

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

**Extração do Óleo Essencial/Oleoresina de Gengibre
(*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ Supercrítico:
uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de
processo**

Alcilene Rodrigues Monteiro

Engenheira Química (UFPA)
Msc Engenharia de Alimentos (UNICAMP)

Profa Dra M. Angela de A. Meireles
Orientadora

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Alcilene Rodrigues Monteiro, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de agosto de 1999.

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

Campinas, 26 de agosto de 1999


Prof. Dra. Maria Angela de
Almeida Meireles
Presidente da Banca

Campinas, SP
agosto de 1999

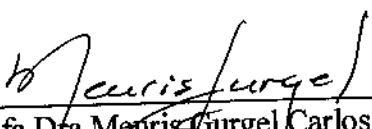
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA

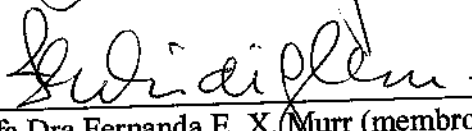


Prof. Dra. M. Angela de A. Meireles (Orientadora)
(DEA/FEA/UNICAMP)

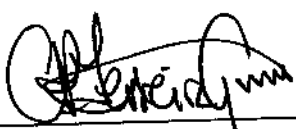
Prof. Dr. Lin Chau Ming (membro)
FCA/UNESP/BOTUCATU



Prof. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva (membro)
DTF/FEQ/UNICAMP



Prof. Dra. Fernanda E. X. Murr (membro)
DEA/FEA/UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso (membro)
DEPAN/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Osvaldo Chivione Filho (suplente)
DEQ/UFRN

Prof. Dr. Martin Aznar (suplente)
DPQ/FEQ/UNICAMP

Campinas, ____ de ____ de 1999

Dedico

Aos meus Pais e irmãos (as)

"Corri o mundo, mas meu coração ficou aí. Vocês sabiam que mesmo partindo eu estava sempre aí. Na verdade eu nunca parti, porque meu coração ficou aí. Jamais pediram pra eu voltar. Não ousavam falar, mesmo querendo, preferiram calar".

Aos meus Pais, irmãs e irmão, que não pouparam esforços para me ajudar, dedico este trabalho.

A vocês meus eternos agradecimentos

Saudade

Ao Adrian

Perpetuar a união é fazer dela eterna novidade!

Agradecimentos

A Deus, força suprema, que nos acolhe a cada anoitecer e nos anima ao amanhecer de cada dia.

A Prof^a Dra. M. Angela A. Meireles, pela orientação deste trabalho, e incentivo profissional. Muito obrigada por tudo.

Ari , sua ajuda foi valiosa para o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada!

A Banca examinadora pelas sugestões e correções.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos e os seus secretários

A Liquid Carbonic e White Martins Gases Industriais pelo fornecimento dos cilindros de dióxido de carbono líquido

A CAPES pela bolsa concedida

A FAPESP pelo apoio financeiro para o projeto

A Profa Dra. Florência Menegalli pelo secador cedido para a realização da secagem dos rizomas e peneiras granulométricas.

A Dra. Márcia O. M. Marques do IAC e a técnica Vanessa pelas análises cromatográficas e ajuda durante a redação da tese.

Ao pessoal dos laboratórios, muito obrigada pela Amizade deixo uma mensagem para vocês.

Ao Prof^a Marilena e Airley pelo incentivo e Amizade

Ao Prof. França e Nádia pela ajuda e carinho que me proporcionaram nos momentos difíceis.

Luciana Nini, valeu a ajuda

A todos aqueles que de forma direta ou indireta, muito ou pouco contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos Amigos (as)

O melhor tempo é aquele que não esquecemos jamais. Mesmo estando longe, em outra cidade, em outros tempos. Diz o poeta, que o futuro força a gente a se mudar, o que pode acontecer para cada um de nós? Isso só o tempo dirá. Mas o que seria de nós se o tempo não passasse. Foi o tempo que me deu amigos e o tempo me mostrou meus verdadeiros amigos. E assim, a vida se mantém. Vocês também partirão, mas o tempo que passamos, esses seis longos anos, jamais passarão. Sem nome, sem identidade, nesta página, vocês foram e serão sempre lembrados.

"Amigo é coisa pra se guardar no lado esquerdo do peito mesmo que o tempo e a distância digam não, mesmo esquecendo a canção. O que importa é ouvir a voz que vem do coração. Pois seja o que vier, venha o que vier, qualquer dia amigo a gente volta a se encontrar".

A Todos, meus agradecimentos pelos momentos de descontração, trabalho e solidariedade que mostraram nos momentos críticos.

