5
vetiselinenol	1,7	0,8	1,8	1,1	1,3	0,9	2343		6
ciclocopacanan-12-ol	1,0	0,6	1,0	0,9	0,8	0,5	2351		2
2-epi-ziza-6(13)-3 α -ol	1,9	1,1	2,8	1,7	1,9	1,3	2406		5
isovalencenal	1,6	1,8	2,5	2,9	1,5	1,3	2453		2
β -vetivona	1,5	0,8	4,8	5,5	1,9	0,6	2519	1829	1
khusimol	7,2	7,2	8,3	11,8	9,5	5,4	2521	1774	1
nootkatona	1,1	1,2	1,7	2,2	1,1	2,1	2539	1819	1,*
α -vetivona	5,4	5,4	10,4	6,8	4,9	2,4	2559	1851	1
isovalencenol	3,0	7,4	10,2	11,0	8,3	3,2	2567	1813	7
biciclovativenol	0,5	1,2	0,6	2,4	0,2	0,1	2604		1
ácido zizanoico	11,8	32,4	6,7	3,0	24,0	39,7	>2800	1837	8
Hidrocarbonetos	12,7	1,5	3,1	2,1	3,5	7,3			
Álcoois	24,0	22,9	32,2	34,8	28,3	14,4			
Carbonilados	15,7	13,4	26,8	21,8	14,0	8,6			
Ácidos carboxílicos	11,8	32,4	6,7	3,0	24,0	39,7			
Total Identificado	64,2	70,2	68,8	61,7	69,8	70,0			

a: óleo comercial brasileiro; b: extrato da SFE a 200 bar e 40 °C; c: hidrodestilação do extrato SFE; d: fração neutra do óleo comercial brasileiro; e: hidrodestilação sem pré-tratamento; f: extrato obtido com solvente orgânico.

IR 1: índice de retenção na coluna Carbowax; IR 2: índice de retenção na coluna DB-1.

Referências na Tabela 5.9: 1 (Adams, 2001); 2 (Weyerstahl et al, 2000a); 3 (Joulain e König, 1998); 4 (Weyerstahl et al, 1997); 5 (Weyerstahl et al, 2000b); 6 (Andersen, 1970); 7 (ISO, 2002); * (amostra autêntica). As referências mostram os espectros de massa dos compostos identificados.

Tabela 5.10. Composição Química da Fração Volátil das Amostras de Óleo de Vetiver Comercial (% do Total)

Composto	Brasil	Haiti	Bourbon	Java
α -ylangeno	-	-	-	-
pre-zizaeno	1,0	0,4	0,4	0,8
khusimeno	1,7	0,9	-	3,0
α -amorfenos	1,6	1,8	2,1	4,2
cis-eudesma-6,11-dieno	1,2	1,4	0,8	2,4
cis- β -guaieno	-	-	-	-
δ -amorfenos	1,4	1,1	1,8	3,5
β -vetispireno	1,0	1,1	1,0	2,7
γ -cadineno	0,6	-	0,3	0,7
γ -vetiveneno	1,3	-	0,8	5,1
β -vetiveneno	2,0	1,6	1,7	5,2
α -calacoreno	0,9	0,8	-	0,7
cis-eudesm-6-en-11-ol	1,9	2,4	2,1	1,1
khusimona	3,6	3,5	3,9	2,6
ziza-6(13)-en-3-ona	2,5	1,4	2,8	2,1
khusinol	3,4	1,9	1,7	2,4
khusian-2-ol	3,4	3,4	2,8	1,3
vetiselinenol	1,7	2,3	1,8	1,0
ciclocopacanan-12-ol	1,0	1,7	1,3	0,3
2-epi-ziza-6(13)-3 α -ol	1,9	1,6	1,2	1,1
isovalencenal	1,6	2,5	2,1	1,0
β -vetivona	1,5	5,6	3,9	8,0
khusimol	7,2	13,3	6,4	9,7
nootkatona	1,1	0,4	0,4	-
α -vetivona	5,4	4,8	3,3	4,0
isovalencenol	3,0	15,3	8,9	4,4
biciclovetivenol	0,5	1,1	0,8	-
ácido zizanoico	11,8	0,5	0,9	3,3
Hidrocarbonetos	12,7	9,1	8,9	28,3
Álcoois	24,0	43,0	27,0	21,3
Carbonilados	15,7	18,2	16,4	17,7
Ácidos carboxílicos	11,8	0,5	0,9	3,3
Total Identificado	64,2	70,8	53,2	70,6

Tabela 5.11. Composição Química da Fração Volátil dos Extratos de Vetiver obtidos por Hidrodestilação (% do Total)

Composto	Sem pré-tratamnto	N ₂ líquido	NaOH	Enzimas
α -ylangeno	0,1	-	-	-
pre-zizaeno	0,6	-	-	-
khusimeno	0,5	0,5	0,6	0,4
α -amorfenos	0,4	0,5	0,4	0,4
cis- β -guaieno	0,8	0,9	1,1	0,8
δ -amorfenos	0,2	0,2	0,2	0,3
β -vetispireno	0,2	0,2	-	0,1
γ -cadineno	0,3	0,3	0,3	0,3
γ -vetiveneno	-	-	-	0,3
β -vetiveneno	0,4	0,6	0,5	0,1
cis-eudesm-6-en-11-ol	1,7	2,0	1,9	1,4
khusimona	2,6	2,8	1,9	2,3
ziza-6(13)-en-3-ona	2,0	2,1	2,3	1,7
khusinol	2,2	2,3	2,4	2,0
khusian-2-ol	2,4	2,3	2,3	2,2
vetiselinenol	1,3	1,2	1,4	1,3
ciclocopacanan-12-ol	0,8	0,8	0,9	0,8
2-epi-ziza-6(13)-3 α -ol	1,9	1,4	1,9	1,6
isovalencenal	1,5	1,7	1,3	1,8
β -vetivona	1,9	3,1	3,7	3,8
khusimol	9,5	7,6	9,5	8,1
nootkatona	1,1	1,0	0,8	1,1
α -vetivona	4,9	5,6	2,6	10,9
isovalencenol	8,3	6,1	5,3	5,0
biciclovetivenol	0,2	0,3	0,3	0,2
ácido zizanoico	24,0	34,3	27,8	31,4
Hidrocarbonetos	3,5	3,0	3,2	2,9
Álcoois	28,3	23,9	25,8	22,6
Carbonilados	14,0	16,3	12,5	21,6
Ácidos carboxílicos	24,0	34,3	27,8	31,4
Total Identificado	69,8	77,6	69,3	78,5

Como pode ser observado na Tabela 5.9, todas as amostras obtidas de vetiver de origem brasileira contém uma alta quantidade de ácido zizanoico, com exceção da fração hidrodestilada do extrato SFE. Neste caso a maior parte do ácido zizanoico não foi recuperada, provavelmente devido ao tempo mais curto usado na hidrodestilação. Mesmo assim a concentração de ácido zizanoico continuou maior que nas amostras comerciais de variedades Haiti, Bourbon e Java. Além disso, o rendimento da hidrodestilação do extrato SFE foi bem mais baixo que nos demais métodos, o que inviabiliza o uso desta técnica para

remover o ácido zizanóico do extrato. Nos cromatogramas apresentados nesta seção o pico relativo ao ácido zizanóico pode ser facilmente identificado, pois ele aparece bem separado dos demais, com um tempo de retenção acima de 50 minutos.

A Tabela 5.12 mostra a composição de cada amostra analisada, dividida em grupos de compostos, e com base no total identificado. As concentrações de álcoois sesquiterpênicos foram maiores nas variedades Haiti e Bourbon, em relação às amostras do Brasil e da variedade Java. A presença de álcoois está diretamente relacionada à qualidade do óleo volátil, uma vez que os álcoois (em especial o khusimol) são os responsáveis pelo odor amadeirado, desejado no óleo de vetiver (Arctander, 1960). O óleo da variedade Java é mais rico em hidrocarbonetos sesquiterpênicos, enquanto o óleo do Brasil apresenta a maior quantidade em ácidos, basicamente ácido zizanóico. Tanto os ácidos quanto os hidrocarbonetos são indesejáveis na composição do óleo de vetiver para aplicação em perfumaria, devido às suas pobres propriedades olfativas.

As altas concentrações de ácido zizanóico encontradas nas amostras de óleo de vetiver de origem brasileira motivaram o procedimento experimental descrito na seção 4.8, no qual se buscou obter um produto de maior aceitabilidade para a indústria de perfumes e cosméticos.

Tabela 5.12. Composição Química do Óleo de Vetiver por Grupo (% do Total Identificado)

Amostra	Hidro- carbonetos	Álcoois	Carbonilados	Ácidos
Óleo comercial brasileiro	19,8	37,4	24,5	18,4
Extrato SFE	2,1	32,6	19,1	46,2
Extrato SFE hidrodestilado	4,5	46,8	39,0	9,7
Fração neutra do óleo brasileiro	3,4	56,4	35,3	4,9
Hidrodestilado sem pré-tratamento	5,4	40,5	20,1	34,4
Hidrodestilado (N ₂ líquido)	3,9	30,8	21,1	44,2
Hidrodestilado (NaOH)	4,7	37,3	18,0	40,1
Hidrodestilado (tratamento enzimático)	3,7	28,8	27,5	40,0
Solvente orgânico	10,4	20,6	12,3	56,7
Haiti	12,9	60,7	25,7	0,7
Bourbon	16,7	50,8	30,8	1,7
Java	40,1	30,2	25,1	4,7

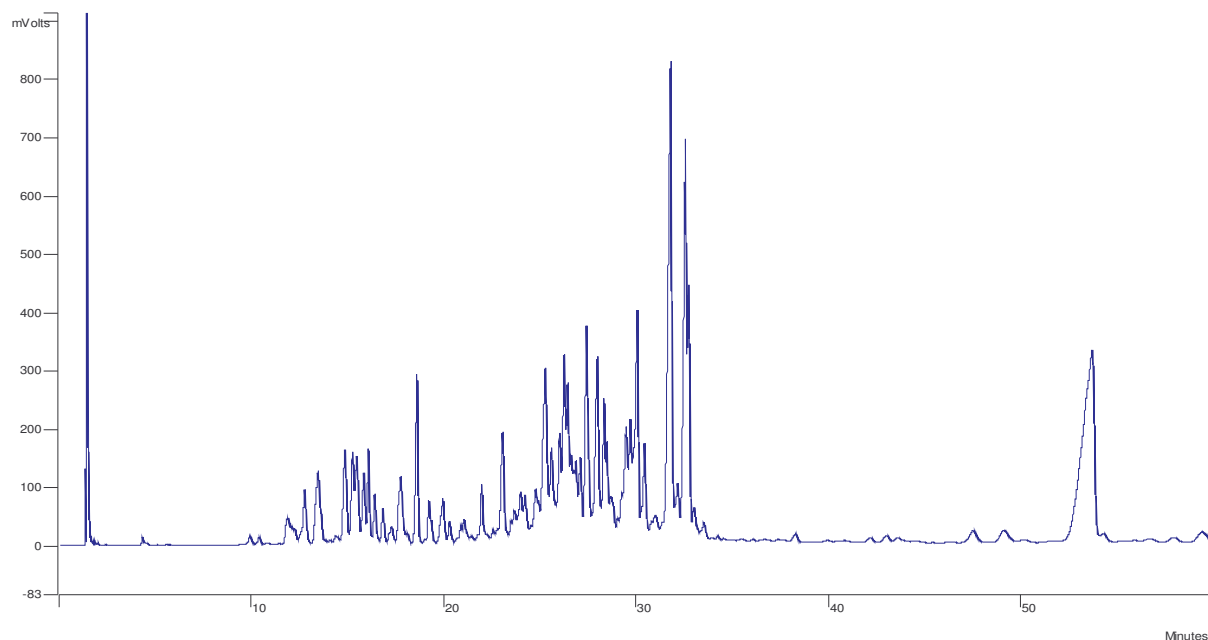


Figura 5.23. CG-DIC do Óleo de Vetiver Comercial de Origem Brasileira (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

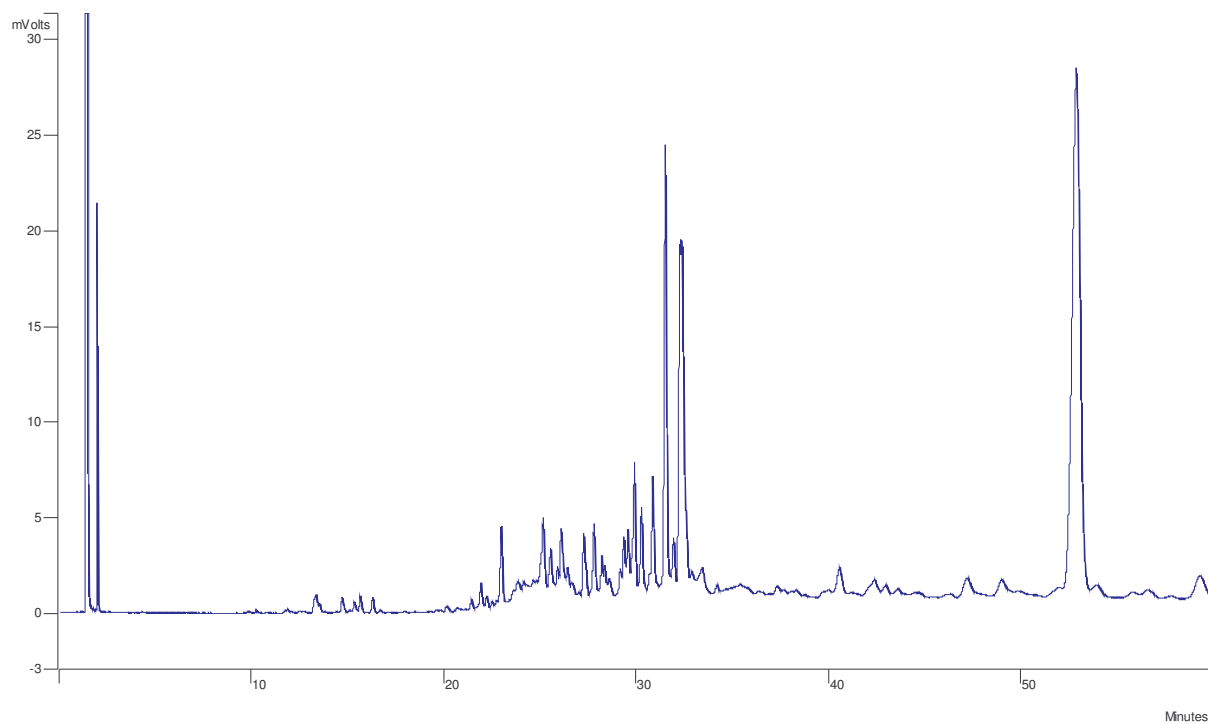


Figura 5.24. CG-DIC do Extrato da SFE de Vetiver de Origem Brasileira (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

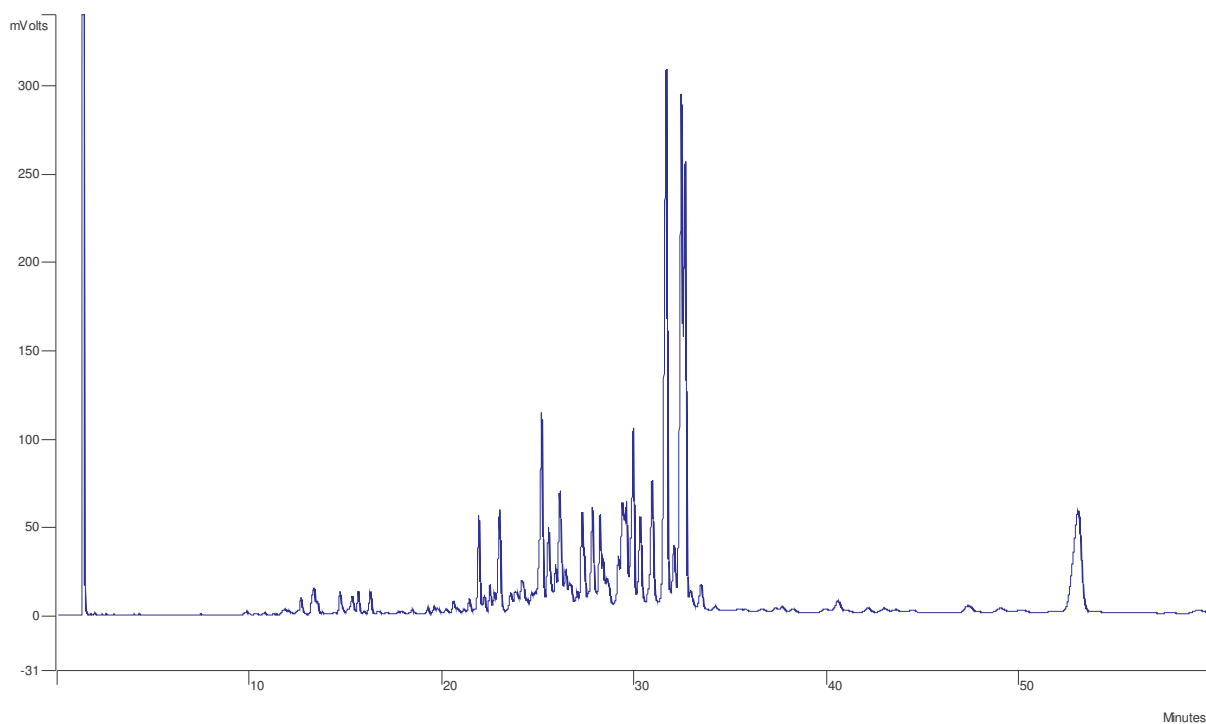


Figura 5.25. CG-DIC da Fração Hidrodestilada do Extrato da SFE de Vetiver de Origem Brasileira (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

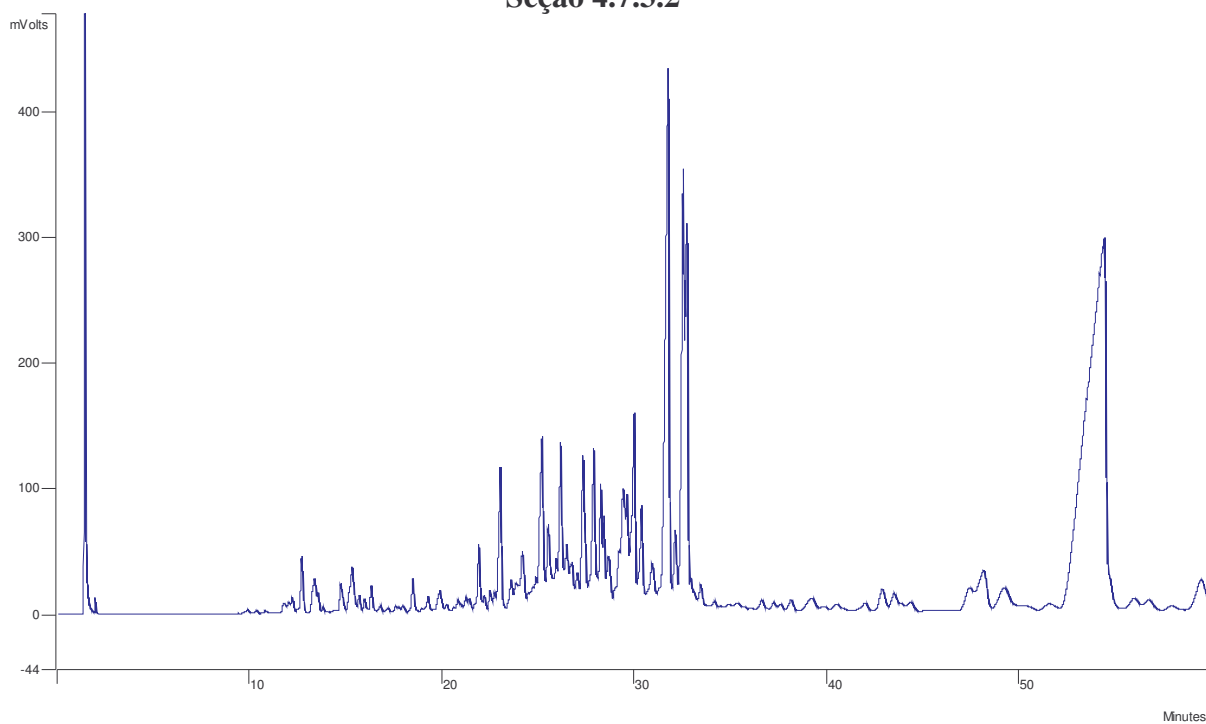


Figura 5.26. CG-DIC do Óleo de Vetiver de Origem Brasileira obtido por Hidrodestilação sem Pré-Tratamento (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