Jamais os (as) esquecerei.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
NOMENCLATURAS.....	xiii
LETRAS GREGAS.....	xv
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. EXTRAÇÃO COM FLUIDO PRESSURIZADO	3
1.1.1. PARÂMETROS ENVOLVIDOS NA EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	7
1.1.1.1. <i>Densidade</i>	7
1.1.1.2. <i>Seletividade e Poder de Solvatação</i>	7
1.1.1.3. <i>Viscosidade</i>	8
1.1.1.4. <i>Solubilidade</i>	8
1.1.1.5. <i>Coefficiente de Difusão Binário</i>	11
1.1.2. <i>Taxa de Transferência de Massa e Coeficiente de Transferência de Massa</i>	12
1.1.3 <i>Modelagem Matemática para Extrator de Leito Fixo</i>	12
1.1.4. <i>Curvas de Extração</i>	18
1.1.5. <i>Cinética de Extração dos Rizomas de Gengibre</i>	18
1.2. <i>A Planta</i>	21
1.2.1. <i>Composição Química da Planta</i>	22
1.3. <i>Pré-processamento dos Rizomas</i>	25
1.3.1. <i>Condições de Secagem de Especiarias</i>	25
1.3.2. <i>Tamanho de Partículas</i>	25
1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
CAPÍTULO 2. PRÉ-TRATAMENTO	34
2.1. INTRODUÇÃO.....	34
2.2. MATERIAL E MÉTODOS	34
2.2.1. <i>Matéria-Prima</i>	34
2.2.1. <i>Secagem</i>	35
2.2.1.2. <i>Determinação da Umidade</i>	35
2.2.1.3. <i>Determinação da Granulometria</i>	36
2.2.1.4. <i>Determinação de Diâmetro Característicos das Partículas</i>	37
2.2.1.5. <i>Densidade Real</i>	37
2.2.1.6. <i>Densidade Aparente</i>	37
2.2.1.7. <i>Porosidade do Leito</i>	38

2.2.2. Extração da Oleoresina de Gengibre com CO ₂ Subcrítico	38
2.2.3. Análise Cromatográfica dos Extratos	38
2.3. RESULTADOS.....	40
2.3.1. Umidade	40
2.3.2. Granulometria	40
2.3.3. Efeito da Temperatura e Tempo de Contato no Rendimento.....	41
2.3.4. Efeito da de Secagem na Composição da Oleoresina	41
2.3.5. Efeito da Distribuição do Tamanho de Partículas no Rendimento do Extrato	44
2.3.6. Composição Química da Oleoresina para Diferentes Tamanho de Partículas.....	45
2.3.6.1 Comportamento da Composição Química da Oleoresina de Gengibre com o Tempo de Coleta.....	47
2.4. CONCLUSÕES.....	49
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
CAPÍTULO 3. LINHA DE EXTRAÇÃO	52
3.1. INTRODUÇÃO.....	52
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	53
3.2.1. Montagem da Unidade de Extração Supercrítica.....	53
3.2.2. Passos Preliminares	53
3.2.3. Descrição dos Componentes.....	53
3.2.4. Montagem 0 da Linha de Extração Supercrítica	56
3.2.4.1. Teste operacional.....	56
3.2.4.2. Conclusões.....	56
3.2.5. Montagem 1 da Linha de Extração	56
3.2.5.1. Modificações na Montagem 0 da Linha de Extração	59
3.2.5.2. Programação da Bomba.....	59
3.2.5.3. Testes na Montagem 1	59
3.2.5.4. Pressurização do Sistema	61
3.2.5.5. Operação de Extração.....	61
3.2.5.6. Formação do Leito	62
3.2.5.7. Vazão do Solvente.....	63
3.3. Resultados Parciais.....	63
3.3.1. Testes Preliminares	63
3.3.2. Conclusões.....	66
3.3.3. Montagem 2 da Linha de Extração	68
3.3.3.2. Operação de Extração.....	69
3.3.3. Comparação entre os Sistemas de Extração	71

3.3.3.4. Conclusões.....	72
CAPÍTULO 4. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DA OLEORESINA DE GENGIBRE E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	74
4.1 INTRODUÇÃO.....	74
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	75
4.2.2. <i>Matéria-Prima</i>	75
4.2.3 <i>Determinação das Características das Partículas e do Leito</i>	76
4.2.3. <i>Linha de Extração</i>	76
4.2.4. <i>Operação de Extração</i>	77
4.2.5. <i>Determinação da Solubilidade Operacional</i>	78
4.2.6. <i>Composição Química do Extrato</i>	79
4.2.7. <i>Cálculo da Taxa de Extração e outros Parâmetros de Processo</i>	79
4.2.8. <i>Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa</i>	79
4.2.9. <i>Cálculo dos Adimensionais: Sh, Re, Sc e Gr</i>	80
4.3. RESULTADOS	82
4.3.1. <i>Curva de Extração</i>	82
4.3.2. <i>Influência do Período Estático</i>	82
4.3.3. <i>Efeito das Variáveis de Processo na Cinética de Extração</i>	85
4.3.4. <i>Solubilidade Operacional (Y*)</i>	88
4.4.1. <i>Testes Iniciais</i>	89
4.3.4.2. <i>Determinação da Solubilidade Operacional</i>	90
4.3.4.3. <i>Coeficiente de Transferência de Massa</i>	94
4.3.4.4. <i>Correlação para Sherwood</i>	95
4.4. CONCLUSÕES.....	101
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
APÊNDICE 4A.	106
EXPERIMENTOS CINÉTICOS REALIZADOS NA MONTAGEM 1.....	106
LINHA DE EXTRAÇÃO	107
APÊNDICE 4B	113
EXPERIMENTOS CINÉTICOS PARA A MONTAGEM 2 DA LINHA DE EXTRAÇÃO SEM PERÍODO ESTÁTICO	113
APÊNDICE 4C.....	128
EXPERIMENTOS PARA MEDIDA DE SOLUBILIDADE	128
APÊNDICE 4D.....	137
CORRELAÇÃO PARA SHERWOOD.....	137
APÊNDICE 4E:	141
PROPRIEDADES DA OLEORESINA DE GENGIBRE E DIÓXIDO DE CARBONO.....	141