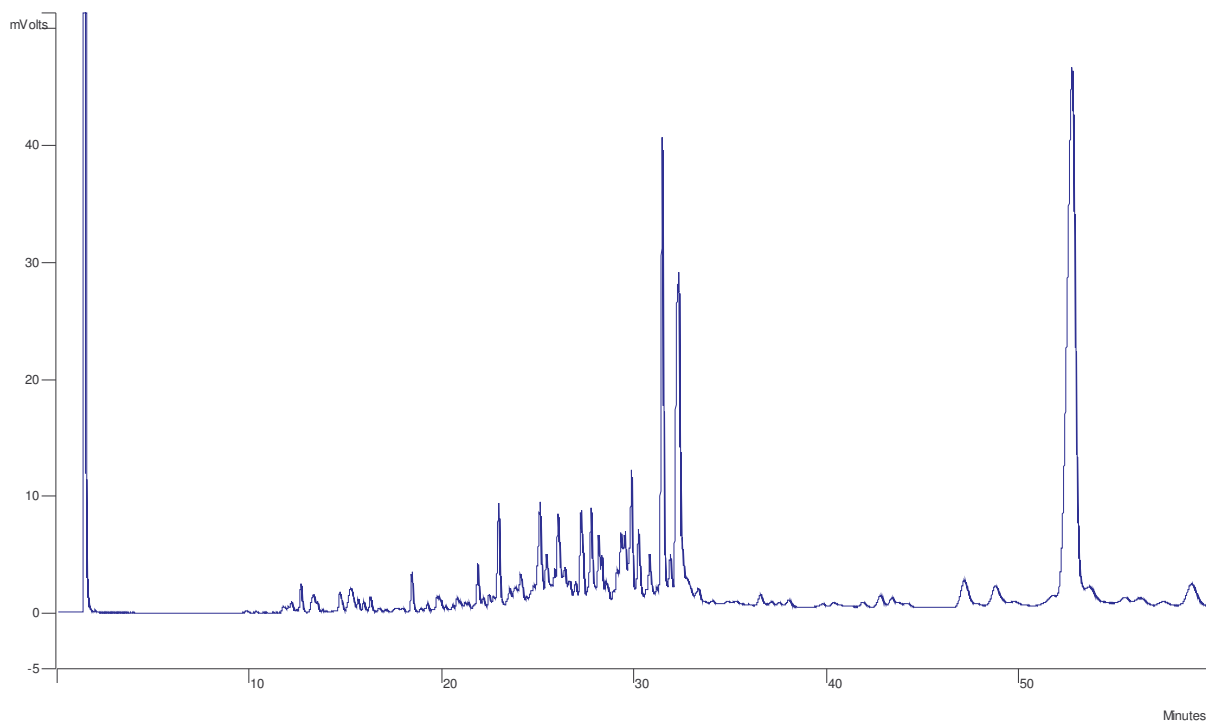


Figura 5.27. CG-DIC do Óleo de Vetiver de Origem Brasileira obtido por Hidrodestilação com Pré-Tratamento em N₂ Líquido (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

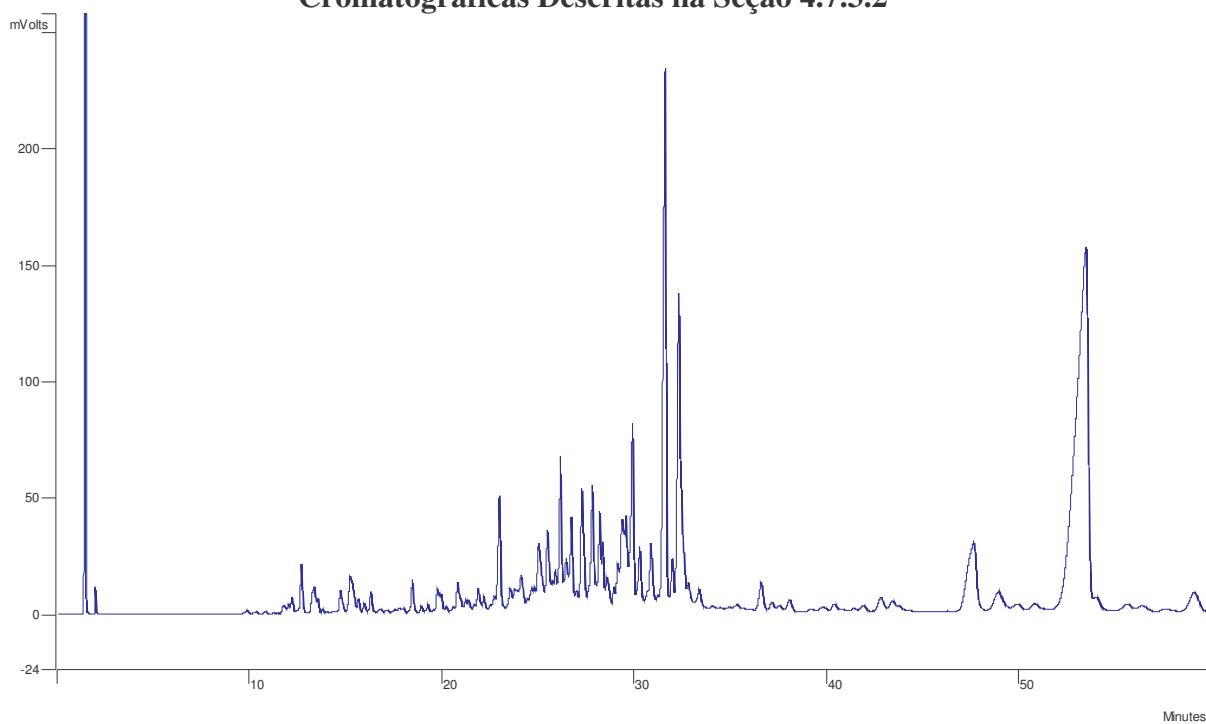


Figura 5.28. CG-DIC do Óleo de Vetiver de Origem Brasileira obtido por Hidrodestilação com Pré-Tratamento em NaOH (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

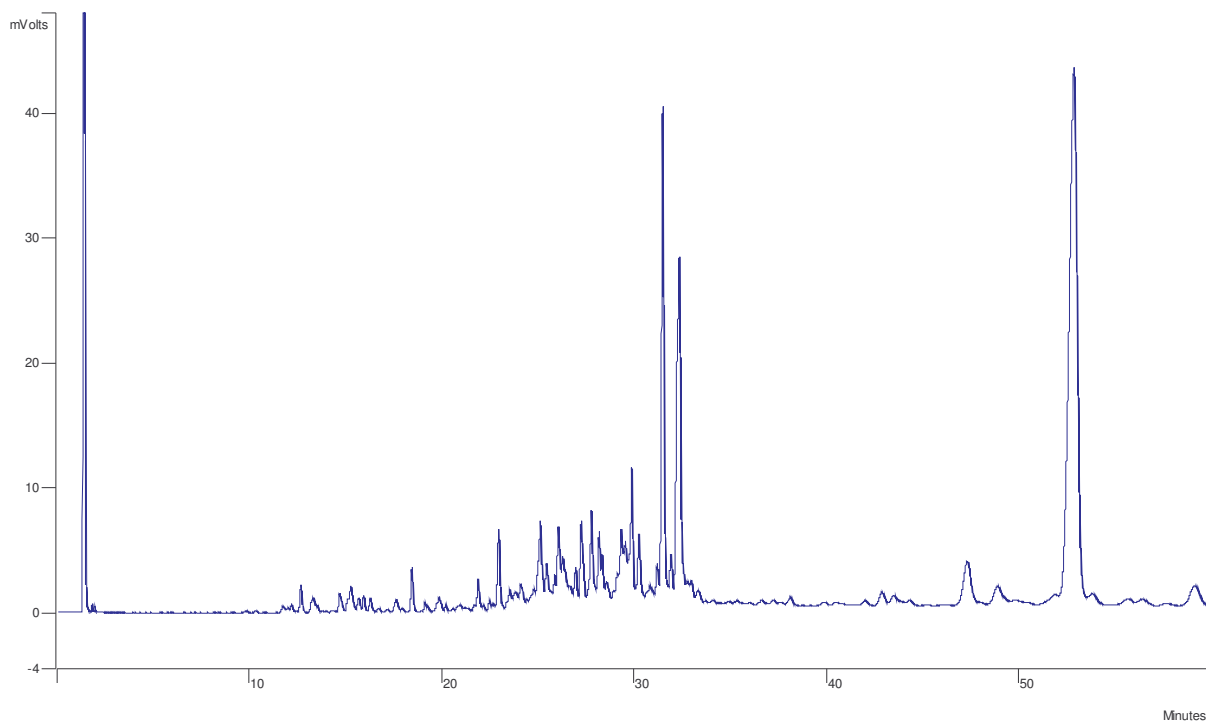


Figura 5.29. CG-DIC do Óleo de Vetiver de Origem Brasileira obtido por Hidrodestilação com Pré-Tratamento Enzimático (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

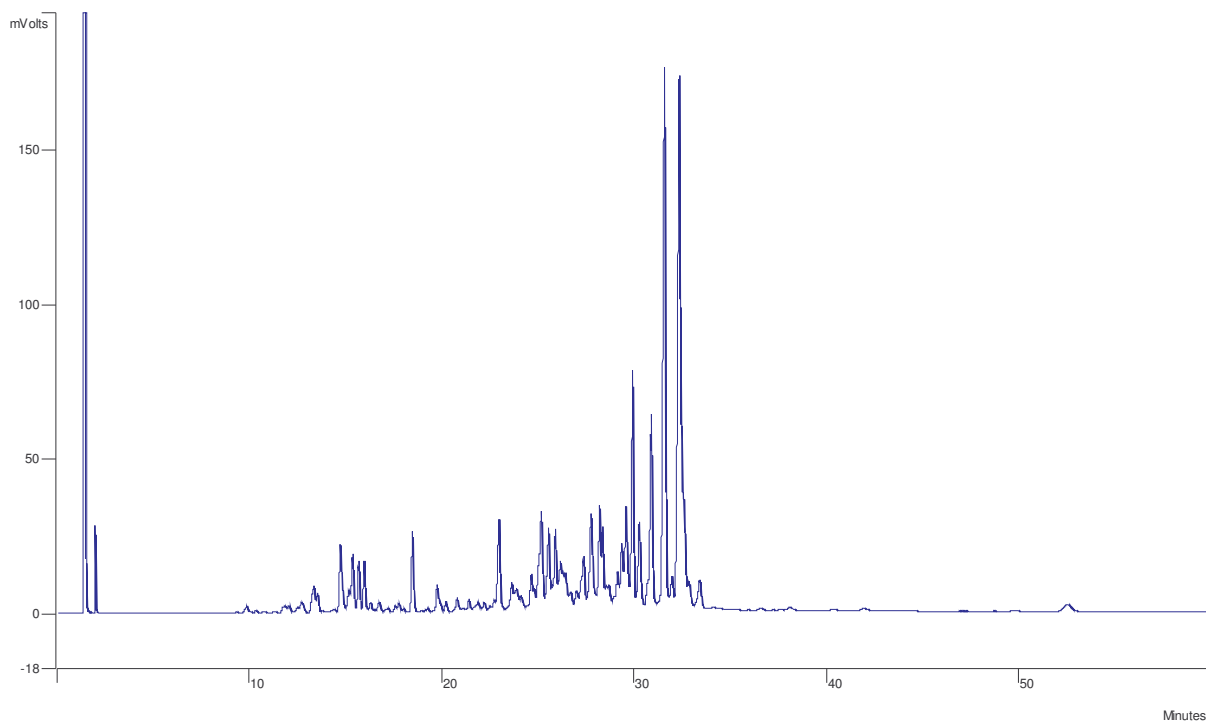
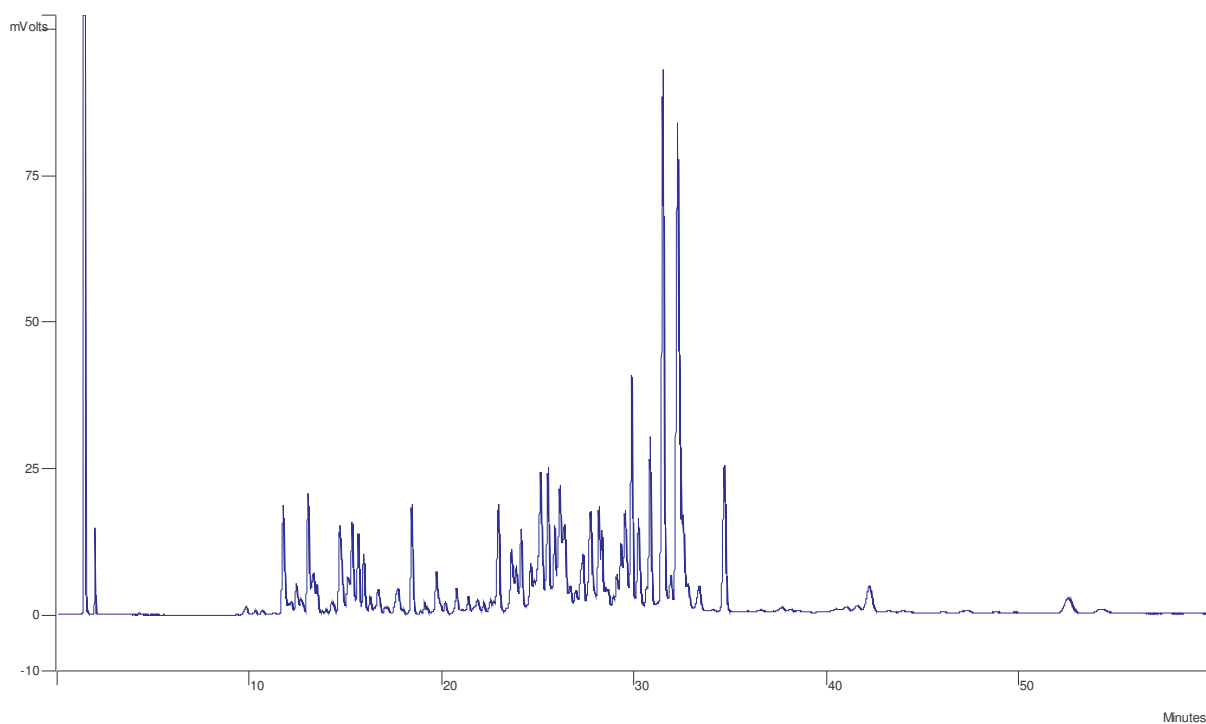
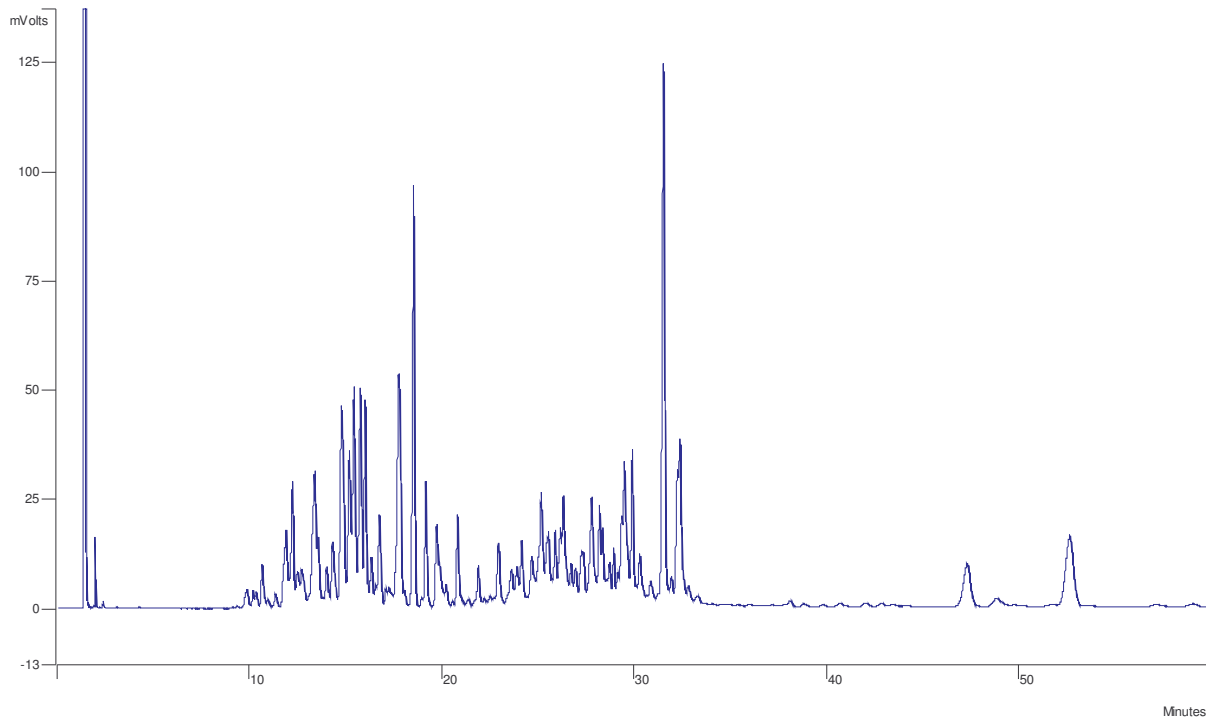


Figura 5.30. CG-DIC do Óleo de Vetiver da Variedade Haiti (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2



**Figura 5.31. CG-DIC do Óleo de Vetiver da Variedade Bourbon (Coluna Carbowax).
Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2**



**Figura 5.32. CG-DIC do Óleo de Vetiver da Variedade Java (Coluna Carbowax).
Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2**

5.3.5. Valorização do Óleo de Vetiver de Origem Brasileira

5.3.5.1. Separação da Fração Ácida do Óleo de Vetiver

A análise por CG indicou a presença de 76% de ácido zizanóico na fração volátil ionizável do óleo de vetiver, cuja massa representou 23% do extrato total. A rotação óptica específica do ácido zizanóico, após purificação, esteve de acordo aos dados da literatura (Hanayama et al, 1973), permitindo especificar a estereoestrutura do ácido zizanóico, bem como a dos seus compostos derivados, zizanoato de metila e khusimol, obtidos por transformação química.

Por outro lado, a análise por CG da fração não ionizável (neutra) mostrou um perfil similar àqueles das variedades Haiti e Bourbon, mais rico em álcoois sesquiterpênicos, e praticamente livre de ácido zizanóico, como pode ser observado na Tabela 5.9 e nos cromatogramas da Figura 5.33. Esta fração neutra representou 77% do extrato SFE total. Este resultado sugere que uma simples lavagem do extrato com uma solução básica pode ser capaz de remover a maior parte dos compostos ácidos da amostra, tornando sua composição química semelhante à dos óleos de vetiver de maior qualidade, tais como as variedades Haiti e Bourbon.

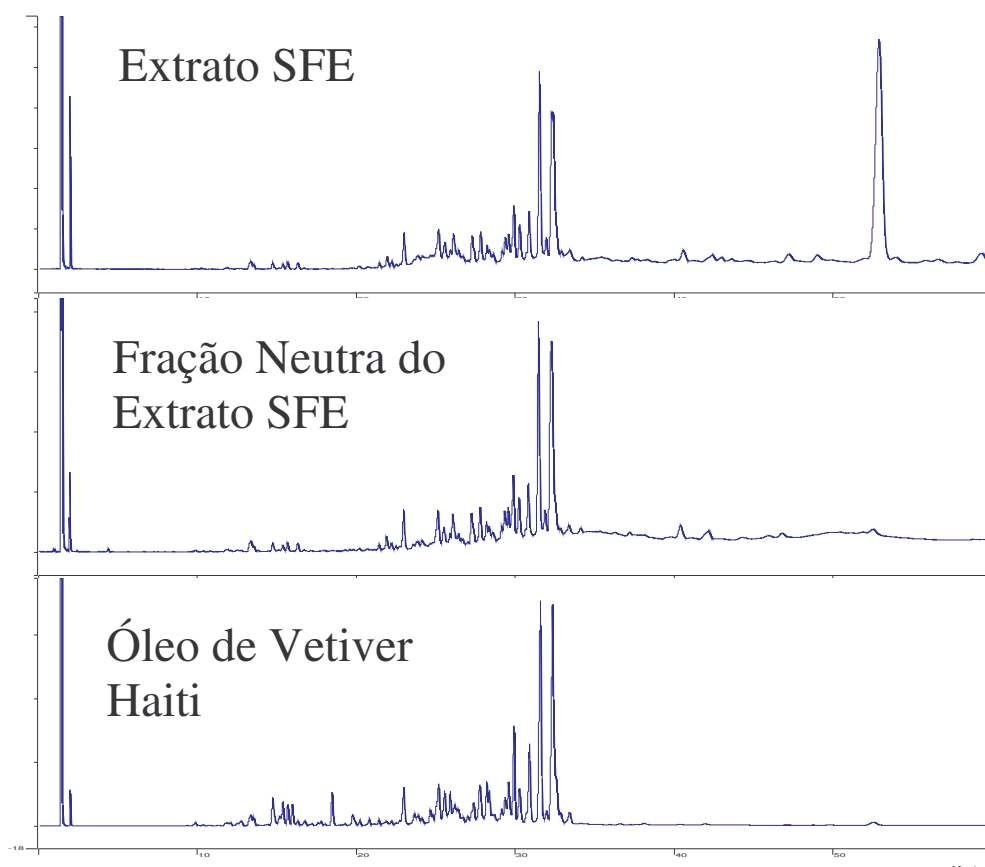


Figura 5.33. CG-DICs do Extrato de Vetiver obtido por SFE, sua Fração Neutra e Óleo Comercial da Variedade Haiti (Coluna Carbowax). Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

5.3.5.2. Síntese de Khusimol a partir de Ácido Zizanóico

Um dos compostos majoritários identificados nos extratos de vetiver de origem brasileira foi o ácido zizanóico, que não possui qualidade sensorial. Porém este ácido pôde ser quimicamente transformado por esterificação e redução em khusimol, cujo odor amadeirado é altamente apreciado em perfumes.

A esterificação do ácido zizanóico com diazometano resultou em um componente com alta pureza (86,3%) e rendimento de 72%. A análise deste composto por CG-DIC e CG-EM mostrou tratar-se do zizanoato de metila, após comparação do espectro de massa da Figura

5.34 com a literatura (Weyerstahl et al, 2000a). O cromatograma do zizanoato de metila está apresentado na Figura 5.35.

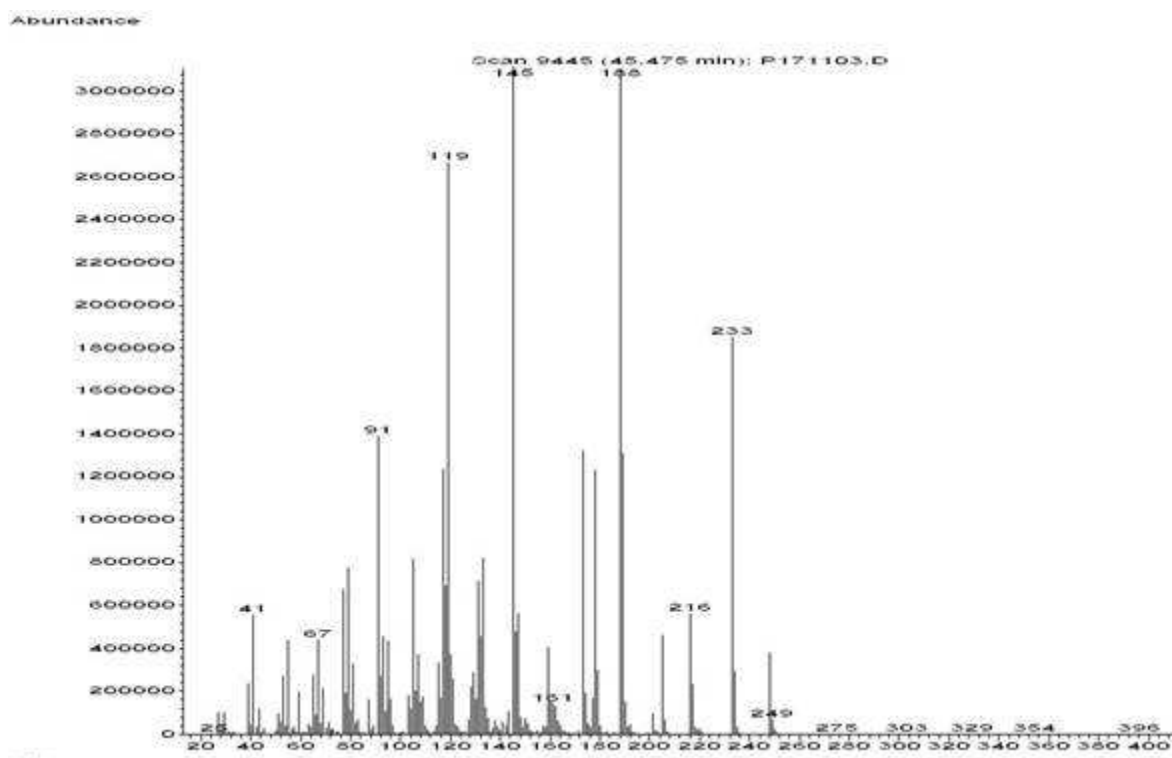


Figura 5.34. Espectro de Massa do Produto da Esterificação do Ácido Zizanóico com Diazometano, identificado como Zizanoato de Metila

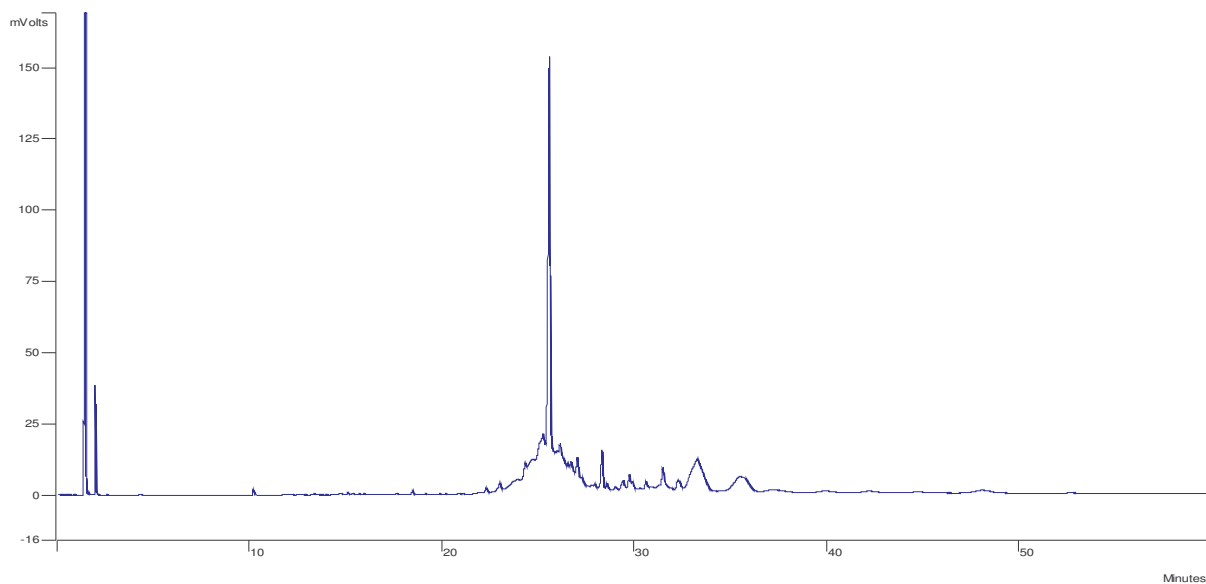


Figura 5.35. CG-DIC do Produto da Esterificação do Ácido Zizanóico com Diazometano, identificado como Zizanoato de Metila. Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

A redução do zizanoato de metila com LiAlH_4 resultou em um produto de alta pureza (91,0%), confirmado por CG-DIC e CG-EM como sendo khusimol, após comparação com a literatura (Adams, 2001). O rendimento da reação de redução foi de 90,7%. A Figura 5.36 mostra o espectro de massa do produto da redução, e a Figura 5.37 ilustra o cromatograma deste produto.

O rendimento da transformação do ácido zizanóico em khusimol, assim como a pureza do produto final, indica que esta transformação pode ser uma boa alternativa para aumentar o teor de álcoois no óleo de vetiver, e tornar sua composição química similar à dos óleos comerciais das variedades Haiti e Bourbon, como ilustra a Tabela 5.12. No entanto, os processos de esterificação e redução não podem ser efetuados sobre óleo todo, sob o risco de se modificar a composição química e perder compostos desejáveis. Logo, é indispensável fazer a separação prévia do ácido zizanóico. Em escala industrial é possível pensar na melhora da qualidade do óleo de vetiver brasileiro através de uma lavagem simples em solução básica, que resultaria na separação da sua fração ácida sem a necessidade de se usar solventes orgânicos. A redução do ácido zizanóico separado, gerando khusimol, poderia gerar um interessante valor agregado ao produto.

A esterificação do ácido zizanóico com diazometano é um processo inviável em escala industrial, devido à instabilidade do reagente e as condições de alta periculosidade em que se dá a reação. Este processo só é viável em escala de laboratório. Faz-se necessário então encontrar outro método para a esta transformação, para que ela possa ser feita em larga escala. Uma possibilidade é a esterificação enzimática sob condições supercríticas, que vem sendo usada para ácidos orgânicos (Goddard et al, 2000). Como este método não utiliza

reagentes perigosos nem tóxicos, o produto resultante poderia preservar seu caráter natural.

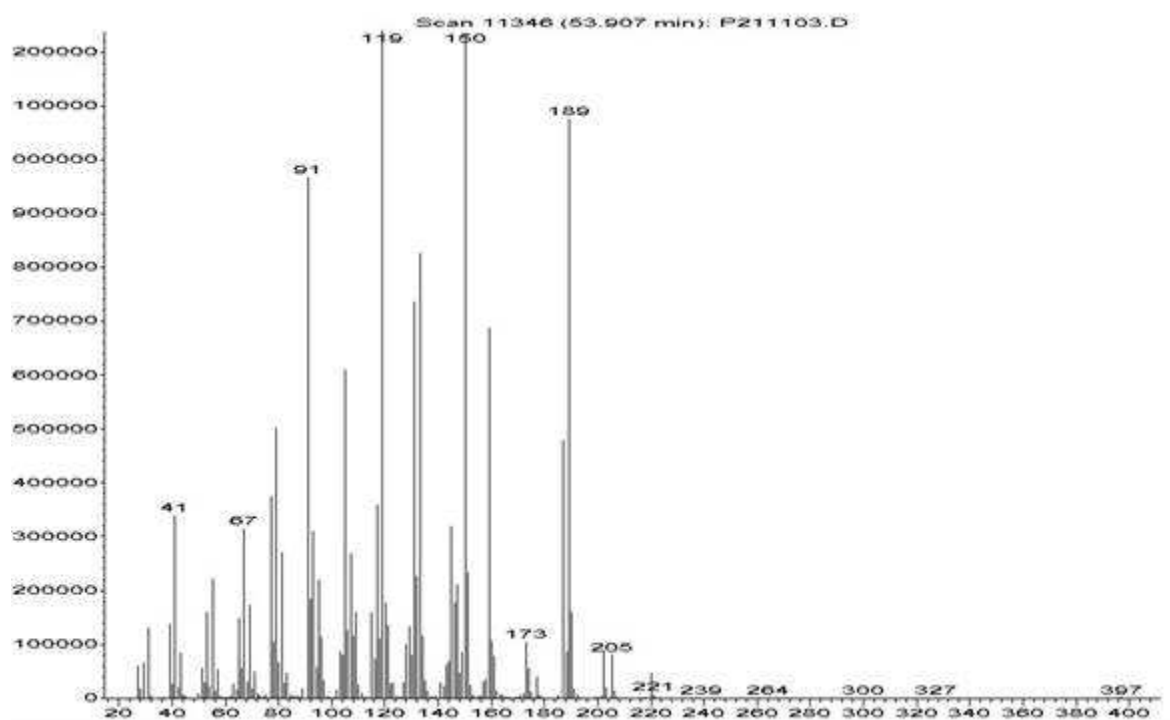


Figura 5.36. Espectro de Massa do Produto da Redução do Zizanoato de Metila com LiAlH_4 , identificado como Khusimol

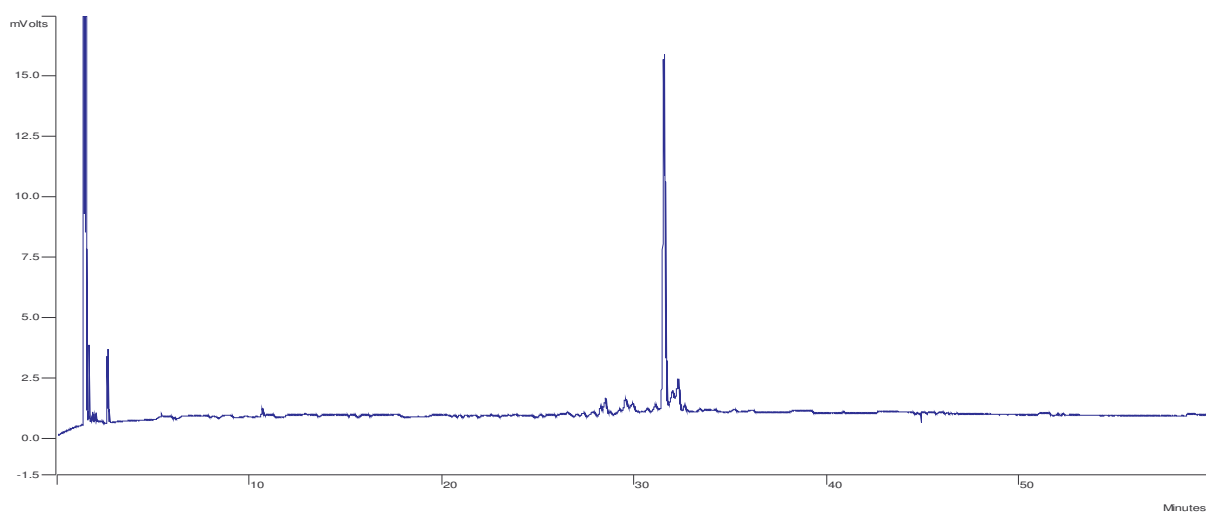


Figura 5.37. CG-DIC do Produto da Redução do Zizanoato de Metila com LiAlH_4 , identificado como Khusimol. Condições Cromatográficas Descritas na Seção 4.7.3.2

5.3.6. Avaliação Sensorial do Óleo de Vetiver

As amostras de óleo comercial de vetiver brasileiro, suas frações ácida e neutra e os extratos obtidos por SFE a 200 bar e 40 °C foram avaliados por especialistas em perfumaria (Société Ayrel, Liège, Bélgica e Société IPRA, Grasse, França). Os especialistas levaram em conta o perfil sensorial típico desejado no óleo de vetiver para aplicação em perfumes. Os testes consistiram nas descrições olfativas de cada amostra, que foram as seguintes (Martínez et al, 2004):

Amostra comercial. Semelhante ao óleo de vetiver da variedade Haiti; amadeirado e terroso sem caráter específico; não verde; não quente o suficiente; levemente doce; sem nota "queimada".

Fração neutra da amostra comercial. Amadeirado mas muito menos terroso; ainda menos verde e quente; pode ser usada como base de cipreste.

Fração ácida da amostra comercial. Levemente balsâmico; quente; doce; sem poder olfativo.

Extrato SFE. Sem caráter específico de vetiver; com reminiscência de resina de lírio florentino; sem poder olfativo; pode ser usado como aroma de alimentos em batatas ou aspargos.

A descrição olfativa foi condizente com a análise química dos extratos: as notas amadeiradas e terrosas características do óleo de vetiver concentraram-se na fração neutra do óleo, que possui perfil químico semelhante à variedade Haiti. A parte adocicada, não característica do óleo de vetiver, foi removida com o ácido zizanóico. O extrato SFE revelou ter uma aplicação potencial em alimentos, provavelmente devido aos compostos

não identificados que estão presentes neste extrato, mas não nos óleos obtidos por destilação.

6. CONCLUSÕES

- Este trabalho englobou o estudo da obtenção de extratos vegetais de três diferentes matérias-primas, usando vários métodos de extração, entre os quais foi dada ênfase à SFE. De modo geral, a SFE mostrou ter a capacidade de atingir maiores rendimentos que a hidrodestilação em menores tempos, pois a SFE possibilita a obtenção de compostos não voláteis. A vantagem da SFE sobre a extração com solvente orgânico é a facilidade da remoção do solvente, e a sua atoxicidade. No caso do vetiver, o uso de pré-tratamentos das raízes não aumentou o rendimento nem melhorou a cinética do processo de hidrodestilação, mostrando que o processo é lento devido à presença de compostos de volatilidade moderada, como os sesquiterpenos.
- No estudo da SFE foram avaliados critérios de aumento de escala, para reproduzir curvas de extração obtidas em coluna de 5 mL em uma coluna de 300 mL. Para a SFE de óleo de cravo-da-índia, a manutenção do tempo de residência do solvente no aumento de escala mostrou ser um critério válido, pois curvas similares foram obtidas com um aumento de escala de 20 vezes. Já na SFE de pimenta-longa e de vetiver não foi possível verificar a validade deste critério, nem do critério de manutenção da velocidade constante de solvente. Nestes casos, o acúmulo de extrato na linha de SFE e o possível arraste mecânico de material não solúvel em CO₂ comprometeu a validade das curvas de SFE obtidas, inviabilizando uma avaliação correta dos critérios de aumento de escala. Estes problemas foram causados devido às limitações dos equipamentos de SFE disponíveis. A análise química dos extratos explica em parte o sucesso dos testes de aumento de escala no caso do cravo, e os problemas ocorridos com a pimenta-longa e o vetiver. Sendo o óleo de cravo um

produto abundante na matéria-prima, de composição simples e sem compostos de alto peso molecular, a SFE neste caso pôde ser efetuada sem grandes problemas operacionais. Já os extratos de pimenta-longa e vetiver, por terem uma constituição mais complexa e com compostos pesados, proporcionaram os problemas relatados. O cravo-da-índia segue sendo, portanto, o melhor sistema modelo para o estudo da cinética de SFE.

- Os modelos matemáticos aplicados às curvas de SFE apresentaram boa capacidade de ajuste aos dados experimentais. No entanto, o modelo de Sovová (1994) com o ajuste dos coeficientes de transferência de massa nas fases fluida e sólida permite, além de um bom ajuste, uma boa interpretação física dos fenômenos que ocorrem no processo.
- Ao contrário da expectativa, o extrato de pimenta-longa mostrou ter uma concentração muito baixa de safrol. Logo, a variedade da espécie *Piper aduncum* estudada neste trabalho não pode ser considerada uma fonte potencial desta substância. Por outro lado, a presença de outros compostos importantes como a DMC (2',6'-Dihidroxi-4'-Metoxichalcona) não foi verificada. O uso de outros métodos analíticos tais com cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a análise do extrato de pimenta-longa visando a detecção de compostos como a DMC é uma sugestão para trabalhos futuros com esta planta.
- Conforme esperado, os extratos de vetiver apresentaram uma composição química altamente complexa, na qual muitos dos compostos não puderam ser identificados. Mesmo assim, foram identificados e quantificados 28 compostos, o que constituiu um grande avanço, dada a dificuldade na análise por CG e CG-EM deste produto. Os extratos de vetiver de origem brasileira apresentaram uma alta concentração de ácido zizanóico quando comparados a amostras de outras origens, independentemente do método de extração

usado, indicando que a presença deste composto se deve a características da matéria-prima. Porém, neste trabalho foi apresentada a possibilidade de valorizar o óleo de vetiver brasileiro através da remoção, isolamento e transformação do ácido zizanóico no álcool correspondente. Uma sugestão para a seqüência deste trabalho é o estudo de uma técnica viável industrialmente para esta transformação, tal como a esterificação em meio supercrítico. A análise da fração não volátil dos extratos de vetiver também deve ser feita, pois nela pode haver compostos com interessantes propriedades funcionais.

7. REFERÊNCIAS

ADAMS, R.P.; **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy**, Allure Publisher, Carol Stream, IL, EUA. 2001.

AKGÜN, M.; AKGÜN, N.A.; DINÇER, S. Extraction and Modeling of Lavender Flower Essential Oil Using Supercritical Carbon Dioxide, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 39, p. 473-477, 2000.

ALONSO, E.; CANTERO, F.J.; GARCÍA, J.; COCERO, M.J. Scale-up for a Process of Supercritical Extraction with Adsorption of Solute onto Active Carbon. Application to Soil Remediation, **Journal of Supercritical Fluids**, 24, p. 123-135, 2002.

ANDERSEN, N.H. The Structures of Zizanol and Vetiselinol, **Tetrahedron Letters**, 21, p. 1755-1758, 1970.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K.M. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide**, Pergamon Press, 1^a edição, 1976.

ANÔNIMO. Géranium et Vétiver Bourbon: Etat des Lieux, **Parfums Cosmétiques**

Actualités, 174, p. 42-43, 2003.

ANÔNIMO. Le Marché des Plantes à Parfums, **Parfums Cosmétiques Actualités**, 114, p. 68-69, 1998.

ANÔNIMO. Les Gammes de Matières Premières Charabot, acesado em março de 2004, http://www.charabot.fr/MP/mp_gamme.asp.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction of Pupunha (*Guililema speciosa*) Oil in a Fixed Bed using Carbon Dioxide, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 17, p. 297-306, 2000.

ARCTANDER, S. **Perfume and Flavor Materials from Natural Origin**, Elizabeth, NJ, p. 649-653, 1960.

BAUDOUX, D. **L'Aromathérapie: Se Soigner par les Huiles Essentielles**, Amyris SPRL Editions, Bruxelas, Bélgica, 2002.

BERNA, A.; TÁRREGA, A.; BLASCO, M.; SUBIRATS, S. Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil from Orange Peel; Effect of the Height of the Bed, **Journal of Supercritical Fluids**, 18, p. 227-237, 2000.

BOMBARDA, I.; GAYDOU, E.M.; SMADJA, J.; FAURE, R. Sesquiterpenic Epoxides and Alcohols Derived from Hydrocarbons of Vetiver Essential Oil, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, vol. 44, p. 217-222, 1996.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and Applications to Separation Processes**, 1ª Edição, Steinkopff Darmstadt, New York, Springer, 1994.

CANELA, A.P.R.F.; ROSA, P.T.V.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction of Fatty Acids and Carotenoids from the Microalgae *Spirulina maxima*, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 41, p. 3012-3018, 2002.

CARVALHO JÚNIOR, R.; MOURA, L.S.; ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction from Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic Data, Extract's Global Yield, Composition and Antioxidant Activity, **Journal of Supercritical Fluids**, no prelo, 2005.

CHEN, H.M.; ZHENG, C.R.; TU, C.; SHEN, Z.G. Chemical Methods and Phytoremediation of Soil Contaminated with Heavy Metals, **Chemosphere**, 41, p. 229 - 234, 2000.

CHOMCHALOW, N. **Manual of the International Training Course on the**

Vetiver System, ORDPB, Bangkok, Tailândia, 2000.

CHOWDHURY, A.R.; KUMAR, D.; LOHANI, H.; GC-MS Analysis of Essential Oils of *Vetiveria zizanioides* (Linn.) Nash Roots, **Fafai Journal**, abril-junho, p. 33-35, 2002.

COCERO, M.J.; GARCIA, J. Mathematical Model of Supercritical Extraction Applied to Oil Seed Extraction by CO₂ + Saturated Alcohol – I. Desorption Model, **Journal of Supercritical Fluids**, 20, p. 229–243, 2001.

COELHO, J.A.P.; PEREIRA, A.P.; MENDES, R.L.; PALAVRA, A.M.F. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of *Foeniculum vulgare* Volatile Oil, **Flavour and Fragrance Journal**, 18 (4), p. 316-319, 2003.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 85.

DEL VALLE, J.M.; JIMENEZ, M.; DE LA FUENTE, J.C. Extraction Kinetics of Pre-Pelletized Jalapeño Peppers with Supercritical CO₂, **Journal of Supercritical Fluids**, 25 (1), p. 33-44, 2003.

DEL VALLE, J.M.; NAPOLITANO, P.; FUENTES, N. Estimation of Relevant Mass Transfer Parameters for the Extraction of Packed Substrate Beds Using Supercritical Fluids, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 39, p.

4720–4728, 2000.

DEL VALLE, J.M.; RIVERA, O.; MATTEA, M.; RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; FLORES, A. Supercritical CO₂ Processing of Pretreated Rosehip Seeds: Effect of Process Scale on Oil Extraction Kinetics, **Journal of Supercritical Fluids**, 31-2, p. 159-174, 2004.

DOMINGUEZ, H.; NUÑEZ, M.J.; LEMA, J.M. Enzyme-Assisted Hexane Extraction of Soya Bean Oil, **Food Chemistry**, 54, p. 223-231, 1995.

DOMINGUEZ, H.; SINIERO, J.; NUÑEZ, M.J.; LEMA, J.M. Enzymatic Treatment of Sunflower Kernels before Oil Extraction, **Food Research International**, 6, p. 537-545, 1996.