CAPÍTULO 5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA	145
5.1. INTRODUÇÃO.....	145
5.2. MATERIAL E MÉTODOS	146
5.2.1. <i>Matéria-Prima</i>	146
5.2.2. <i>Extração do Óleo Volátil</i>	146
5.2.3. <i>Análise Cromatográfica</i>	146
5.3. RESULTADOS.....	147
5.3.1. <i>Comparação dos Componentes Voláteis Obtidos por Destilação por Arraste a Vapor e CO₂ Supercrítico</i>	147
5.3.2. <i>Influência das Variáveis de Processo na Composição Química da Oleoresina</i>	149
5.3.2.1 <i>Influência da Temperatura</i>	149
5.3.2.2 <i>Influência da Pressão</i>	152
5.3.2.3 <i>Influência da Vazão do Solvente</i>	154
5.3.2.4 <i>Influência do Tempo de Extração</i>	156
5.3.3. <i>Características da Oleoresina</i>	159
5.4. CONCLUSÕES.....	161
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162
APÊNDICE 5A	164
CROMATOGRAMAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA	164
APÊNDICE 5B.....	167
TABELAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA.....	167
ANEXO 1	171
CONCLUSÃO GERAL	174
RECOMENDAÇÕES.....	176

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PARTÍCULA PARA O MODELO DO ENCOLHIMENTO DO NÚCLEO CENTRAL [ROY <i>ET AL.</i> , 1996].....	16
FIGURA 2.1: ESQUEMA USADO NA DETERMINAÇÃO DA UMIDADE [JACOBS, 1958]	36
FIGURA 2.2: LINHA DE EXTRAÇÃO.....	39
FIGURA 3.1: MONTAGEM 0 DA LINHA DE EXTRAÇÃO	58
FIGURA 3.2: MONTAGEM 0 DA LINHA DE EXTRAÇÃO	58
FIGURA 3.3: MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO.....	60
FIGURA 3.4: MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO.....	60
FIGURA 3.5: MONTAGEM 2 DA LINHA DE EXTRAÇÃO.....	70
FIGURA 3.6: MONTAGEM 2 DA LINHA DE EXTRAÇÃO.....	70
FIGURA 3.7: COMPORTAMENTO DA EXTRAÇÃO DA OLEORESINA DE GENGIBRE PARA DIFERENTES MONTAGENS DO EQUIPAMENTO	71
FIGURA 4.1: LINHA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (MONTAGEM 2)	78
FIGURA 4.2: INFLUÊNCIA DO PERÍODO ESTÁTICO	85
FIGURA 4.3: CURVAS DE EXTRAÇÃO DA OLEORESINA DE GENGIBRE. TEMPERATURA DE 40°C.....	86
FIGURA 4.4: DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM CO ₂ DA OLEORESINA DE GENGIBRE	90
FIGURA 4.5: INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA NA SOLUBILIDADE OPERACIONAL	93
FIGURA 4.6: CORRELAÇÃO PARA SHERWOOD (SISTEMA CO ₂ /OLEORESINA DE GENGIBRE).....	98
FIGURA 4.7: CORRELAÇÃO PARA SHERWOOD (SISTEMA CO ₂ /OLEORESINA DE GENGIBRE).....	100
FIGURA 4.A1: MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	107
FIGURA 4.C1: CURVA DE EXTRAÇÃO COM REGRESSÃO PARA O PERÍODO CER.....	130
FIGURA 5.1: COMPORTAMENTO DA COMPOSIÇÃO DA OLEORESINA COM O TEMPO DE EXTRAÇÃO	159
FIGURA 5.2: RELAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS PUNGENTES DO GENGIBRE	160
FIGURA 5.A1: CROMATOGRAMA DO EXTRATO OBTIDO POR DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR (E-DV)	165
FIGURA 5.A2: CROMATOGRAMA DO EXTRATO OBTIDO POR CO ₂ SUPERCRÍTICO (E1-CO ₂)	165
FIGURA 5.A3: CROMATOGRAMA DO EXTRATO OBTIDO POR CO ₂ SUPERCRÍTICO (E2-CO ₂)	166
FIGURA 5.1.1: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE DE ALGUNS COMPONENTES DA OLEORESINA	173

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: CARACTERÍSTICAS DO LEITO E DAS PARTÍCULAS.....	40
TABELA 2.2: CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO E RENDIMENTO PARA EXPERIMENTOS PRELIMINARES A TEMPERATURA DE 16°C	41
TABELA 2.3: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA DE GENGIBRE SECO A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA DTP-1	43
TABELA 2.4: CONDIÇÕES OPERACIONAIS E RENDIMENTOS DA EXTRAÇÃO. GENGIBRE SECO A 30°C. TEMPO DE OPERAÇÃO DE 240 MINUTOS E TEMPERATURA DE 16°C	45
TABELA 2.5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA DE GENGIBRE	48
TABELA 3.1: TESTES OPERACIONAIS COM PERÍODO ESTÁTICO DE 60 MINUTOS	66
TABELA 4.1: CONDIÇÕES E PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA ENSAIOS COM PERÍODO ESTÁTICO DE 1 HORA. 84	
TABELA 4.2: CONDIÇÕES OPERACIONAIS E DADOS PARA O PERÍODO CER.....	88
TABELA 4.3: TESTES EXPERIMENTAIS PARA MEDIDA DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A 250 BAR E TEMPERATURA DE 40°C.....	89
TABELA 4.4: DADOS EXPERIMENTAIS PARA A SOLUBILIDADE OPERACIONAL NO PERÍODO DA TAXA CONSTANTE DE EXTRAÇÃO	92
TABELA 4.5: SOLUBILIDADE OPERACIONAL DA OLEORESINA DE GENGIBRE	93
TABELA 4.6: COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA O PERÍODO DE TAXA CONSTANTE DE EXTRAÇÃO	94
TABELA 4.7: COMPOSIÇÃO DA OLEORESINA, VOLUME MOLAR E FRAÇÃO MOLAR DOS COMPONENTES	95
TABELA 4.A1: TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS COM A MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO A PRESSÃO DE 70 BAR E TEMPERATURA DE 20°C.....	108
TABELA 4.A2: TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS COM A MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO A PRESSÃO DE 70 BAR E TEMPERATURA DE 16°C.....	109
TABELA 4.A3: TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS COM A MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO A PRESSÃO DE 100 BAR E TEMPERATURA DE 40°C.....	110
TABELA 4.A4: TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS COM A MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO A PRESSÃO DE 200 BAR.....	111
TABELA 4.A5: TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS COM A MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO A PRESSÃO DE 200 BAR.....	112
TABELA 4.A6: TESTES EXPERIMENTAIS REALIZADOS COM A MONTAGEM 1 DA LINHA DE EXTRAÇÃO COM TEMPO TOTAL DE EXTRAÇÃO DE 240 MINUTOS	112
TABELA 4.B1: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 70 BAR E TEMPERATURA DE 16°C	114

TABELA 4.B2: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 150 BAR	115
TABELA 4.B3: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 150 BAR	116
TABELA 4.B4: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 150 BAR (REPLICATA)	117
TABELA 4.B5: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 150 BAR (REPLICATA)	118
TABELA 4.B6: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 200 BAR	119
TABELA 4.B7: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 200 BAR	120
TABELA 4.B8: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 200 BAR (REPLICATA)	121
TABELA 4.B9: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 200 BAR (REPLICATA)	122
TABELA 4.B10: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 250 BAR	123
TABELA 4.B11: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 250 BAR	124
TABELA 4.B12: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 250 BAR (REPLICATA)	125
TABELA 4.B13: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 250 BAR (REPLICATA)	126
TABELA 4.B14: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 250 BAR (TRIPPLICATA)	127
TABELA 4.B15: RESULTADOS PARA EXPERIMENTOS CINÉTICOS A PRESSÃO DE 250 BAR (TRIPPLICATA)	128
TABELA 4.C1: MEDIDAS DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A PRESSÃO DE 150 BAR	131
TABELA 4.C2: MEDIDAS DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A PRESSÃO DE 150 BAR	132
TABELA 4.C3: MEDIDAS DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A PRESSÃO DE 200 BAR	133
TABELA 4.C4: MEDIDAS DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A PRESSÃO DE 200 BAR	134
TABELA 4.C5: MEDIDAS DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A PRESSÃO DE 250 BAR	135
TABELA 4.C6: MEDIDAS DE SOLUBILIDADE OPERACIONAL A PRESSÃO DE 250 BAR	136
TABELA 4.D1: PROPRIEDADES DO SOLVENTE E DA MISTURA	138
TABELA 4.D2: VELOCIDADE INTERSTICIAL DO SOLVENTE	139
TABELA 4.D3: DENSIDADE DO SOLVENTE, DENSIDADE DA MISTURA E NUMERO DE GRASHOF E REYNOLDS	140
TABELA 4.D4: ADIMENSIONAIS SCHMIDT E SHERWOOD EXPERIMENTAL E CALCULADO	141
TABELA 4.E1: PROPRIEDADES CRÍTICAS DOS COMPONENTES DA OLEORESINA DE GENGIBRE	143
TABELA 4.E2: PROPRIEDADES DA OLEORESINA PARA CADA CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO	144
TABELA 4.E3: PROPRIEDADES DO CO ₂	144
TABELA 5.1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL OBTIDO POR DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR E CO ₂ SUPERCRÍTICO, A PRESSÃO DE 200 BAR E TEMPERATURA DE 40°C	148
TABELA 5.2: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA A 200 BAR	151
TABELA 5.3: INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA A TEMPERATURA DE 40°C	153
TABELA 5.4: INFLUÊNCIA DA VAZÃO DO SOLVENTE NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA A 200 BAR E TEMPERATURA DE 40°C	153
TABELA 5.5: COMPORTAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA COM O TEMPO DE EXTRAÇÃO NO EXTRATO E1-CO ₂ A 200 BAR E TEMPERATURA DE 40°C	157

TABELA 5.6: COMPORTAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA COM O TEMPO DE EXTRAÇÃO NO EXTRATO E2-CO ₂ A 200 BAR E TEMPERATURA DE 40°C	158
TABELA 5.A1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA DE GENGIBRE A PRESSÃO DE 150 BAR	168
TABELA 5.A2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA DE GENGIBRE A PRESSÃO DE 200 BAR	169
TABELA 5.A3: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA OLEORESINA DE GENGIBRE A PRESSÃO DE 250 BAR	170

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: Alcilene Rodrigues Monteiro

TITULO: Extração do óleo essencial e oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo na composição do óleo