DUDAI, N.; WEINBERG, Z.G.; LARKOV, O.; RAVID, U.; ASHBELL, G.; PUTIEVSKY, E. Changes in Essential Oil during Enzyme-Assisted Ensiling of Lemongrass (*Cymbopogon citratus* Stapf) and Lemon Eucalyptus (*Eucalyptus citriodora* Hook), **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 491, p. 2262-2266, 2001.

EGGERS, R.; SIEVERS, U. Current State of Extraction of Natural Materials with Supercritical Fluids and Developmental Trends, in JOHNSTON, K.P.; PENNINGER, J.M.L. **Supercritical Fluid Science and Technology**, American

Chemical Society, Washington, DC, 1989.

ESQUÍVEL, M.M.; BERNARDO-GIL, M.G.; KING, M.B. Mathematical Models for Supercritical Extraction of Olive Husk Oil, **Journal of Supercritical Fluids**, 16, p. 43-58, 1999.

FERREIRA, S.R.S. **Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Oleoresina Essencial de Pimenta-do-Reino**. Campinas, 1996. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Modeling the Extraction of Carotene and Lipids from Pressed Palm Oil (*Elaes guineensis*) Fibers using Supercritical CO₂, **Journal of Supercritical Fluids**, 18, p. 35-47, 2000

FULLANA, M.; TRABELSI, F.; RECASENS, F. Use of Neural Net Computing for Statistical and Kinetic Modelling and Simulation of Supercritical Fluid Extractors, **Chemical Engineering Science**, 55, p. 79-95, 2000.

GODDARD, R.; BOSLEY, J.; AL-DURI, B. Esterification of Oleic Acid and Ethanol in Plug Flow (Packed Bed) Reactor under Supercritical Conditions- Investigations of Kinetics, **Journal of Supercritical Fluids**, 18, p. 121-130, 2000.

GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 26, p. 401-407, 1993.

GÜLÇİN, I.; SAT, I.G.; BEYDEMİR, S.; ELMASTAS, M.; KÜFREVİOĞLU, O.I. Comparison of Antioxidant Activity of Clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) Buds and Lavender (*Lavandula stoechas* L.), **Food Chemistry**, 87 (3), p. 393-400, 2004.

HANAYAMA, N.; KIDO, F.; TANAKA, R.; UDA, H.; YOSHIKOSHI, A. Sesquiterpenoids of Vetiver Pil - I: The Structures of Zizanoic Acid and Related Constituents, **Tetrahedron**, 29, p. 945-954, 1973.

JOULAIN, D.; KÖNIG, W.A. **The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons**, E. B. Verlag, Hamburgo, Alemanha, 1998.

KIM, K.H.; HONG, J. A Mass Transfer Model for Super- and Near-Critical CO₂ Extraction of Spearmint Leaf Oil, **Separation Science and Technology**, 37 (10), p. 2271-2288, 2002.

KIRIAMITI, H.K.; RASCOL, E.; MARTY, A.; CONDORET, J.S. Extraction Rates of Oil from High Oleic Sunflower Seeds with Supercritical Carbon Dioxide, **Chemical Engineering and Processing**, 41 (8), 711-718, 2002.

LEONARD, J.; LYGO, B.; PROCTER, B. **Advanced Practical Organic Chemistry**, Blackie Academic & Professional, 2ª edição, Grã-Bretanha, p. 104-105, 1995.

LOHÉZIC-LE DÉVÉHAT, F.; BAKHTIAR, A.; BÉZIVIN, C.; AMOROS, M.; BOUSTIE, J. Antiviral and Cytotoxic Activities of Some Indonesian Plants, **Fitoterapia**, 73, p. 400-405, 2002.

MANNINEN, P.; PAKARINEN, J.; KALLIO, H. Large-Scale Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Supercritical Carbon Dioxide Countercurrent Extraction of Cloudberry Seed Oil, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 45, p. 2533–2538, 1997.

MARTÍNEZ, J. **Estudo de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólido-Fluido durante Processos de Extração Supercrítica**. Campinas, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of Supercritical Fluid Extraction of Black Pepper Volatile Oil, in: **IV Brazilian Meeting on Supercritical Fluids**, Salvador-BA, 2001.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A.R.; ROSA, P.T.V.; MARQUES, M.O.M.;

MEIRELES, M.A.A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 42 (5), p. 1057-1063, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P.T.V.; MENUT, C.; LEYDET, A.; BRAT, P.; PALLET, D.; MEIRELES, M.A.A. Valorization of Brazilian Vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) Oil, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, p. 6578-6584, 2004.

McLAFFERTY, F.W.; STAUFFER, D.B. **The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data**, vol. II, Wiley, New York, NY, EUA, 1989.

MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction from Solid: Process Design Data (2001-2003), **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 7, p. 321-330, 2003.

MENDEZ-SANTIAGO, J.; TEJA, A.S. Solubility of Solids in Supercritical Fluids: Consistency of Data and a New Model for Cosolvent Systems, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 39, P. 4767-4771, 2000.

MENON, K.V.; GARG, S.L. Inhibitory Effect of Clove on *Listeria monocytogenes* in Meat and Cheese, **Food Microbiology**, 18, p. 647-650, 2001.

MING, L.C.; MARQUES, M.O.M. **Produção Sazonal de Óleo Essencial e Teor de Safrol em uma População Natural de *Piper aduncum* L. em Adrianópolis-PR.** Parte integrante do relatório n° 1 do projeto temático 1999/01962-1 da FAPESP, Campinas, 2001.

MOREIRA, D.L.; GUIMARÃES, E.F.; KAPLAN, M.A.C. A Chromene from *Piper aduncum*, **Phytochemistry**, 48, p. 1075-1077, 1998.

MOURA, L.S.; CARVALHO JÚNIOR, R.; STEFANINI, M.B.; MING, L.C.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction from Fennel (*Foeniculum vulgare*): Global Yield, Composition and Kinetic Data, **Journal of Supercritical Fluids**, no prelo, 2005.

Norme Internationale ISO/FDIS 4716:2002 (F), **Huile Essentielle de Vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash]**, ISO, 2002.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 39, p. 4531-4535, 2000.

PORTILLO-PRIETO, R. **Extração do Óleo Essencial de Khoa (*Satureja boliviana* Benth Briq) por Diferentes Processos: Destilação por Arraste a Vapor, Solventes Orgânicos e Dióxido de Carbono Pressurizado.** Campinas,

1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

POUCHER, W.A. **Perfumes, Cosmetics and Soaps**, volume 1, Chapman and Hall, Londres, Grã-Bretanha, 1974.

POVH, N.P.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil and Oleoresin from Chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert), **Journal of Supercritical Fluids**, 21, p. 245–256, 2001.

REVERCHON, E. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products, **Journal of Supercritical Fluids**, 10, p. 1-37, 1997.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Modeling and Simulation of the Supercritical CO₂ Extraction of Vegetable Oils, **Journal of Supercritical Fluids**, 19, p. 161–175, 2001.

RODRIGUES, V.M.; SOUSA, E.M.B.; MONTEIRO, A.R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Determination of the Solubility of Extracts from Vegetable Raw Material in Pressurized CO₂: a Pseudo-Ternary Mixture Formed by Cellulosic Structure + Solute + Solvent, **Journal of Supercritical Fluids**, 22, p. 21-36, 2002.

ROY, B.C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 35, p. 607-612, 1996.

SOLOMON, C. **Encyclopedia of Asian Food**, Periplus Editions, Boston, MA, 1998.

SOUZA, A.T.; CORAZZA, M.L.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R.; MEIRELES, M.A.A. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO₂, **Journal of Chemical and Engineering Data**, 49 (2), p. 352-356, 2004.

SOVOVÁ, H. Mathematical Model for Supercritical Fluid Extraction of Natural Products and Extraction Curve Evaluation, **Journal of Supercritical Fluids**, 33-1, p. 35-52, 2005.

SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ - I. Modeling of Extraction Curves, **Chemical Engineering Science**, 49 (3), p. 409-414, 1994.

SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ - II. Extraction of Grape Oil, **Chemical Engineering Science**, 49 (3), p. 415-420, 1994.

SOVOVÁ, H.; SAJFRTOVA, M.; BÁRTLOVÁ, M.; OPLETAL, L. Near-Critical Extraction of Pigments and Oleoresin from Stinging Nettle Leaves, **Journal of Supercritical Fluids**, 30, p. 213-224, 2004.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions, **AiChE Journal**, 35, p. 1029-1031, 1989.

TORRES-SANTOS, E.C.; MOREIRA, D.L.; KAPLAN, M.A.C.; MEIRELLES, M.N.; ROSSI-BERGMANN, B. Selective Effect of 2'-6'-Dihidroxy-4'-Methoxychalcone Isolated from *Piper aduncum* on *Leishmania amazonensis*, **Antimicrobial Agents and Chemoterapy**, 43, p. 1234-1241, 1999.

TSCHERNING, K.; LEIHNER, D.E.; HILGER, T.H.; MÜLLER-SÄMANN, K.M.; EL SHARKAWY, M.A. Grass Barriers in Cassava Hillside Cultivation: Rooting Patterns and Root Growth Dynamics, **Field Crops Research**, 43, p. 131 - 140, 1995.

VELLUTI, A.; SANCHIS, V.; RAMOS, A.J.; EGIDO, J.; MARÍN, S. Inhibitory Effect of Cinnamon, Clove, Lemongrass, Oregano and Palmarose Essential Oils on Growth and Fumonisin B₁ Production by *Fusarium proliferatum* in Maize Grain, **International Journal of Food Microbiology**, 89 (2-3), p. 145-154, 2003.

VERHULST, P.F. Notice sur la Loi que la Population Suit dans son Accroissement, **Correspondance Mathématique et Physique**, Tome X, p. 113-121, 1838.

WADT, L.H.O.; EHRINGHAUS, C.; KAGEYAMA, P.Y. Genetic Diversity of "Pimenta Longa" Genotypes (Piper spp., Piperaceae) of the Embrapa Acre Germplasm Collection, **Genetics and Molecular Biology**, 27 (1), p. 74-82, 2004.

WEYERSTAHL, P.; MARSCHALL, H.; SPLITTGERBER, U.; WOLF, D. 1,7-Cyclogermacra-1(10),4-dien-15-al, a Sesquiterpene with a Novel Skeleton, and Other Sesquiterpenes from Haitian Vetiver Oil, **Flavour and Fragrance Journal**, 15, p. 61-83, 2000a.

WEYERSTAHL, P.; MARSCHALL, H.; SPLITTGERBER, U.; WOLF, D. Analysis of the Polar Fraction of Haitian Vetiver Oil, **Flavour and Fragrance Journal**, 15, p. 153-173, 2000b.

WEYERSTAHL, P.; MARSCHALL, H.; SPLITTGERBER, U.; WOLF, D. New *cis*-Eudesm-6-ene Derivatives from Vetiver oil, **Liebigs Annalen/Recueil**, p. 1783-1787, 1997.

WEYERSTAHL, P.; MARSCHALL, H.; SPLITTGERBER, U.; WOLF, D. New Sesquiterpene Ethers from Vetiver Oil, **Liebigs Annalen**, p. 1195-1199, 1996.

YODA, S.K.; MARQUES, M.O.M.; PETENATE, A.J.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction from *Stevia rebaudiana* Bertoni using CO₂ and CO₂ + Water: Extraction Kinetics and Identification of Extracted Components, **Journal of Food Engineering**, 57 (2), p. 125-134, 2003.

ZETZL, C.; BRUNNER, G.; MEIRELES, M.A.A. Standardized Low-Cost Batch SFE-Units for University Education and Comparative Research, **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**, Versailles, França, I, p. 577-581, 2003.

ANEXOS

I. Fotos dos Equipamentos Utilizados



Equipamento 1. Sistema de hidrodestilação para obtenção de óleo de vetiver



Equipamento 2. Unidade de SFE (TUHH, Hamburg, Alemanha)

II. Tabelas de Dados dos Experimentos Cinéticos

A numeração dos experimentos corresponde ao caderno de laboratório usado para este trabalho.

Tabela Anexa II.1. Experimento 02. SFE de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C e Vazão de $9,1 \times 10^{-6}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 5 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	0,1011	0,1011	2,54	0,19
2	10	0,0861	0,1872	4,70	0,35
3	15	0,0687	0,2559	6,43	0,48
4	25	0,0751	0,3310	8,32	0,61
5	35	0,0437	0,3747	9,42	0,70
6	45	0,0332	0,4079	10,25	0,76
7	57	0,0200	0,4279	10,75	0,79
8	67	0,0109	0,4388	11,03	0,81
9	77	0,0128	0,4516	11,35	0,84
10	87	0,0103	0,4619	11,61	0,86
11	97	0,0087	0,4706	11,82	0,87

Tabela Anexa II.2. Experimento 03. SFE de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C e Vazão de $6,22 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	1,5585	1,5585	0,86	0,06
2	10	1,5805	3,1390	1,73	0,13
3	15	1,4745	4,6135	2,54	0,19
4	20	1,1927	5,8062	3,19	0,24
5	25	0,9944	6,8006	3,74	0,28
6	30	0,9658	7,7664	4,27	0,32
7	40	1,7608	9,5272	5,24	0,39
8	50	1,5908	11,1180	6,11	0,45
9	60	1,2682	12,3862	6,81	0,50
10	70	1,1713	13,5575	7,45	0,55
11	80	1,0742	14,6317	8,04	0,59
12	90	1,0045	15,6362	8,59	0,64

Tabela Anexa II.3. Experimento 04. SFE de Cravo-da-Índia a 150 bar, 25 °C e Vazão de $7,08 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	3,4538	3,4538	1,71	0,12
2	10	3,1738	6,6276	3,29	0,22
3	15	1,8851	8,5127	4,22	0,28
4	20	1,8509	10,3636	5,14	0,35
5	30	3,3551	13,7187	6,81	0,46
6	40	2,5514	16,2701	8,07	0,54
7	50	1,8856	18,1557	9,01	0,60
8	60	1,9828	20,1385	9,99	0,67
9	70	1,9059	22,0444	10,94	0,73
10	85	2,1396	24,1480	11,98	0,80
11	100	1,7837	25,9677	12,89	0,86
12	115	1,4682	27,4359	13,62	0,91
13	130	1,2912	28,7271	14,26	0,96
14	145	0,9314	29,6585	14,72	0,99

Tabela Anexa II.4. Experimento 08. SFE de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C e Vazão de $1,84 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	2,4061	2,4061	2,94	0,22
2	10	1,5514	3,9575	4,84	0,36
3	15	1,3793	5,3368	6,53	0,48
4	20	0,9673	6,3041	7,71	0,57
5	25	0,6458	6,9499	8,50	0,63
6	30	0,4527	7,4026	9,06	0,67
7	35	0,3337	7,7363	9,46	0,70
8	40	0,2359	7,9722	9,75	0,72
9	50	0,3747	8,3469	10,21	0,75
10	60	0,2329	8,5798	10,50	0,78
11	70	0,1907	8,7705	10,73	0,79
12	80	0,0655	8,8360	10,81	0,80

Tabela Anexa II.5. Experimento 09. SFE de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C e Vazão de $1,84 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	1,3790	1,3790	1,69	0,12
2	10	1,2669	2,6459	3,23	0,24
3	15	1,1424	3,7883	4,63	0,34
4	20	0,8811	4,6694	5,71	0,42
5	25	0,7503	5,4197	6,62	0,49
6	30	0,6082	6,0279	7,37	0,54
7	35	0,5378	6,5657	8,03	0,59
8	40	0,3598	6,9255	8,47	0,63
9	55	0,7236	7,6491	9,35	0,69
10	70	0,3228	7,9719	9,75	0,72
11	85	0,1793	8,1512	9,96	0,74

Tabela Anexa II.6. Experimento 60. SFE de Cravo-da-Índia a 100 bar, 35 °C e Vazão de $9,00 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	1,5548	1,5548	3,68	0,22
2	10	1,3087	2,8635	6,78	0,40
3	15	0,8063	3,6698	8,68	0,51
4	20	0,7196	4,3894	10,39	0,61
5	30	1,0253	5,4147	12,81	0,75
6	40	0,6193	6,0340	14,28	0,83
7	50	0,3922	6,4262	15,21	0,89
8	60	0,2594	6,6856	15,82	0,93
9	70	0,1751	6,8607	16,23	0,95
10	80	0,1230	6,9837	16,53	0,97
11	90	0,0847	7,0684	16,73	0,98
12	100	0,0609	7,1293	16,87	0,99
13	Lavagem	0,0420	7,1713	16,97	0,99

Tabela Anexa II.7. Experimento 70: SFE de Pimenta-Longa a 300 bar, 40 °C, Vazão de $1,25 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 5 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	10	0,0111	0,0111	0,34	0,17
2	20	0,0099	0,0210	0,64	0,32
3	30	0,0062	0,0272	0,83	0,42
4	40	0,0009	0,0281	0,86	0,43
5	50	0,0009	0,0290	0,88	0,44
6	60	0,0002	0,0292	0,89	0,45
7	70	0,0004	0,0296	0,90	0,45
8	80	0,0001	0,0297	0,91	0,46
9	90	0,0155	0,0452	1,38	0,69
10	101	0,0013	0,0465	1,42	0,71
11	110	0,0007	0,0472	1,44	0,72
12	120	0,0002	0,0474	1,45	0,73
13	Lavagem	0,0180	0,0654	1,99	1,00

Tabela Anexa II.8. Experimento 71: SFE de Pimenta-Longa a 300 bar, 40 °C, Vazão de $1,25 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 5 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	10	0,0025	0,0025	0,08	0,04
2	20	0,0019	0,0044	0,13	0,07
3	30	0,0014	0,0058	0,18	0,09
4	40	0,0015	0,0073	0,22	0,11
5	50	0,0021	0,0094	0,29	0,14
6	60	0,0010	0,0104	0,32	0,16
7	70	0,0055	0,0159	0,48	0,24
8	80	0,0035	0,0194	0,59	0,30
9	90	0,0004	0,0198	0,60	0,30
10	110	0,0007	0,0205	0,63	0,31
11	130	0,0001	0,0206	0,63	0,32
12	Lavagem	0,0482	0,0688	2,10	1,05

Tabela Anexa II.9. Experimento 73: SFE de Pimenta-Longa a 300 bar, 40 °C, Vazão de $2,55 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	10	0,4441	0,4441	0,67	0,34
2	20	0,1360	0,5801	0,87	0,44
3	30	0,0992	0,6793	1,02	0,51
4	40	0,0752	0,7545	1,14	0,57
5	50	0,1036	0,8581	1,29	0,65
6	60	0,0925	0,9506	1,43	0,72
7	70	0,0612	1,0118	1,52	0,77
8	80	0,0525	1,0643	1,60	0,81
9	90	0,0583	1,1226	1,69	0,85
10	100	0,0560	1,1786	1,78	0,89
11	110	0,0662	1,2448	1,87	0,94
12	120	0,0697	1,3145	1,98	0,99
13	Lavagem	0,0202	1,3347	2,01	1,01

Tabela Anexa II.10. Experimento 76: SFE de Pimenta-Longa a 300 bar, 40 °C, Vazão de $2,55 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	0,2814	0,2814	0,42	0,21
2	10	0,2442	0,5256	0,79	0,40
3	20	0,1901	0,7157	1,08	0,54
4	30	0,1374	0,8531	1,28	0,65
5	40	0,1109	0,9640	1,45	0,73
6	50	0,0894	1,0534	1,59	0,80
7	60	0,0724	1,1258	1,69	0,85
8	75	0,1317	1,2575	1,89	0,95
9	90	0,1347	1,3922	2,10	1,05
10	110	0,1947	1,5869	2,39	1,20
11	130	0,1402	1,7271	2,60	1,31
12	150	0,0820	1,8091	2,72	1,37
13	170	0,0621	1,8712	2,82	1,42
14	190	0,0553	1,9265	2,90	1,46
15	220	0,0823	2,0088	3,02	1,52
16	250	0,0679	2,0767	3,13	1,57

Tabela Anexa II.11. Extração de Óleo de Vetiver por Hidrodestilação a partir de Raízes Moídas sem Outro Pré-Tratamento

Nº	Tempo (min)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
1	120	0,3992	0,79
2	240	0,005	1,19
3	360	0,7105	1,41
4	420	0,7628	1,51
5	540	0,8113	1,61
6	660	0,8635	1,71
7	780	0,9259	1,84

Tabela Anexa II.12. Extração de Óleo de Vetiver por Hidrodestilação a partir de Raízes Moídas com Pré-Tratamento em N₂ Líquido

Nº	Tempo (min)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
1	60	0,201	0,50
2	120	0,264	0,66
3	162	0,344	0,85
4	223	0,427	1,06
5	283	0,467	1,16
6	343	0,511	1,27
7	403	0,547	1,36
8	462	0,578	1,43
9	522	0,592	1,47
10	582	0,619	1,54
11	622	0,646	1,60
12	697	0,666	1,65
13	757	0,682	1,69
14	817	0,698	1,73
15	877	0,705	1,75

Tabela Anexa II.13. Extração de Óleo de Vetiver por Hidrodestilação a partir de Raízes Moídas com Pré-Tratamento em NaOH

Nº	Tempo (min)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
1	120	0,4375	0,91
2	240	0,5729	1,19
3	360	0,6559	1,37
4	420	0,692	1,44
5	540	0,7321	1,53
6	660	0,7685	1,60
7	780	0,8117	1,69
8	960	0,8395	1,75

Tabela Anexa II.14. Extração de Óleo de Vetiver por Hidrodestilação a partir de Raízes Moídas com Pré-Tratamento Enzimático

Nº	Tempo (min)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
1	120	0,482	0,88
2	240	0,7185	1,31
3	360	0,8342	1,52
4	420	0,9073	1,65
5	540	0,9546	1,74
6	660	1,0034	1,82
7	780	1,0236	1,86
8	960	1,0475	1,90

Tabela Anexa II.15. Extração de Óleo de Vetiver por Hidrodestilação a partir de Raízes Moídas com Pré-Tratamento Enzimático

Nº	Tempo (min)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
1	120	0,4908	0,93
2	240	0,6971	1,32
3	360	0,8024	1,52
4	480	0,8689	1,64
5	600	0,9008	1,70
6	720	0,9416	1,78
7	840	0,9583	1,81
8	900	0,9672	1,83
9	960	0,9754	1,84

Tabela Anexa II.16. Extração de Óleo de Vetiver por Hidrodestilação a partir de Raízes Moídas com Pré-Tratamento Combinado de NaOH e Enzimas

Nº	Tempo (min)	Massa acumulada (g)	Rendimento (%)
1	120	0,4033	0,76
2	240	0,5946	1,12
3	360	0,7199	1,35
4	420	0,7754	1,45
5	540	0,8321	1,56
6	660	0,8807	1,65
7	780	0,9117	1,71

Tabela Anexa II.17. Experimento 77. SFE de Vetiver a 200 bar, 40 °C e Vazão de $1,42 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 5 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	10	0,0408	0,0408	1,16	0,20
2	20	0,0463	0,0871	2,47	0,42
3	30	0,0090	0,0961	2,72	0,47
4	45	0,0137	0,1098	3,11	0,53
5	60	0,0083	0,1181	3,35	0,57
6	80	0,0031	0,1212	3,43	0,59
7	100	0,0046	0,1258	3,56	0,61
8	120	0,0043	0,1301	3,69	0,63
9	140	0,0042	0,1343	3,80	0,65
10	Lavagem	0,0573	0,1916	5,43	0,93

Tabela Anexa II.18. Experimento 79. SFE de Vetiver a 200 bar, 40 °C e Vazão de $1,42 \times 10^{-5}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 5 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	10	0,0508	0,0508	1,44	0,25
2	20	0,0406	0,0914	2,58	0,44
3	30	0,0116	0,1030	2,91	0,50
4	45	0,0088	0,1118	3,16	0,54
5	60	0,0013	0,1131	3,19	0,55
6	80	0,0009	0,1140	3,22	0,55
7	100	0,0066	0,1206	3,41	0,58
8	120	0,0025	0,1231	3,48	0,60
9	140	0,0024	0,1255	3,55	0,61
10	Lavagem	0,0685	0,1940	5,48	0,94

Tabela Anexa II.19. Experimento 80. SFE de Vetiver a 200 bar, 40 °C e Vazão de $2,833 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	1,0345	1,0345	1,44	0,25
2	10	1,2462	2,2807	3,18	0,55
3	20	0,9591	3,2398	4,52	0,78
4	30	0,3114	3,5512	4,95	0,85
5	40	0,1601	3,7113	5,18	0,89
6	50	0,0879	3,7992	5,30	0,91
7	60	0,0705	3,8697	5,40	0,93
8	80	0,0934	3,9631	5,53	0,95
9	100	0,0558	4,0189	5,61	0,96
10	120	0,0416	4,0605	5,66	0,97
11	140	0,0196	4,0801	5,69	0,98
12	Lavagem	0,0262	4,1063	5,73	0,98

Tabela Anexa II.20. Experimento 81. SFE de Vetiver a 200 bar, 40 °C e Vazão de $2,833 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	1,4160	1,4160	1,96	0,34
2	10	0,9120	2,3280	3,22	0,55
3	20	0,9445	3,2725	4,53	0,78
4	30	0,2502	3,5227	4,88	0,84
5	40	0,1407	3,6634	5,07	0,87
6	50	0,0895	3,7529	5,19	0,89
7	60	0,0645	3,8174	5,28	0,91
8	80	0,1342	3,9516	5,47	0,94
9	100	0,0963	4,0479	5,60	0,96
10	120	0,0447	4,0926	5,66	0,97
11	140	0,0460	4,1386	5,73	0,98

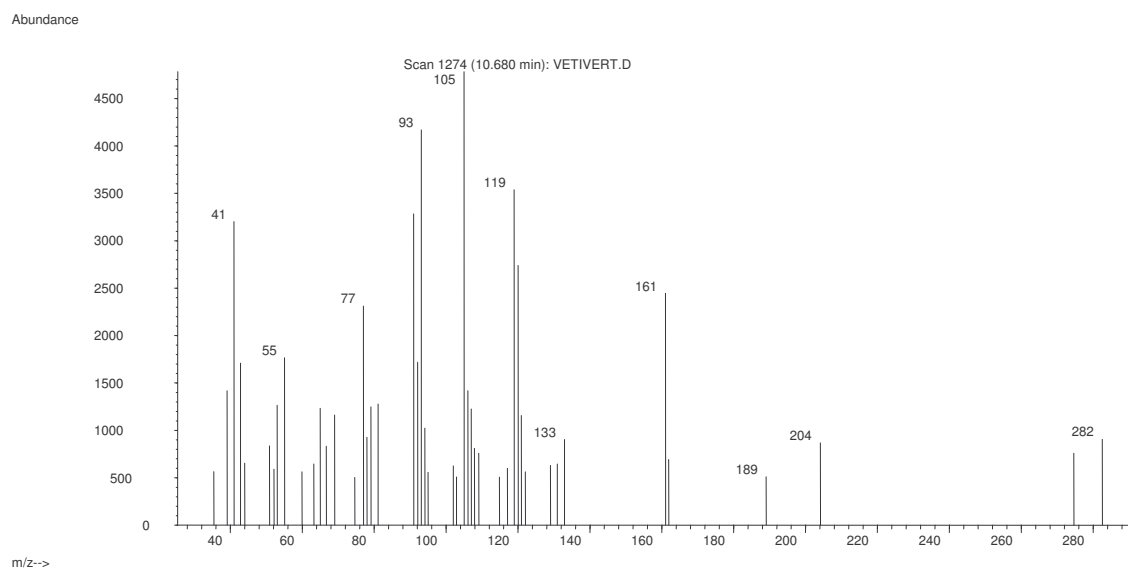
Tabela Anexa II.21. Experimento 82. SFE de Vetiver a 200 bar, 40 °C e Vazão de $1,050 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	0,4259	0,4259	0,58	0,10
2	10	0,5837	1,0096	1,38	0,24
3	20	0,8558	1,8654	2,55	0,44
4	30	0,6192	2,4846	3,40	0,58
5	40	0,4529	2,9375	4,02	0,69
6	50	0,2924	3,2299	4,42	0,76
7	60	0,2022	3,4321	4,70	0,81
8	80	0,2205	3,6526	5,00	0,86
9	100	0,1216	3,7742	5,16	0,89
10	120	0,0831	3,8573	5,28	0,91
11	140	0,0666	3,9239	5,37	0,92
12	Lavagem	0,0584	3,9823	5,45	0,93

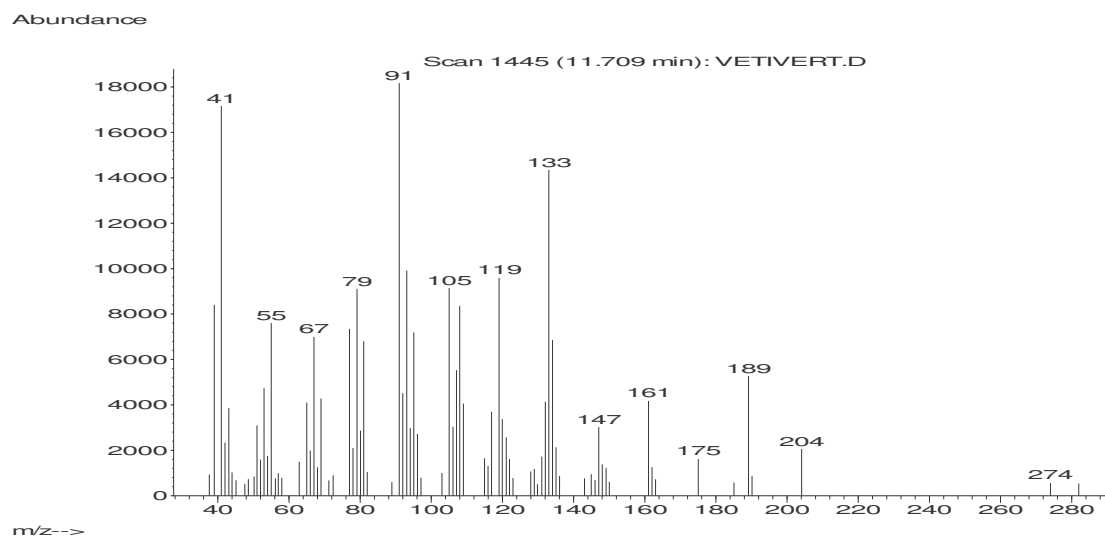
Tabela Anexa II.22. Experimento 83. SFE de Vetiver a 200 bar, 40 °C e Vazão de $1,050 \times 10^{-4}$ kg/s de CO₂ em Coluna de 300 mL

Nº	Tempo (min)	Massa de extrato (g)	Massa Acumulada (g)	Rendimento (%)	Rend/X ₀
1	5	0,4166	0,4166	1,59	0,27
2	10	0,3556	0,7722	2,95	0,51
3	20	0,3562	1,1284	4,31	0,74
4	30	0,1151	1,2435	4,75	0,81
5	40	0,0477	1,2912	4,93	0,85
6	50	0,0307	1,3219	5,05	0,87
7	60	0,0252	1,3471	5,14	0,88
8	80	0,0397	1,3868	5,29	0,91
9	100	0,0278	1,4146	5,40	0,93
10	120	0,0123	1,4269	5,45	0,93
11	140	0,0180	1,4449	5,51	0,95

III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver

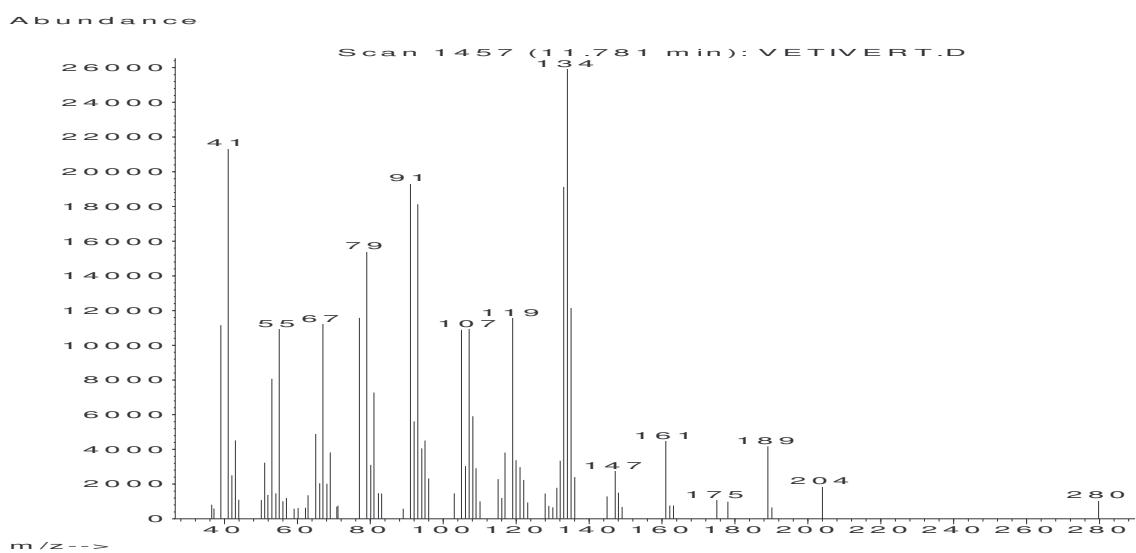


Espectro de Massa 1. α -ylangeno

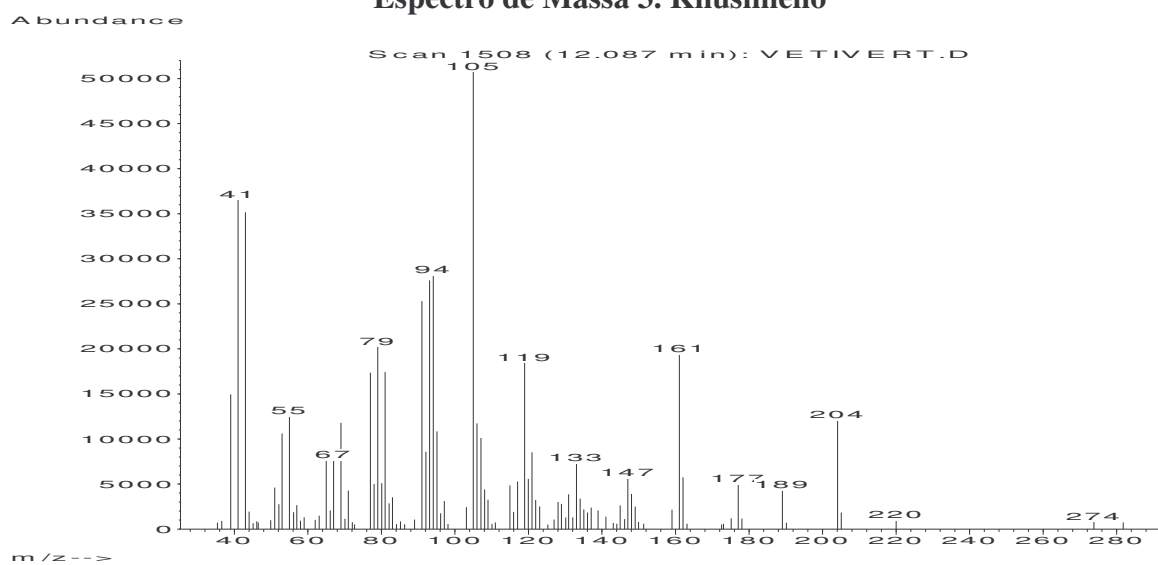


Espectro de Massa 2. Pré-zizaeno

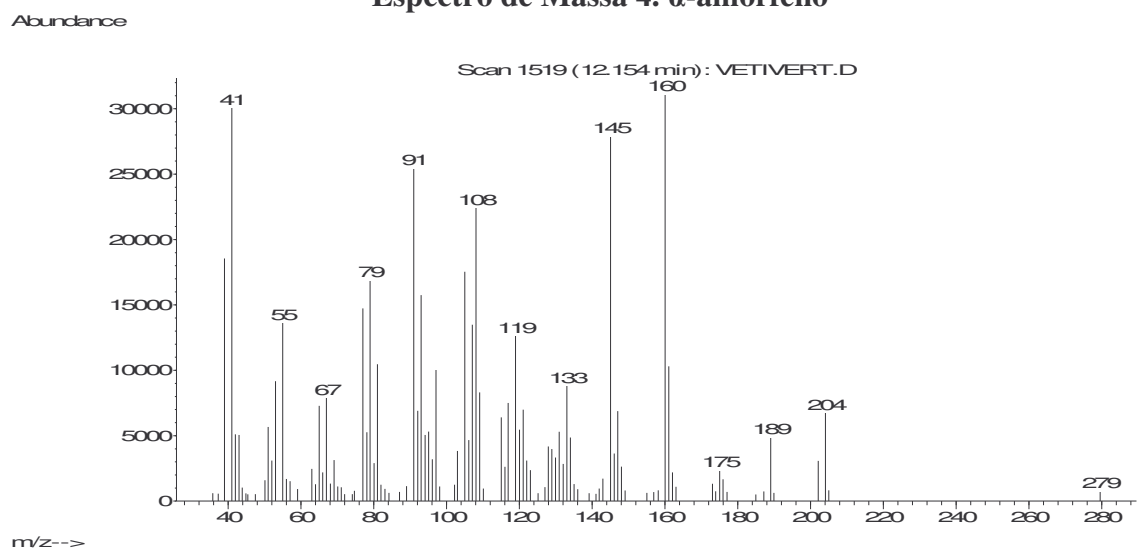
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 3. Khusimeno

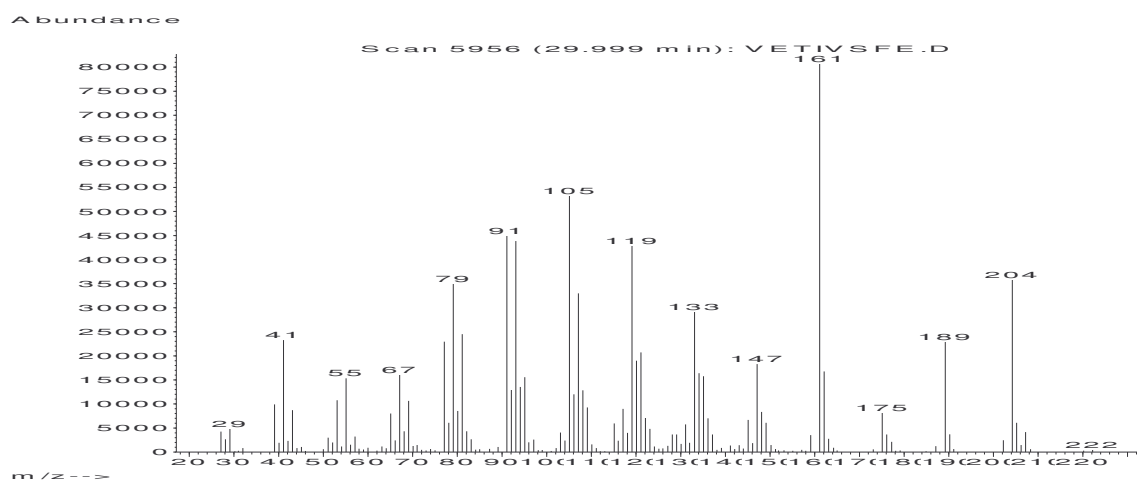


Espectro de Massa 4. α -amorfenol

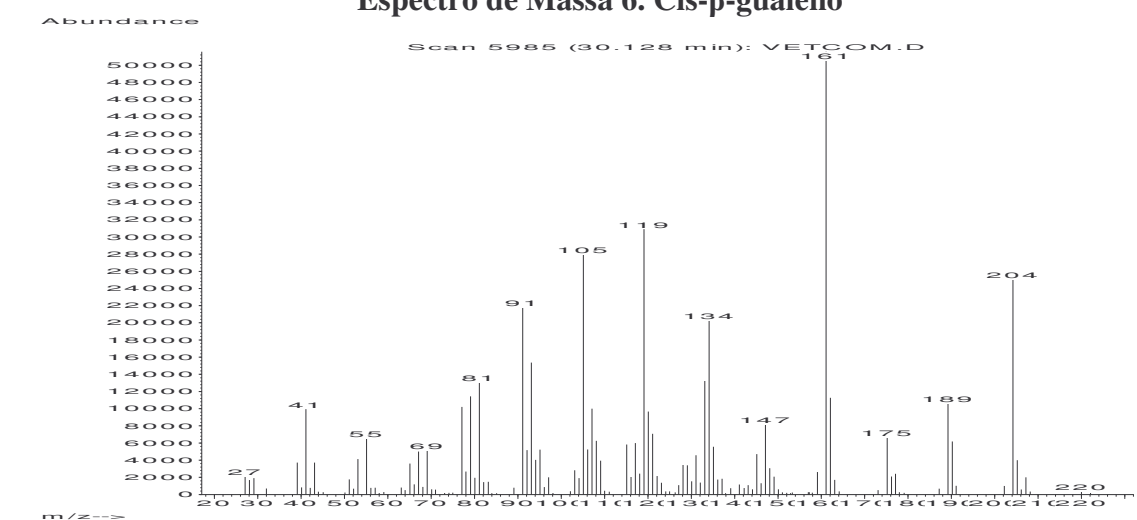


Espectro de Massa 5. Cis-eudesma-6,11-dieno

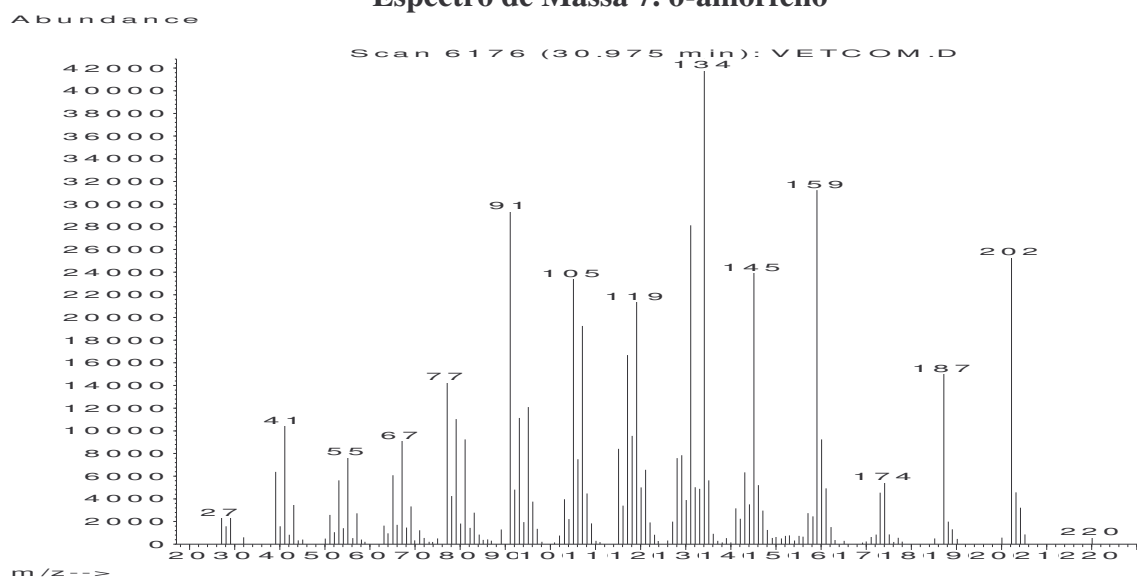
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 6. Cis- β -guaieno