ORIENTADORA: Maria Angela de Almeida Meireles

Departamento de Engenharia de Alimentos, FEA – UNICAMP - Agosto/1999

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a influência da temperatura, tamanho de partículas e tempo de extração no rendimento e composição do óleo essencial e oleoresina de gengibre. Inicialmente, o efeito da temperatura de secagem foi considerada. Os rizomas foram secos a temperatura de 25 e 30°C, durante 80 e 60 minutos, respectivamente. A oleoresina foi extraída a 70 bar e 16°C por 120 minutos. Posteriormente, estudou-se o efeito da distribuição do tamanho de partículas. As partículas foram classificadas em quatro frações: fina (35, 42 e 48), média (14, 16 e 24), grossa (6, 8 e 10) e uma mistura de todos os tamanhos. Realizou-se as extrações por um período de 240 minutos. Observou-se que o maior rendimento (1,68% massa de oleoresina/massa de sólidos) foi obtido usando a fração média e o menor rendimento (1,04% massa de oleoresina/massa de sólidos) usando a mistura de todas as frações. Na terceira etapa, investigou-se a cinética de extração, usando o sólido nas condições selecionadas no pré-tratamento (rizomas secos a 30°C e tamanho médio de partículas). O efeito das variáveis de processo pressão, temperatura e vazão do solvente na taxa de transferência de massa, tempo de extração e rendimento da oleoresina para o período de taxa constante de extração foram avaliadas. As condições de pressão foram de 70 a 250 bar, temperatura de 16 a 40°C com e sem período estático. A análise de variância (ANOVA) mostrou que o efeito da pressão foi predominante no processo. A solubilidade operacional foi medida a pressões de 150, 200 e 250 bar e temperaturas de 20, 30 e 40°C, usando uma vazão de 0,90 a 1,10 gCO₂/min. O coeficiente de transferência de

massa e o coeficiente volumétrico da transferência de massa foram calculados considerando o efeito da convecção natural e da convecção forçada. A identificação dos constituintes químicos foi baseado em: i) análise comparativa dos espectros de massa das substâncias com banco de dados do sistema CG-EM (Wiley 139, Lib.); ii) dados da literatura [McLAFFERTY et al.] e iii) índice de retenção. A composição química dos extratos apresenta os componentes da classe do monoterpenos, sesquiterpenos, gingeróis e shogaios.

Palavras chaves : Gengibre, óleo essencial, oleoresina, extração com fluido supercrítico, coeficiente de transferência de massa, solubilidade.

DOCTORATE THESIS

AUTHOR: Alcilene Rodrigues Monteiro

TITLE: Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Essential Oil and Oleoresin Extraction with Pressurized CO₂: an evaluation of pretreatment and process variables in oil composition

MAJOR PROFESSOR: Maria Angela de Almeida Meireles

Department of Food Engineering, FEA – UNICAMP - August/1999

ABSTRACT

In this work, the influence of the drying temperature, size of particles and time of extraction in the yield and composition of the oil ginger essential/oleoresin was studied. Initially, the effect of drying temperature was considered. The rhizomes were dried at temperatures of 25 and 30°C, for 80 and 60 minutes, respectively. The oleoresin was extracted at 70 bar and 16°C for 120 minutes. Secondly, the effect of particle size distribution was studied. Particles were classified in four fractions: fine (35, 42 and 48 mesh), medium (14, 16 and 24), coarse (6, 8 and 10) and a mixture of all sizes. The extraction was performed for a period of 240 minutes. It was observed that the largest yield (1.68% mass of oleoresin/mass of solids) was obtained using the medium size fraction and the smallest one (1.04% oleoresin mass /mass of solids) using the mixture of all the fractions. In third place, the extraction kinetic was investigated using solid pre-treated at the selected conditions (30°C and medium size particles). The effect of the process variables pressure, temperature and solvent flow rate in the mass transfer rate, time of extraction and yield of the oleoresin for the period of constant rate of extraction were evaluated. The conditions were pressures from 70 to 250 bar, temperature from 16 to 40°C with and without static period. The analysis of variance (ANOVA) showed that the effect of pressure was predominant in the process. The operational solubility was measured at pressures of 150, 200 250 bar and temperatures of 20, 30 and 40°C, using a solvent flow of 0.90 to 1.10 gCO₂/min. The mass transfer coefficient and the volumetric mass transfer coefficient considering the effects of both natural and forced convection. The identification of chemical constituents was based

on: i) comparison of substance mass spectrums with GC-MS system data bank; ii) comparison of mass spectrum with literature data, and iii) retention indexes. The chemical composition of the extracts includes monoterpenes, sesquiterpenes, mixtures of gingerols and shogaols.

Keywords: Ginger, essential oil, oleoresin, supercritical fluid extraction, mass transfer coefficient, solubility.

NOMENCLATURAS

- a: área específica de transferência de massa (m^2/m^3);
- A_T : área interfacial de transferência de massa (m^2);
- $C(z, t)$: concentração de soluto no solvente na fase fluida (kg/m^3);
- $C_P(z, r, t)_{r=R}$: concentração de soluto na superfície da partícula (kg/m^3);
- C_{sat} : concentração de saturação do soluto no solvente (kg/m^3);
- CO_2LSBC : dióxido de carbono líquido subcrítico
- CO_2SC : dióxido de carbono supercrítico
- da: densidade aparente (g/cm^3);
- dr: densidade real das partículas (g/cm^3);
- dp: diâmetro médio das partículas (mm)
- D_{AB} : coeficiente binário de difusão (cm^2/s);
- D_{pi} : diâmetro da partícula na fração i (mm);
- g: aceleração da gravidade (m/s);
- Gr_m: Grashof mássico;
- h : distância axial do leito de sólidos (m);
- H_L : altura do leito (m);
- k_{aV} : coeficiente de transferência de massa (m/s);
- k_{vV} : coeficiente volumétrico de transferência de massa ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$);
- k_f : coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula (m/s);
- me: massa de soluto extraído ($\text{kg}_{\text{solute}}$);
- M: massa total de amostra (g)
- M_{CER} : taxa de transferência de massa para o período de taxa constante de extração ($\text{kg soluto}/\text{m}^2 \text{ s}$);
- M_i : massa de amostra na fração i (g);
- N_{CER} : fluxo constante de transferência de massa para o período de taxa constante de extração ($\text{kg soluto}/\text{m}^2 A_T$);
- PM: peso molecular do CO_2 (g/mol);
- $\text{PM}_{\text{mistura}}$: peso molecular da mistura (g/mol);