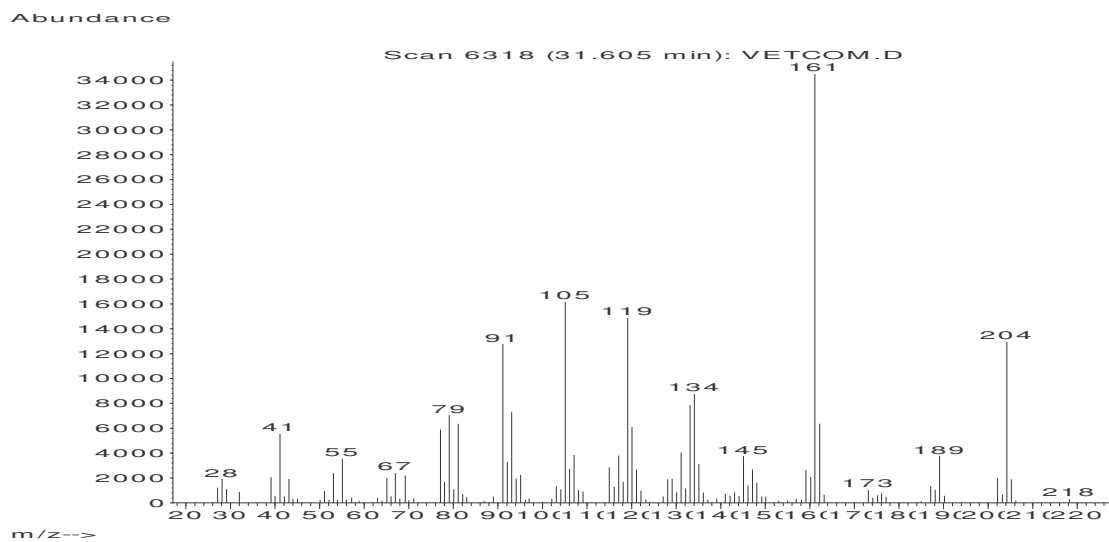


Espectro de Massa 7. δ -amorfenho

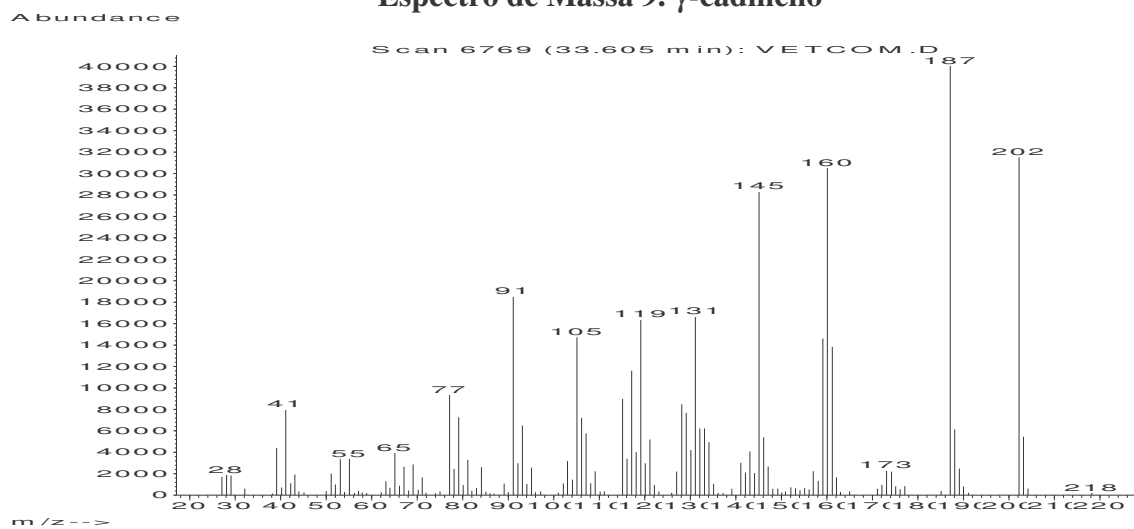


Espectro de Massa 8. β -vetispireno

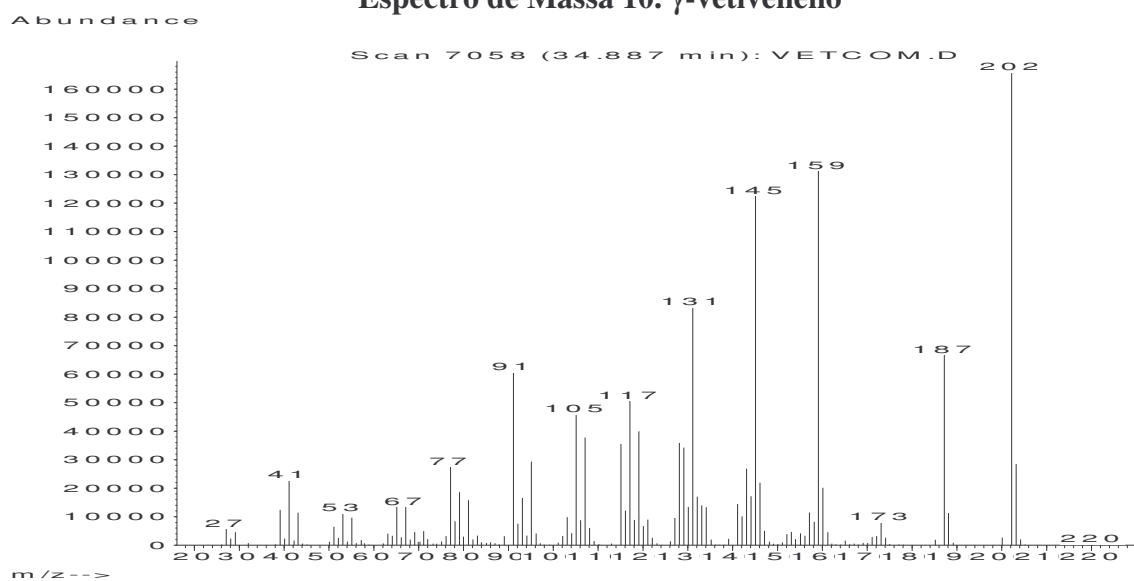
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 9. γ -cadineno

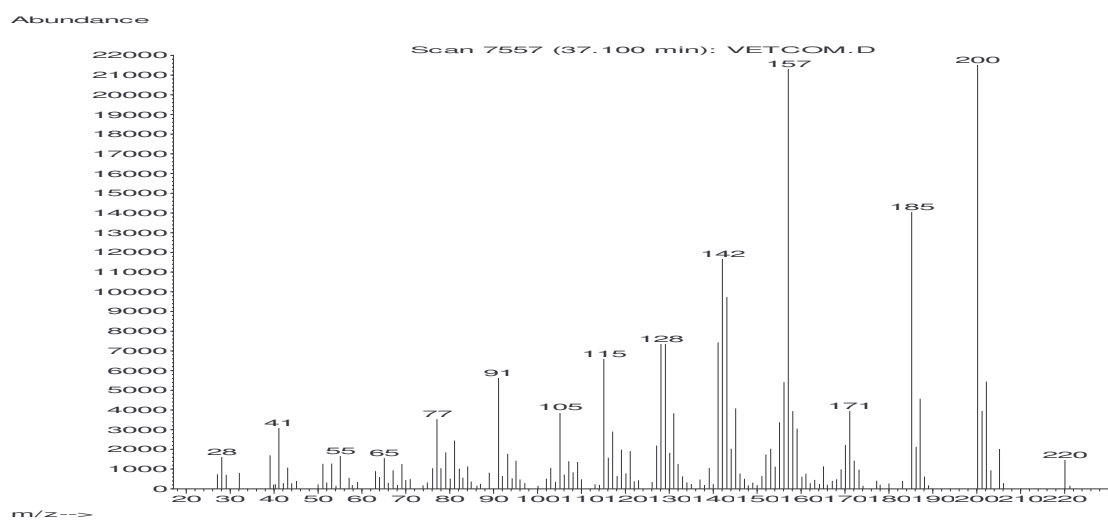


Espectro de Massa 10. γ -vetiveneno

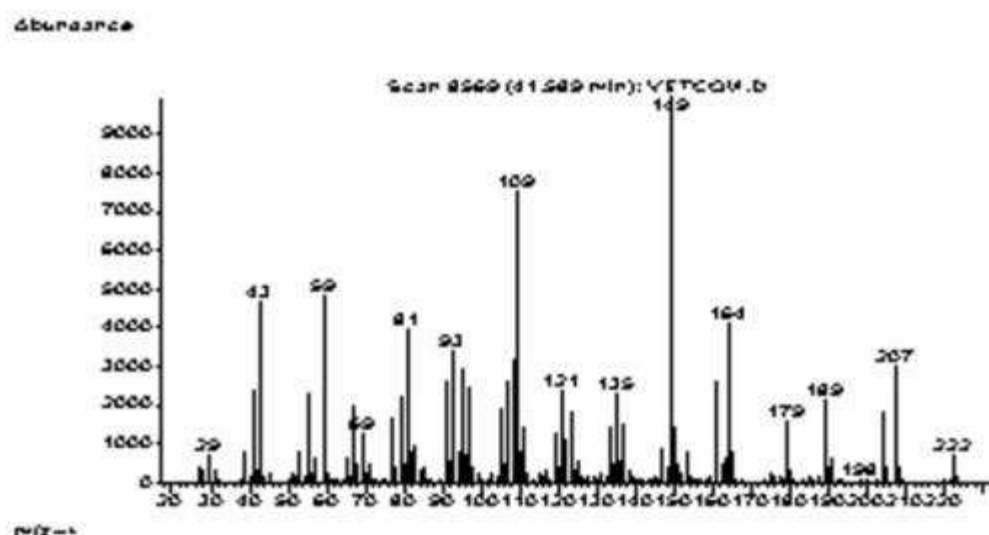


Espectro de Massa 11. β -vetiveneno

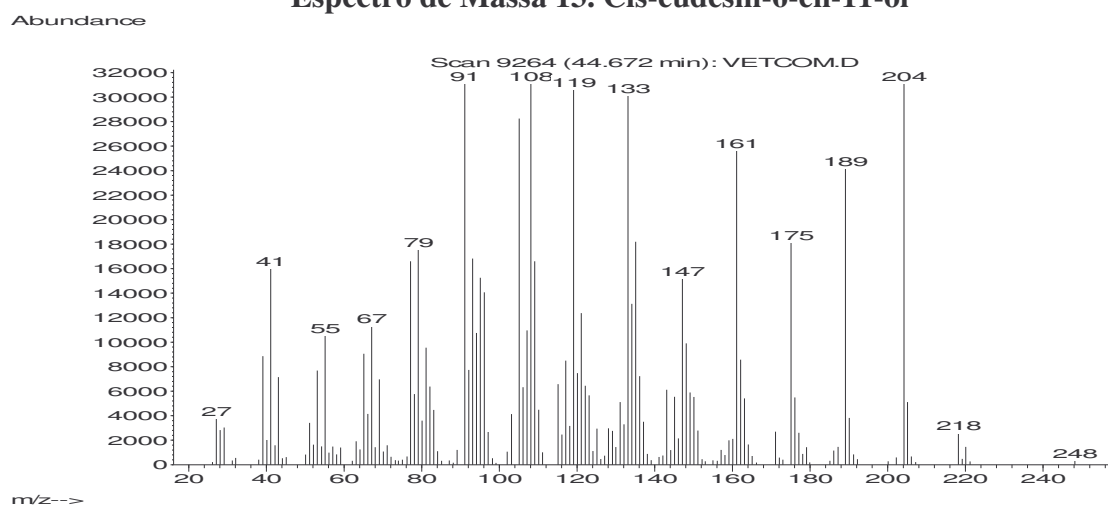
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 12. α -calacoreno

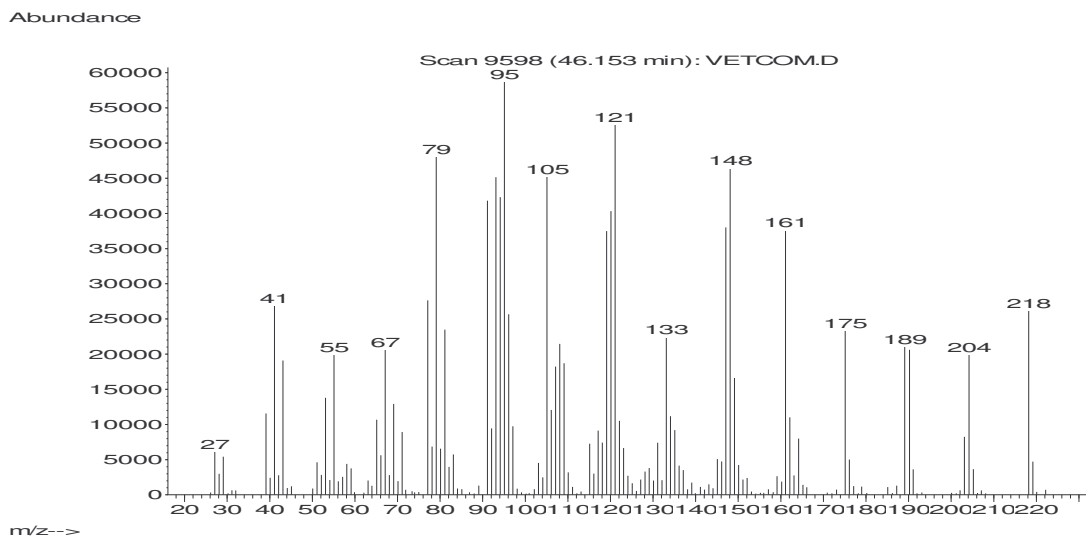


Espectro de Massa 13. Cis-eudesm-6-en-11-ol

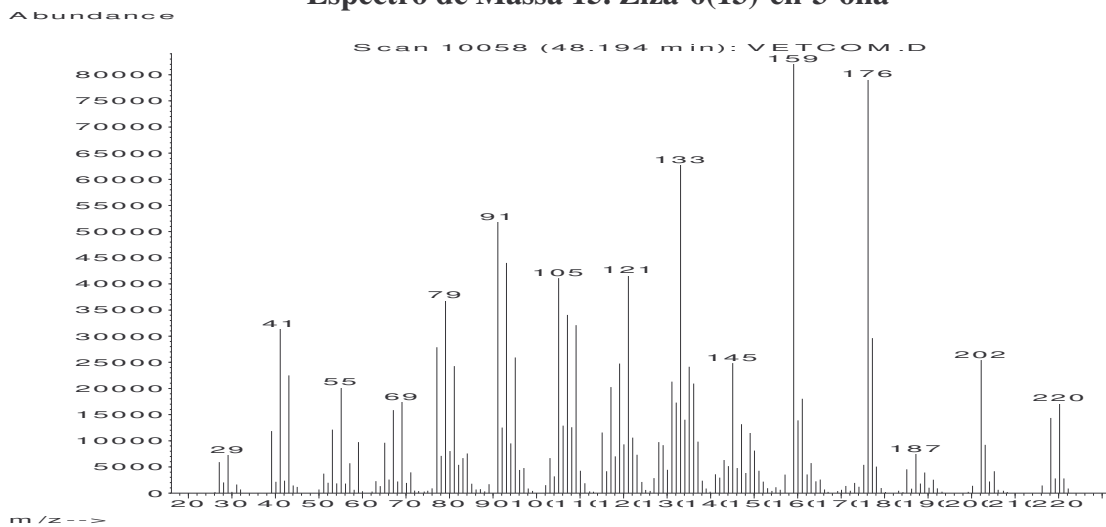


Espectro de Massa 14. Khusimona

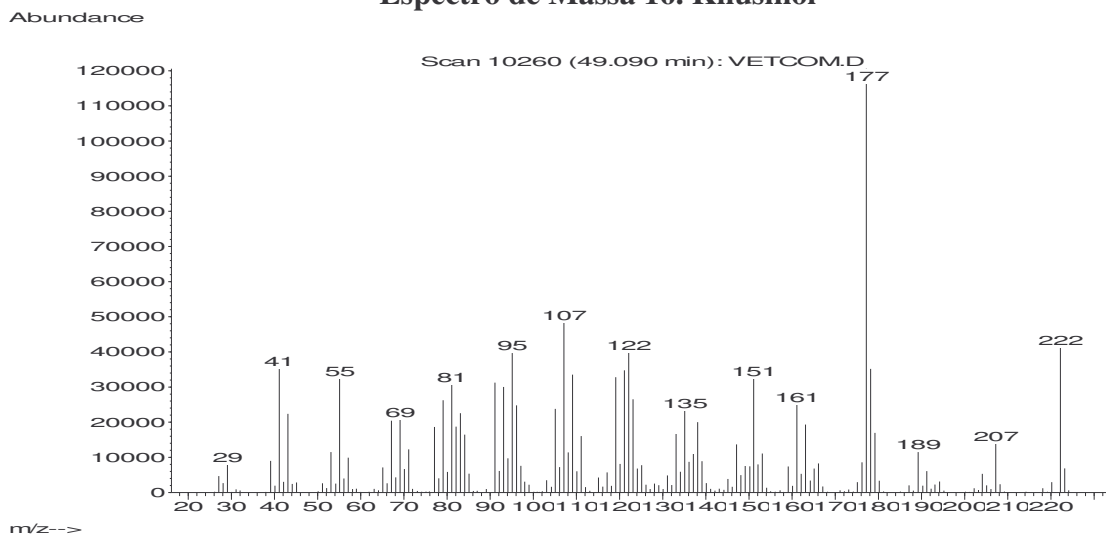
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 15. Ziza-6(13)-en-3-ona



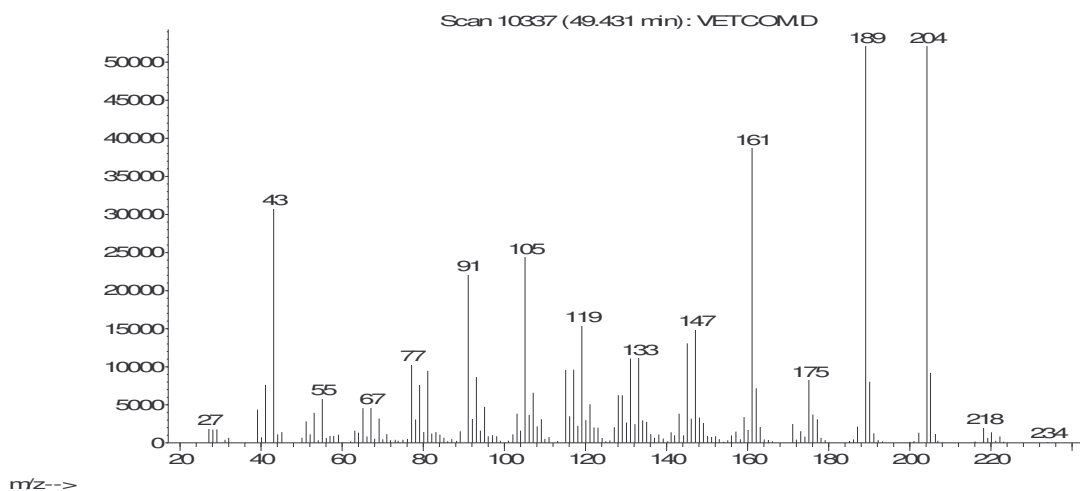
Espectro de Massa 16. Khusinol



Espectro de Massa 17. Khusian-2-ol

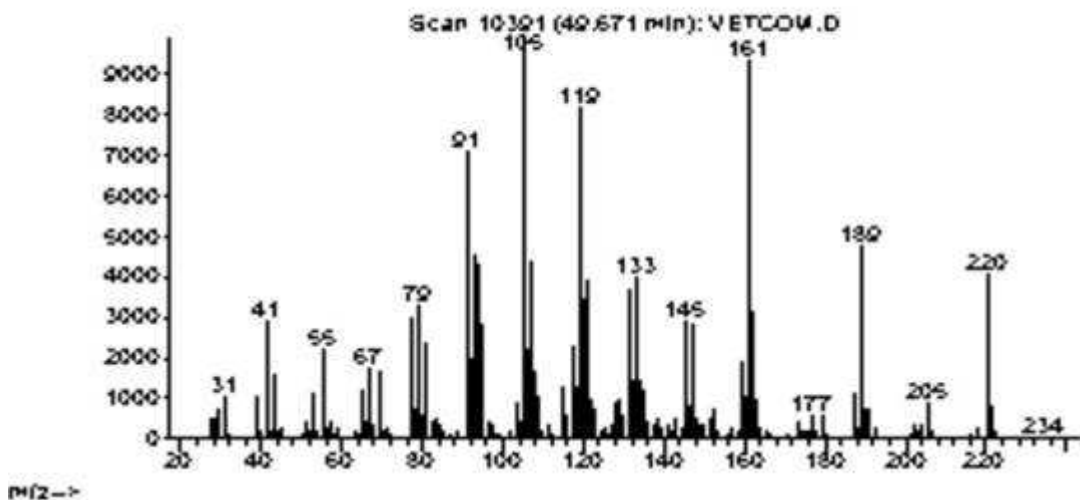
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver

Abundance



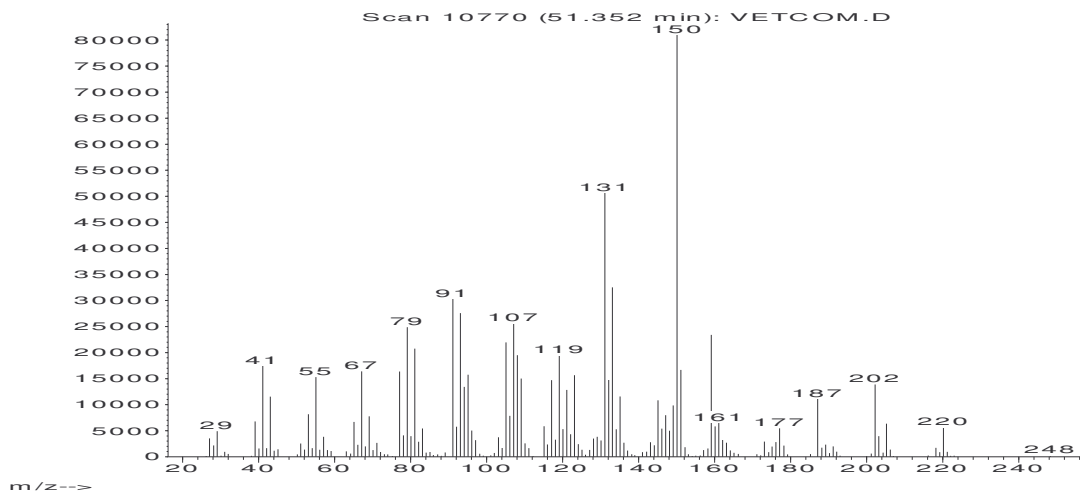
Espectro de Massa 18. Vetiselinol

Abundance



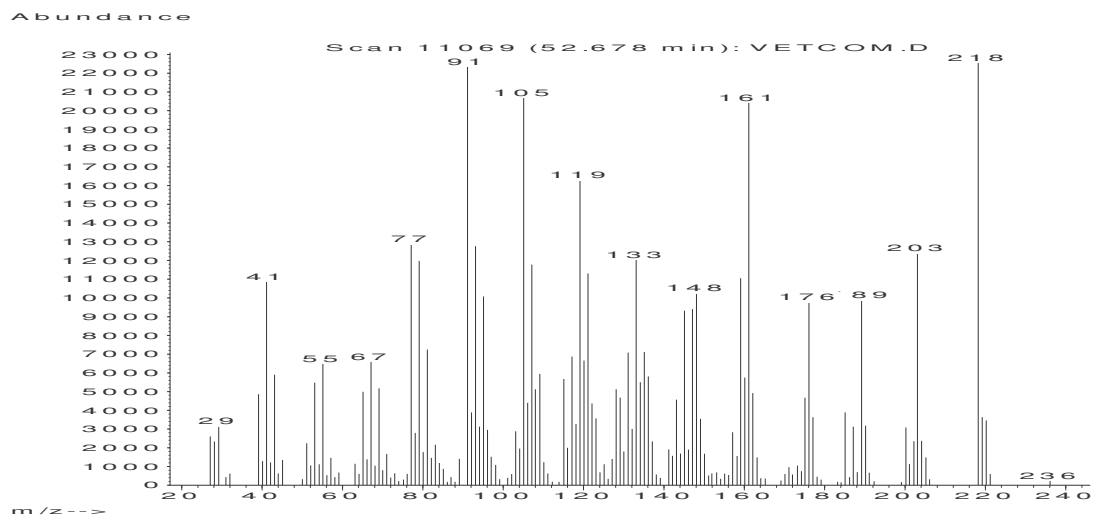
Espectro de Massa 19. Ciclopacanthol

Abundance

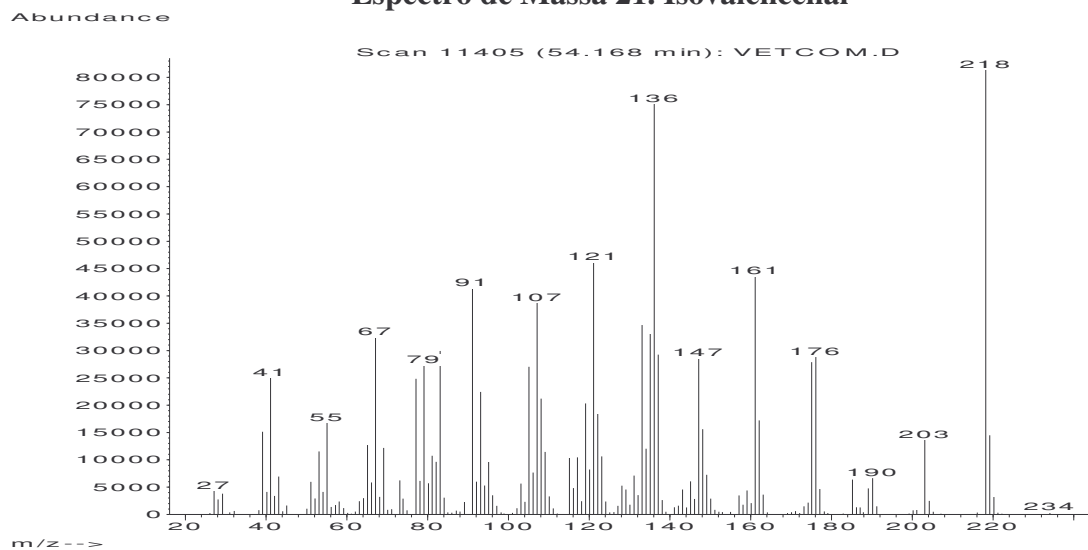


Espectro de Massa 20. 2-epi-ziza-6(13)-3α-ol

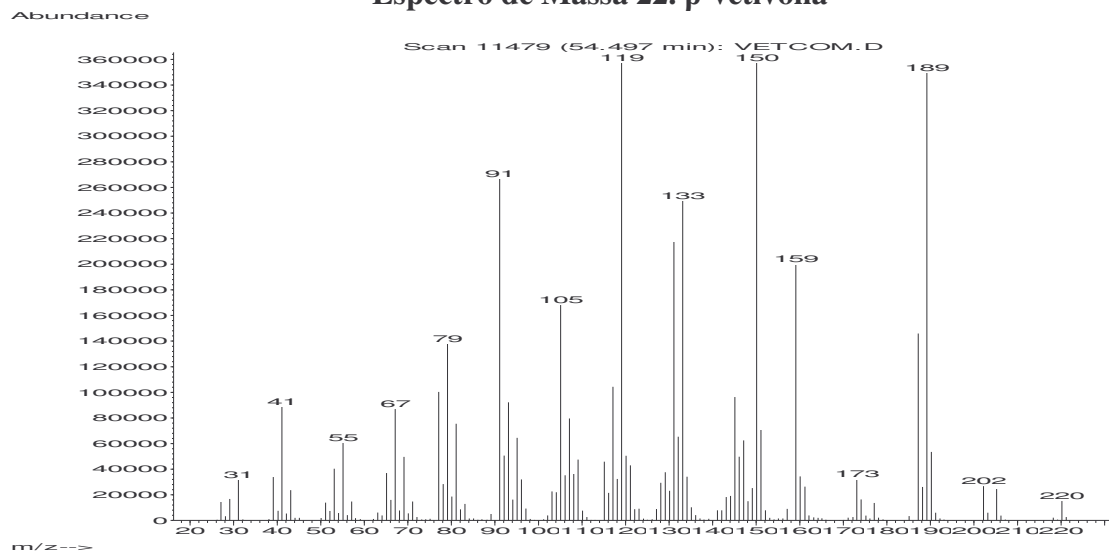
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 21. Isovalencenal

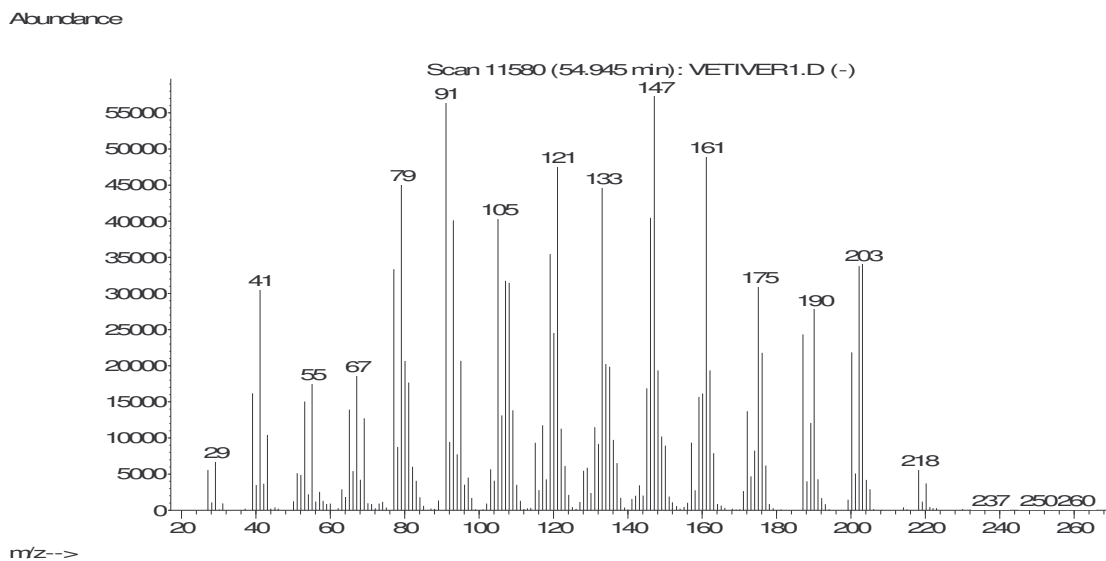


Espectro de Massa 22. β -vetivona

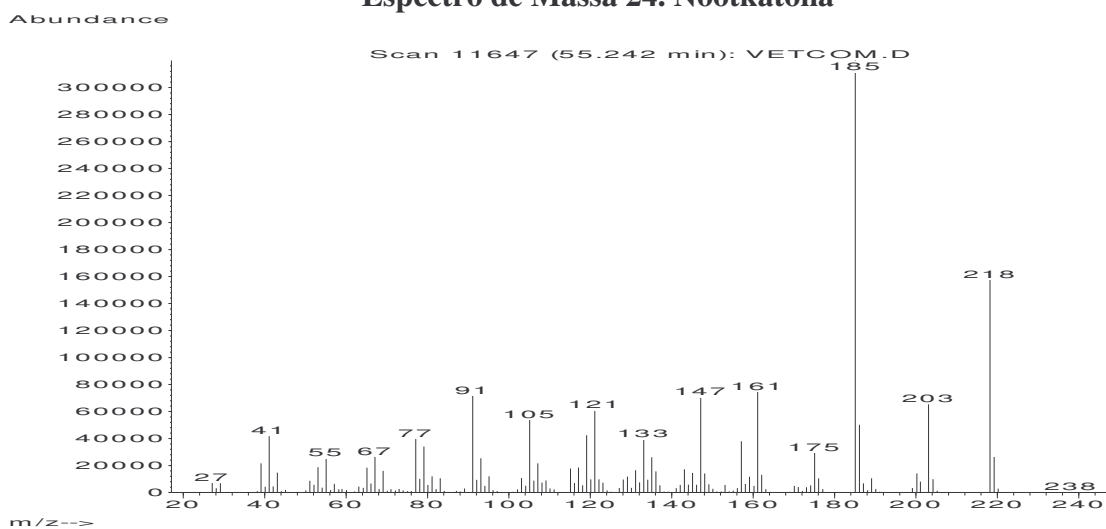


Espectro de Massa 23. Khusimol

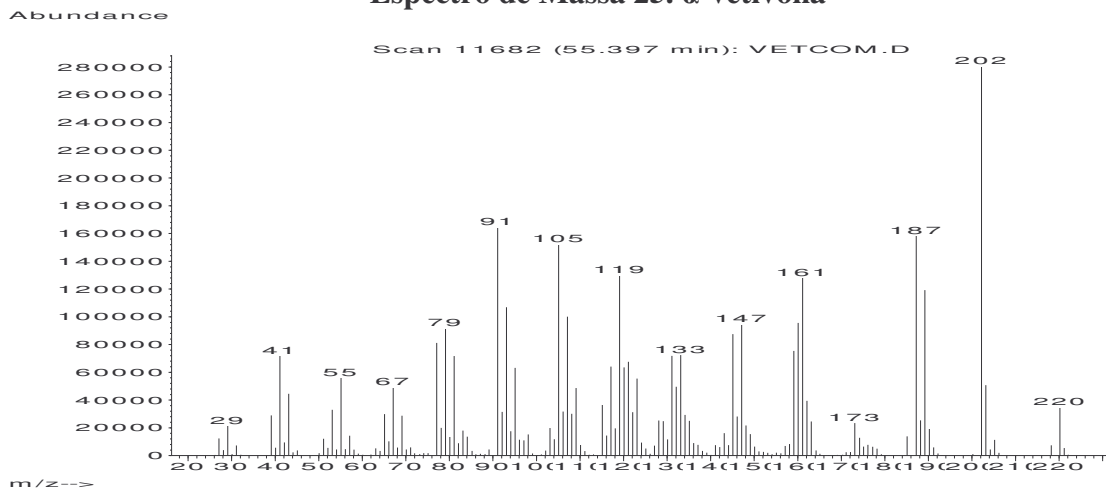
Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



Espectro de Massa 24. Nootkatona

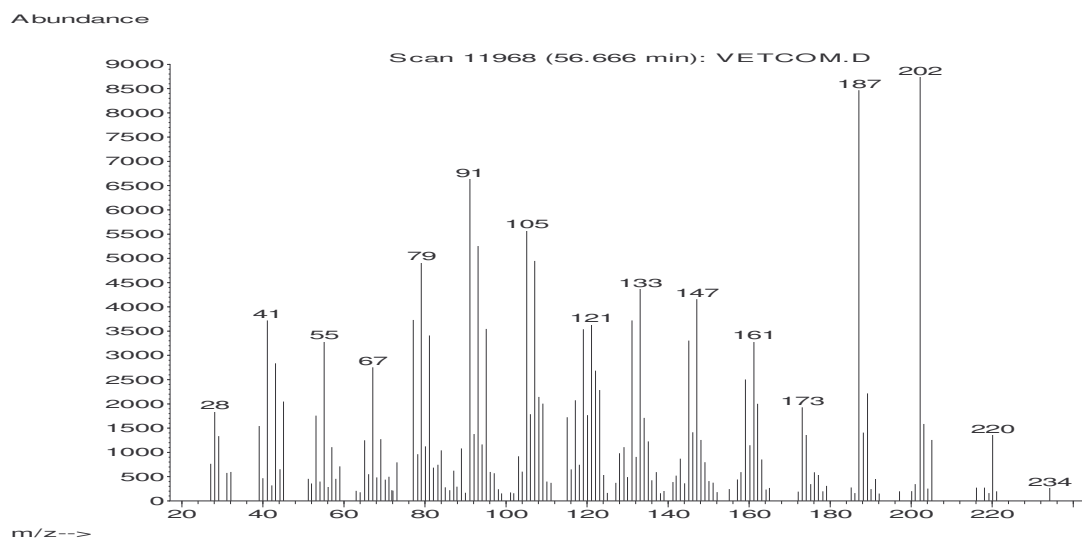


Espectro de Massa 25. α -vetivona

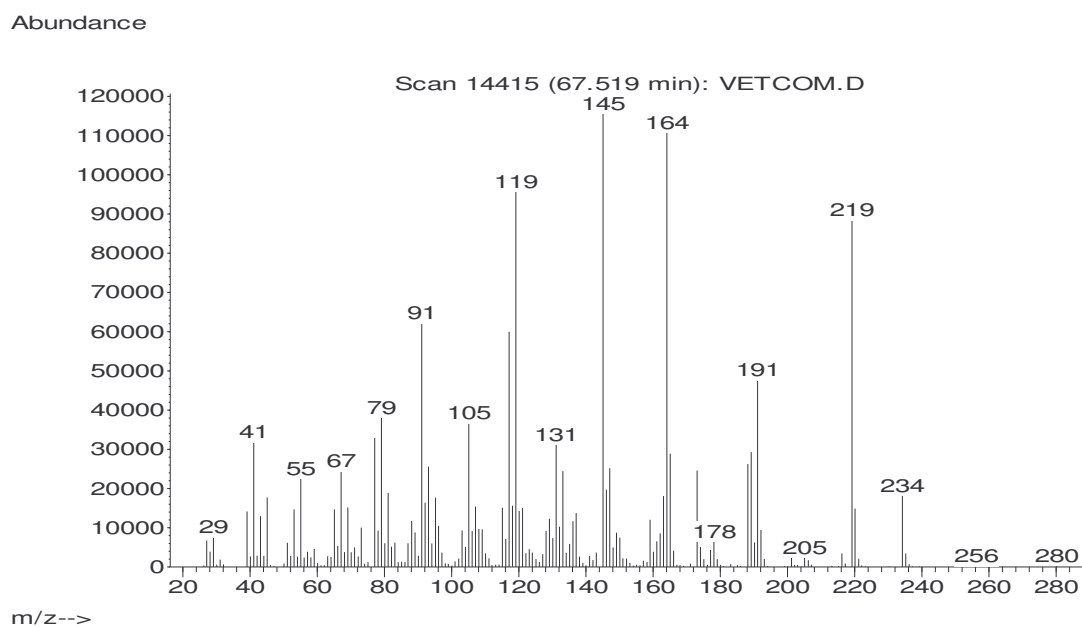


Espectro de Massa 26. Isovalencenol

Anexo III. Espectros de Massa dos Compostos Identificados nos Extratos de Vetiver