$PM_{oleoresina}$: peso molecular da oleoresina (g/mol);

$\bar{q}$: concentração média de soluto na partícula (kg/m³);

q_0 : concentração inicial de óleo na partícula (kg/m³);

r : coordenada radial na partícula (m);

$r_c(z,t)$: raio do núcleo que contém o óleo(m);

R : raio do extrator (m);

Re : número adimensional de Reynolds;

R_{CER} : rendimento para o período de taxa constante de extração (% massa)

S : área de seção transversal da coluna de extração (m²);

Sc : número adimensional de Schmidt;

Sh_a : número adimensional de Sherwood correlacionado com k_{aY} ;

Sh_{a1} : número adimensional de Sherwood correlacionado com k_{aY} , para correlação 1

Sh_{a2} : número adimensional de Sherwood correlacionado com k_{aY} , para correlação 2

Sh_{a3} : número adimensional de Sherwood correlacionado com k_{aY} , para correlação 3

t : tempo de extração (s);

T : temperatura (°C);

t_{CER} : tempo para o período de taxa constante de extração

t_{TOTA} : tempo total

t_f : tempo final de extração;

V_c : volume crítico do solvente (cm³/mol);

V_i : volume molar do componente i da oleoresina (cm³/mol);

X_i : percentagem retida de amostra na fração i ;

X : concentração da fase sólida (g_{óleo}/g_{sólidos});

X_i fração molar de cada componente;

Y : concentração da fase solvente (g_{óleo}/g_{CO2});

$\Delta \bar{Y}$: representa a diferença média de concentração no leito fixo (g_{óleo}/g_{CO2});

Y^* : concentração do óleo na fase solvente em equilíbrio com a fase sólida (g_{óleo}/g_{CO2});

Y_{CER} : concentração do óleo na fase solvente em equilíbrio com a fase sólida na saída do extrator, para o período de taxa constante de extração (g_{óleo}/g_{CO2});

Y_{in} : concentração do óleo na fase solvente em equilíbrio com a fase sólida ($g_{\text{óleo}}/g_{CO_2}$);

Y_{out} : concentração do óleo na fase solvente em equilíbrio com a fase sólida na saída do extrator, para o período de taxa constante de extração ($g_{\text{óleo}}/g_{CO_2}$);

LETRAS GREGAS

ε : porosidade do leito;

ρ : densidade do soluto ($kg \text{ óleo}/m^3$);

ρ_s : densidade do sólido ($kg \text{ sólido}/m^3$);

ρ_{CO_2} : densidade do solvente (kg/m^3);

$\rho_{mistura}$: densidade da mistura (kg/m^3);

v : velocidade intersticial do solvente (m/s);

ω : fator acêntrico do solvente e dos componentes da oleoresina (adimensional).

μ : viscosidade do solvente

Introdução Geral

Os princípios aromatizantes presentes em óleos essenciais de condimentos, frutos e ervas são obtidos usualmente pelo método tradicional de extração de arraste a vapor. Todavia, altas temperaturas de extração podem causar consideráveis problemas para a qualidade do aroma do extrato obtido [CHEN *et al.*, 1988]. Devido as características do produto obtido pelo método tradicional de extração, nos últimos anos o processo de separação com fluido supercrítico vem sendo aplicado com maior intensidade. Sua principal vantagem em relação aos métodos de extração convencionais é que o extrato solubilizado pode ser separado completamente do fluido supercrítico por um simples abaixamento de pressão e/ou temperatura, produzindo um produto livre de solvente e ainda, pode extrair ou fracionar materiais em condições brandas de temperatura e pressão [SPILIOTIS *et al.*, 1994]. As vantagens apresentadas neste processo (alto teor de pureza, remoção completa do solvente e baixa temperatura de extração) são mais evidenciadas quando o dióxido de carbono é empregado como solvente de extração, (temperatura crítica de 31,4°C e pressão crítica de 73,8bar) não ser tóxico ou inflamável, é relativamente barato e, ainda, pode ser purificado e reciclado num processo de extração contínua [KING, 1992].

Dentre as aplicações do processo de extração sólido-fluido utilizando o dióxido de carbono como solvente está a obtenção de essências solúveis de especiarias. O uso de oleoresina serve como alternativa da utilização de especiaria "in natura" proporcionando a estabilidade necessária à formulação dos produtos.

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) e seus extratos (óleo essencial e oleoresina) são usados comercialmente como ingredientes aromatizantes para acentuar o sabor e o gosto de inúmeras variedades de alimentos cozidos e semi-cozidos. Dentre as especiarias, o gengibre é o único utilizado em bebidas, que são conhecidas comercialmente como "ginger beer" e "ginger ale". A oleoresina de gengibre é também utilizada em preparados farmacêuticos com ativa redução de cólicas. O subproduto da extração de oleoresina de gengibre (sólidos

esgotados) pode ser incorporado na formulação de ração animal, devido as quantidades de amido (48%) e de proteína (12%) [GOVINDARAJAN, 1982].

O gengibre é cultivado no Brasil desde 1587, quando introduzido pelos holandeses no nordeste do país. O Brasil exporta cerca de dois milhões de quilos de rizomas de gengibre especialmente para Estados Unidos, Europa e Japão. Para atender as exigências do mercado internacional, grande parte dos rizomas defeituosos são descartados, o que leva a uma perda apreciável de aproximadamente 20% [MAIA *et al.*, 1991]. A Índia e a Nigéria são os maiores exportadores e a Jamaica possui o gengibre seco mais vendido por possuir qualidade superior em virtude de sua cor clara, ótimo aroma e gosto suave [EDWARDS, 1975].

Usando rizomas de gengibre descartados, realizou-se este trabalho, cujo os objetivos foram:

- 1) estudar os efeitos da secagem dos rizomas a temperatura de 25 e 30°C na composição dos extratos. A influência do tamanho de partículas e diferentes tempos de extração no rendimento e composição dos extratos, usando CO₂ líquido. Esta etapa foi denominada de pré-tratamento e será apresentada no Capítulo 2;
- 2) discutir a montagem de uma linha de extração supercrítica. As diferentes etapas da montagem serão apresentadas no Capítulo 3;
- 3) estudar a cinética de transferência de massa no processo de extração e medir experimentalmente a solubilidade da oleoresina de gengibre, para diferentes condições de pressão e temperatura. Esta etapa será apresentada no Capítulo 4;
- 4) avaliar a influência das variáveis de processo na composição química do extrato obtido. O capítulo 5 apresenta as análises e seus resultados.

Capítulo 1. Revisão Bibliográfica

1.1. Extração com Fluido Pressurizado

Os conceitos básicos da extração com fluido supercrítico já vêm sendo utilizados há cerca de cem anos. No entanto, o desenvolvimento desta técnica de separação só veio despertar maior interesse à partir da década de 70, devido à necessidade de uma tecnologia que atendesse as exigências do mercado [MONTEIRO, 1995]. Estudos para o desenvolvimento e aperfeiçoamento deste processo vem se acentuando a fim de restringir o uso dos métodos convencionais de extração, visto que estes usam geralmente solventes orgânicos como etanol, metanol, n-hexano, entre outros, o que resulta num produto final com menor teor de pureza, quando comparado, com o produto obtido com fluido supercrítico.

No Brasil, trabalhos como o de GERMER [1989] que estudou a extração do óleo essencial de cravo-da-índia com CO₂ líquefeito e o de FERREIRA [1991] que estudou o comportamento do óleo de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico foram os pioneiros no estudo desta técnica. Seguindo essa mesma linha FERRUA [1993] estudou a extração do óleo essencial do capim-limão em dióxido de carbono na região de líquido subcrítico, utilizando um equipamento de extração de fluxo contínuo em leito fixo baseado no equipamento utilizado por GERMER [1989] e FERREIRA [1991]. CORRÊA [1994], realizou um estudo da cinética de extração do óleo da semente do maracujá com dióxido de carbono supercrítico, a pressões de 200, 250 e 300 bar e temperaturas de 44, 55 e 70°C. Dando continuidade aos estudos com fluido sub/supercrítico desenvolvido por GERMER [1989], FERREIRA [1991] e FERRUA [1993], MONTEIRO [1995] realizou o estudo da cinética de extração dos solúveis da casca do fruto bacuri (*Platonia insignis*) com dióxido de carbono líquido subcrítico (CO₂LSBC) em pressões de 63-200 bar e temperaturas de 16-50°C, tempo de contato solvente/matriz sólida foi entre 45 minutos e 6 horas e tempo de extração de 2 a 7 horas. Estudou-se a influência da pressão, temperatura,

tempo de contato, tempo de extração, granulometria das partículas e uso de co-solvente no rendimento do extrato obtido. E ainda, comparou-se o rendimento do extrato obtido com CO₂LSBC, dióxido de carbono supercrítico CO₂SC e com solvente orgânico. Após alguns testes verificou-se que o tempo de contato de 1 hora era suficiente para as condições de operação envolvidas. Nas condições de operação empregadas verificou-se que o rendimento do extrato solúvel da casca do bacuri atingiu um máximo à temperatura de 16°C e pressão de 66 bar e sofreu uma diminuição quando a temperatura foi elevada para 20°C na mesma pressão. O uso de co-solvente influenciou positivamente no rendimento do extrato da casca do bacuri com dióxido de carbono líquido, este efeito foi independente das variações de pressão e temperatura e dependente do volume de co-solvente e tempo de extração. Os extratos obtidos em todos os métodos de extração (CO₂LSBC, CO₂SC, arraste a vapor e solvente orgânico) foram comparados entre si em termos de rendimento e composição. O maior rendimento foi obtido quando usou-se solvente orgânico (28,56%, massa de óleo/massa de bacuri) e o menor foi com CO₂LSBC (0,31%, massa de óleo/massa de bacuri no extrator). Nas comparações feitas entre os métodos: CO₂LSBC + etanol e CO₂SC verificou-se que com o uso de co-solvente o rendimento foi superior ao processo que usou CO₂SC. Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas que revelou para os extratos obtidos com CO₂LSBC e CO₂SC a presença de ácidos carboxílicos como o ácido palmítico (mais abundante), ácido oleico, α-linolênico e outros. Com o uso de co-solvente além dos ácidos carboxílicos observou-se a presença do eugenol e linalol o mesmo ocorrendo com CO₂SC e arraste a vapor. Os extratos obtidos com solvente orgânico apresentaram em sua composição apenas o trimetil citrato. **RODRIGUES [1996]** estudou os efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO₂ liquefeito nas pressões de 66, 70 e 72 bar e temperatura de extração de 16°C. O tamanho das partículas de cravo moído usados para formar o leito do extrator foi de 32 e 48 mesh. Nas condições de operações experimentais, o óleo exposto na superfície da partículas era rapidamente extraído sendo que o restante da extração ocorria com taxa decrescente.