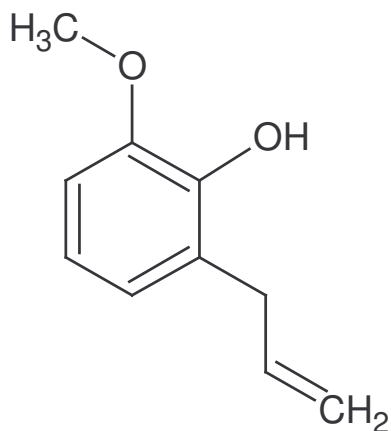
Espectro de Massa 27. Biciclovetivenol



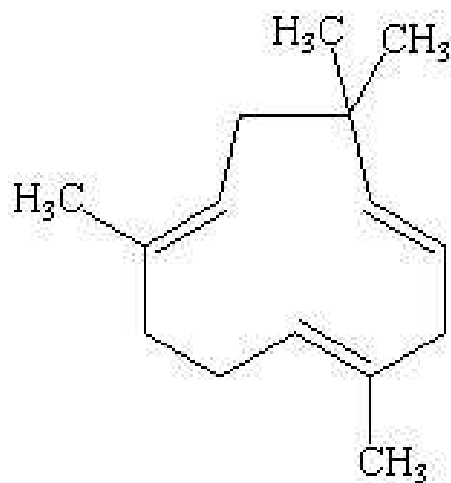
Espectro de Massa 28. Ácido Zizanóico

IV. Estruturas Químicas dos Compostos Identificados nos Extratos

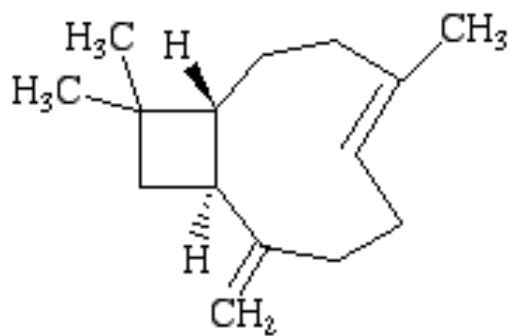
- Cravo-da-Índia



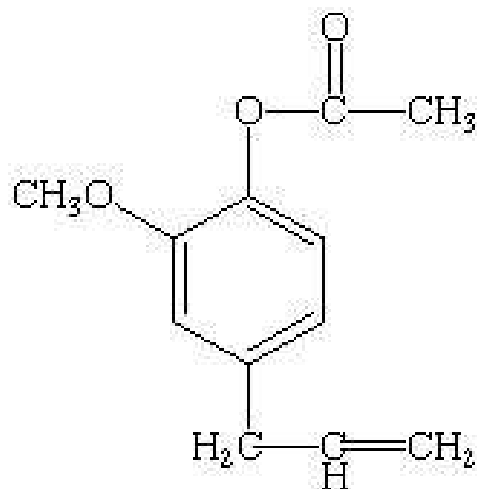
Estrutura 1. Eugenol



Estrutura 3. α -humuleno

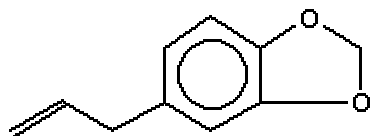


Estrutura 2. β -cariofileno

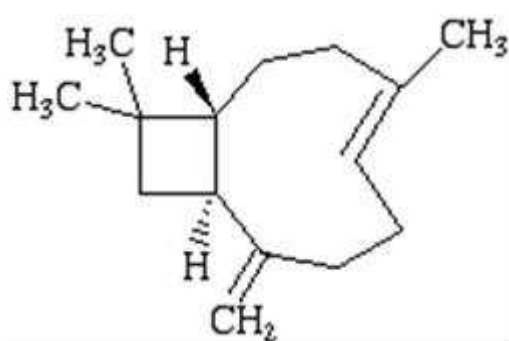


Estrutura 4. Acetato de Eugenila

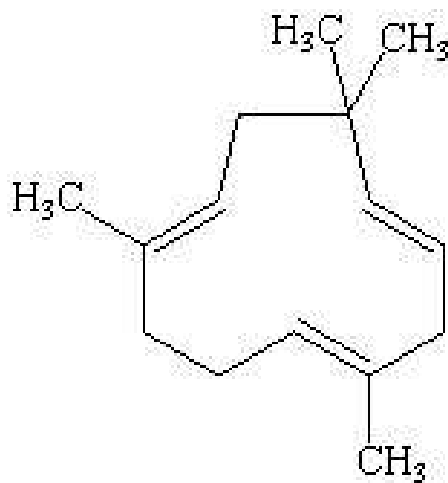
- **Pimenta-Longa**



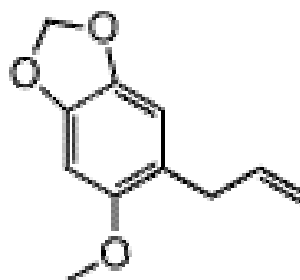
Estrutura 5. Safrol



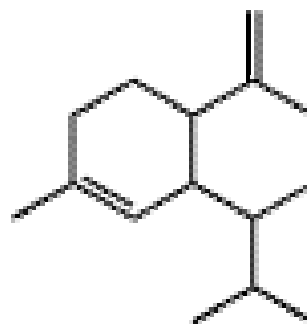
Estrutura 6. β -cariofileno



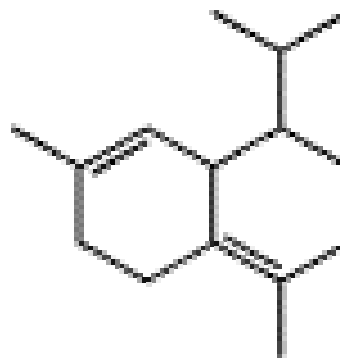
Estrutura 7. α -humuleno



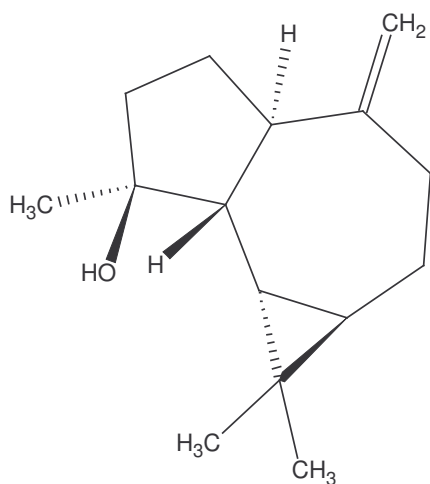
Estrutura 8. Asaricina



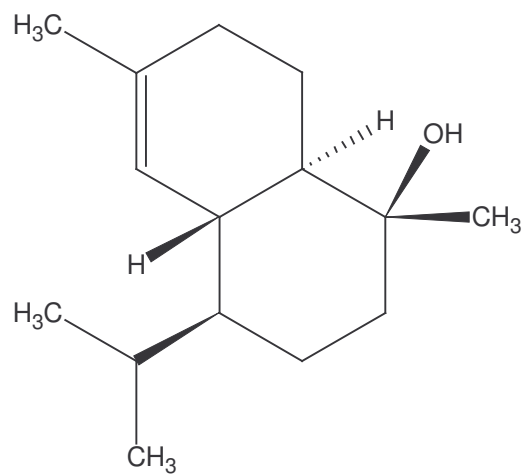
Estrutura 9. γ -cadineno



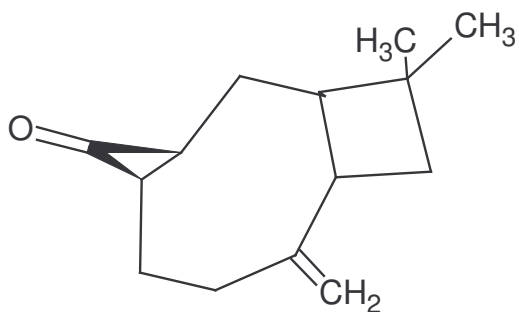
Estrutura 10. δ -cadineno



Estrutura 11. Epatulenol

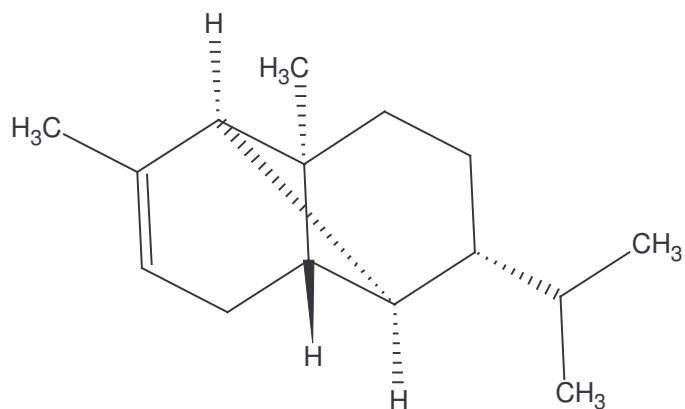


Estrutura 13. Epi- α -cadinol

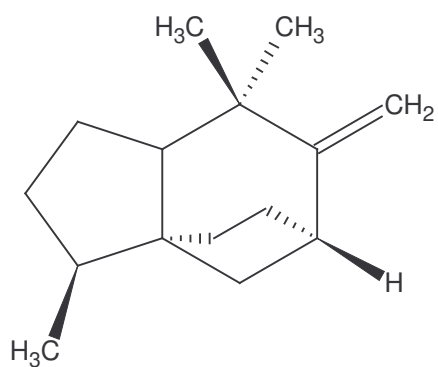


Estrutura 12. Óxido de Cariofileno

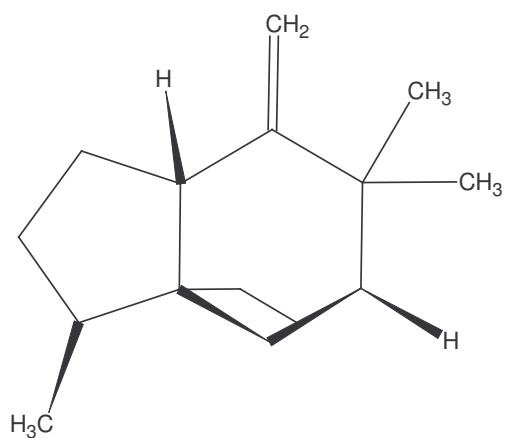
• **Vetiver**



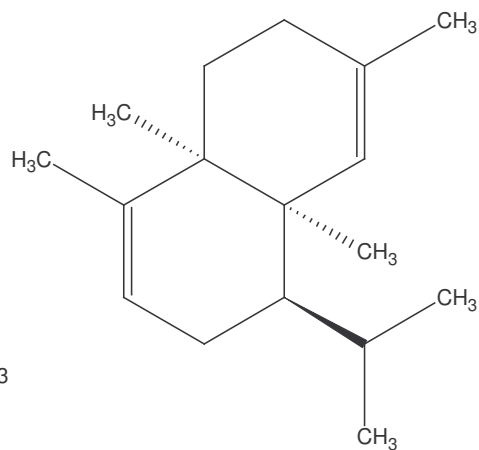
Estrutura 14. α -ylangeno



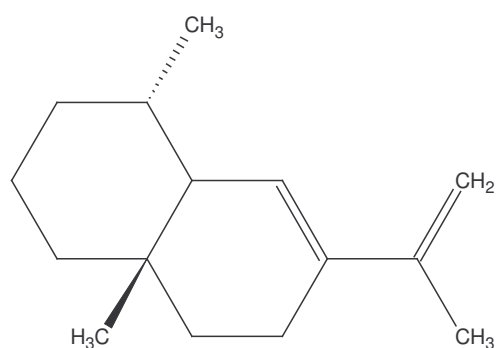
Estrutura 15. Pré-zizaeno



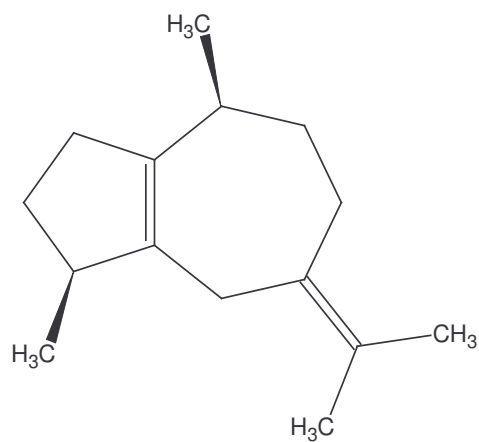
Estrutura 16. Khusimeno



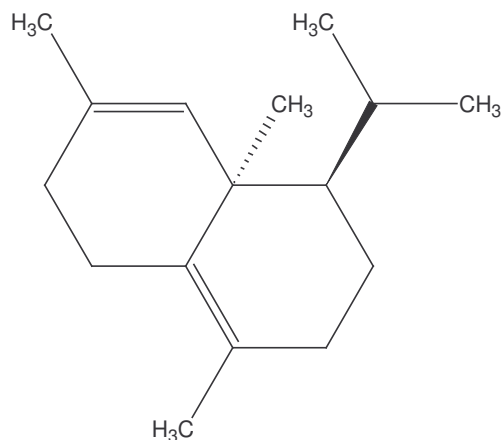
Estrutura 17. α -amorfenol



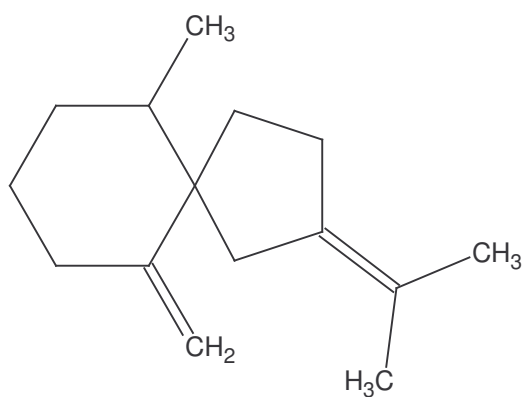
Estrutura 18. Cis-eudesma-6,11-dieno



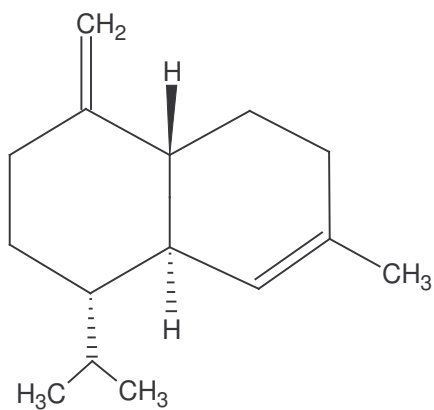
Estrutura 19. Cis- β -guaíeno



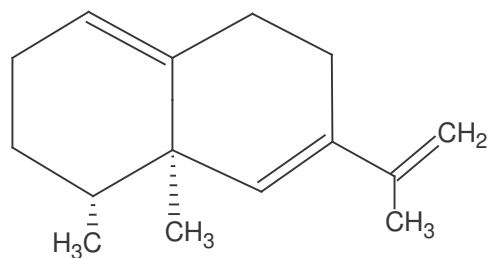
Estrutura 20. δ -amorfenol



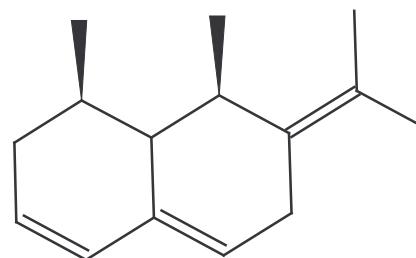
Estrutura 21. β -vetispireno



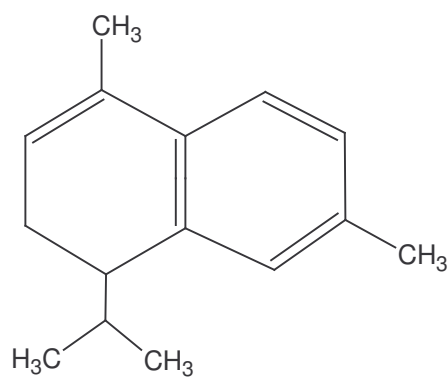
Estrutura 22. γ -cadineno



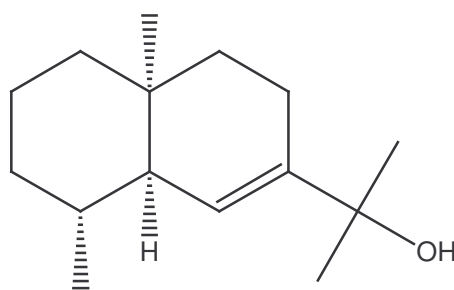
Estrutura 23. γ -vetiveneno



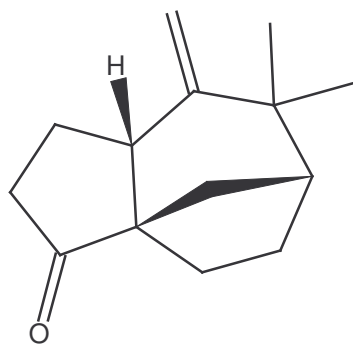
Estrutura 24. β -vetiveneno



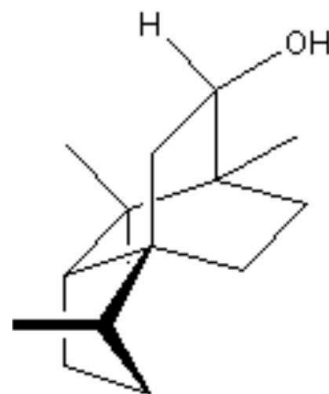
Estrutura 25. α -calacoreno



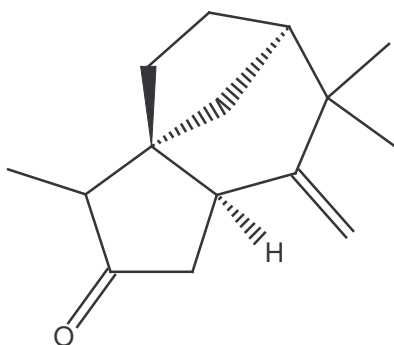
Estrutura 26. Cis-eudesm-6-en-11-ol



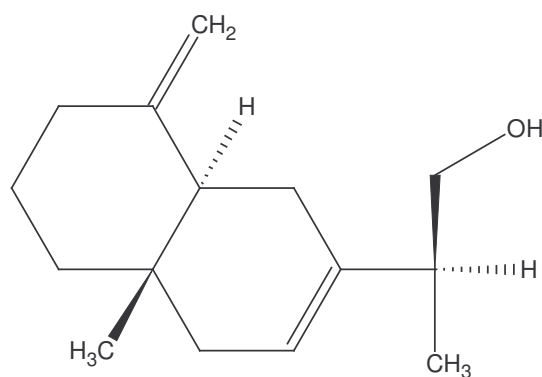
Estrutura 27. Khusimona



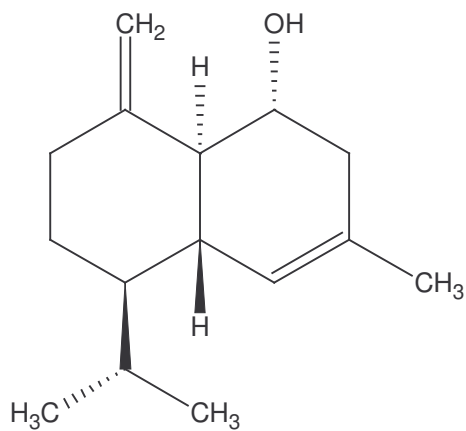
Estrutura 30. Khusian-2-ol



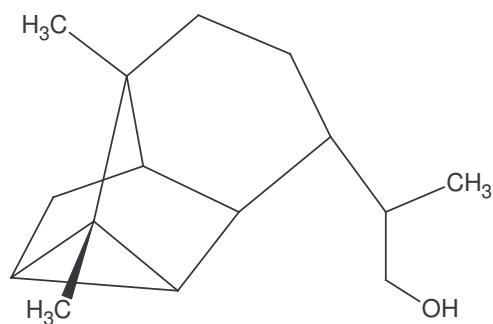
Estrutura 28. Ziza-6(13)-en-3-ona



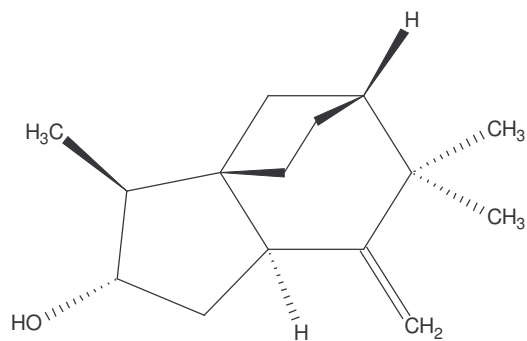
Estrutura 31. Vetiselinol



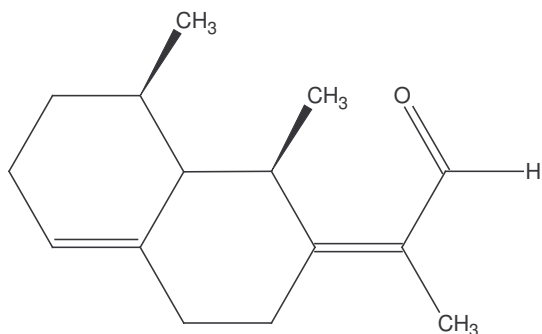
Estrutura 29. Khusinol



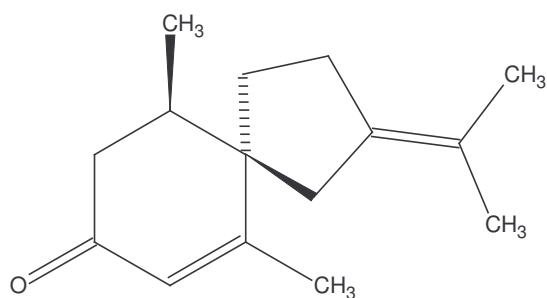
Estrutura 32. Ciclocopacanfán-12-ol



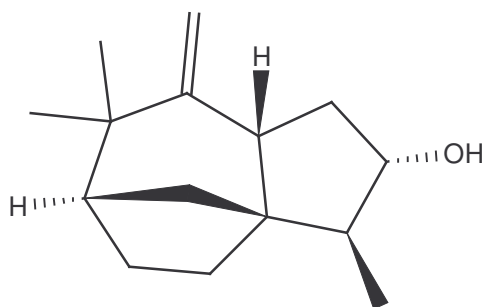
Estrutura 33. 2-epi-ziza-6(13)-3α-ol



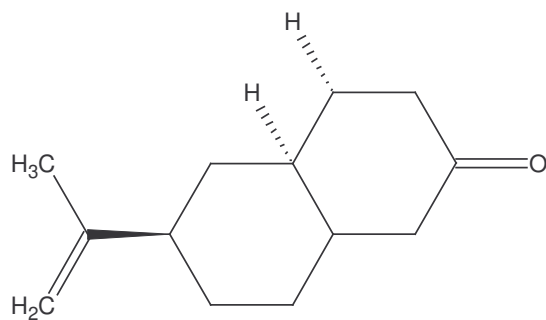
Estrutura 34. Isovalencenal



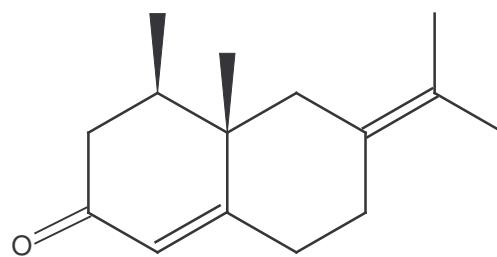
Estrutura 35. β -vetivona



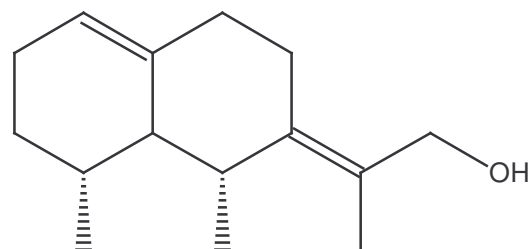
Estrutura 36. Khusimol



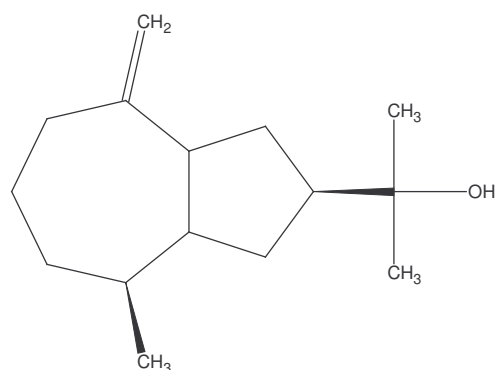
Estrutura 37. Nootkatona



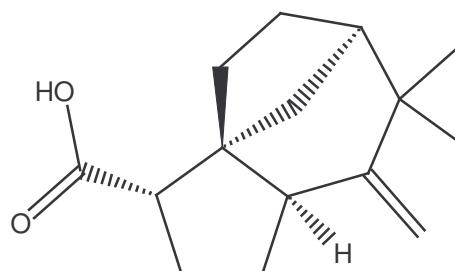
Estrutura 38. α -vetivona



Estrutura 39. Isovalencenol



Estrutura 40. Bicyclovetivenol



Estrutura 41. Ácido Zizanóico

V. Produção Bibliográfica

- **Artigos Publicados em Periódicos**

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A.R.; ROSA, P.T.V.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 42 (5), p. 1057-1063, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P.T.V.; MENUT, C.; LEYDET, A.; BRAT, P.; PALLET, D.; MEIRELES, M.A.A. Valorization of Brazilian Vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) Oil, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, p. 6578-6584, 2004.

SOUSA, E. M. B. D.; MARTÍNEZ, J.; CHIAVONE-FILHO, O.; ROSA, P. T. V.; DOMINGOS, T.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Volatile Oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with Pressurized CO₂: Solubility, Composition and Kinetics, **Journal of Food Engineering**, no prelo.

- **Trabalhos Completos Publicados em Anais de Eventos**

MARTÍNEZ, J.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; SOUZA, A. T.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Phase Equilibrium Measurements for the Clove Oil + CO₂ System, **V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos**, Florianópolis-SC, 2004.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MENUT, C.; LEYDET, A.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction from Brazilian Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) Oil, **V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos**, Florianópolis-SC, 2004.

MARTÍNEZ, J.; SOUSA, E. M. B. D.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Volatile Oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with Pressurized CO₂: Solubility, Kinetics and Composition Data, **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**, vol. 1, p. 207-212, Versailles, França, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MING, L. C.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Volatile Oil from *Piper aduncum* L. Leaves with Supercritical Carbon Dioxide, **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**, vol. 1, p. 65-70, Versailles, França, 2003.

CORAZZA, M. L.; SOUSA, A. T.; MARTÍNEZ, J.; CARDOZO-FILHO, L.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove Oil + CO₂, **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**, vol. 1, p. 879-884, Versailles, França, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Modelagem Matemática da Extração de Óleos Essenciais com CO₂ Supercrítico, **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Natal-RN, 2002.

- **Trabalhos Resumidos Expandidos Publicados em Anais de Evento**

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Vetiver Roots: Mathematical Modeling and Scale-Up, **11th International Symposium on Supercritical Fluid Chromatography, Extraction and Processing**, Pittsburgh, EUA, 2004.

MOURA, L. S.; MARTÍNEZ, J.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction Kinetics from Fennel, **11th International Symposium on Supercritical Fluid Chromatography, Extraction and Processing**, Pittsburgh, EUA, 2004.

- **Trabalhos Resumidos Publicados em Anais de Evento**

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Clove Oil with Pressurized Carbon Dioxide: Scale-Up of the Process Using Mathematical Modeling, **AiChe Annual Meeting**, San Francisco, EUA, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Cost of Manufacturing of Clove Oil Obtained by CO₂ Supercritical Fluid Extraction, **Book of Abstracts of the 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics**, p. 32, Rostock, Alemanha, 2002.