Obteve-se um rendimento alto para as condições de operação empregadas, quando comparado com os dados de **GERMER [1989]** nas mesmas condições. O extrato obtido foi analisado por cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas onde verificou-se que o eugenol foi o componente presente em maior quantidade. A extração em maior quantidade deste componente foi proporcionada pela vazão do solvente bem como pela pressão de operação utilizada. Os efeitos dos números adimensionais de Sc , Re e Gr_m sobre o número de Sh foram discutidos, contudo, nenhuma proposta de correlação foi feita devido ao número limitado de dados experimentais. **FERREIRA [1996]** estudou a cinética do processo de extração supercrítica de óleo essencial para dois tipos de pimenta-do-reino para as condições de 30, 40 e 50°C e 150, 200 e 300 bar. O coeficiente de transferência de massa (k_{aY}) foi determinado a partir de dados experimentais do processo de extração, considerando-se a variação da concentração do soluto na fase solvente, como função da velocidade de escoamento. Foi estabelecida uma metodologia de cálculo para descrever adequadamente as propriedades físicas (densidade e viscosidade) e de transporte (coeficiente de difusão binária). A densidade do solvente foi obtida baseada nos dados de **ANGUS et al. [1976]** utilizando a equação de Peng-Robinson e a densidade da mistura (soluto/solvente) foi também obtida empregando-se a equação de estado de Peng-Robinson. A viscosidade do soluto foi determinada pelo método de Reichemberg [citado por **REID et al., 1987**] e pela correlação de Autunin & Sakhabetdinov [citado por **SOVOVÁ & PROCHÁZKA, 1993**]. O coeficiente de difusão binária (D_{AB}) foi calculado usando a correlação de Wilke-Chang [**REID et al., 1987**]. A solubilidade do óleo entre as fases sólida e solvente foi determinada usando o método dinâmico. Determinou-se também o efeito da convecção natural no processo de extração, através do parâmetro Gr_m/Re^2 , que representa a influência relativa da convecção natural sobre a convecção forçada. O óleo da pimenta-do-reino foi obtido também pelo método de hidrodestilação e comparado em termos de rendimento com o obtido por CO_2SC . A identificação dos constituintes do óleo para os dois tipos de pimenta-do-reino foi obtida por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. As curvas experimentais de extração obtidas neste estudo descreveram um comportamento semelhante ao da literatura para processos com solvente pressurizado. Apresentaram uma etapa com taxa constante de extração (CER), etapa linear,

e uma etapa seguinte onde a taxa de extração decresce. Observou-se ainda uma clara tendência do processo a alcançar a taxa de extração nula. O modelo de Lack [SOVOVÁ,1994] usado apresentou bom ajuste aos dados experimentais, permitindo a descrição das curvas de extração em toda a sua extensão, incluindo a etapa onde o processo difusivo influencia na taxa de extração. Os resultados obtidos para as propriedades físicas e de transporte do sistema indicaram que as correlações de Autunin & Sakhabetdinov e Wilke-Chang foram adequadas para a predição da viscosidade do solvente e do coeficiente binário de difusão, respectivamente. Assim como, a equação de Peng-Robinson foi adequada para a determinação da densidade do solvente e da mistura soluto-solvente. A importância da convecção natural no processo, verificada através do número de Grashof, indicou que, para a determinação de uma correlação adimensional para Sherwood, não somente a convecção forçada (Re), mas também a convecção natural (Gr_m), devem ser consideradas, juntamente com a contribuição de Sc , que representa a razão entre a transferência de momento e de massa. A consideração da convecção mista permitiu a escolha da forma adequada para as correlações de Sh , e os resultados do ajuste da correlação aos valores experimentais (Re , Gr , Sc e Sh). Pela análise cromatográfica foram identificados os compostos presentes na amostra e também foi estabelecido o perfil de concentração para os dois tipos de pimenta. No óleo de pimenta do tipo 1 os compostos presentes são da classe dos monoterpenos e monoterpenos oxigenados; sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Para o tipo 2 de pimenta observou-se os mesmos compostos contudo, em quantidades inferiores. Os trabalhos mais recentes desenvolvidos no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) são o de SANT'ANA [1996] que desenvolveu uma metodologia para medir solubilidade em leito inerte óleo/ CO_2 , através do método dinâmico. ARAÚJO [1997] estudou o equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/ CO_2 empregando equações cúbicas de estado. ZAPATA-NOREÑA [1998] estudou o coeficiente de difusão efetivo do óleo de cravo da índia em CO_2 líquido usando leito compactado. As condições operacionais utilizadas para a determinação da difusividade foram pressões de 64,7-69,7 bar e temperaturas de 10 a 16°C. A granulometria das partículas variou de -33+65 mesh. O coeficiente de difusão efetivo foi avaliado pelo ajuste do perfil de concentração à equação de transferência de massa em estado não-estacionário,

com difusão unidirecional, em um meio semi-infinito. Duas considerações foram feitas: o coeficiente de difusão constante e dependente da concentração. Para resolver a equação de transferência de massa, foi usado o método numérico de diferenças finitas. Neste estudo observou-se que a difusividade do óleo de cravo da Índia aumenta com a diminuição da concentração.

1.1.1. Parâmetros Envolvidos na Extração com Fluido Supercrítico

1.1.1.1. Densidade

A densidade é um parâmetro importante para compreender o poder de solvatação de uma substância nas diversas fases de um solvente [FERRUA, 1993]. Esta sofre influência direta da pressão e temperatura. Aumenta com o aumento da pressão a temperatura constante e diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. A densidade é mais sensível a temperaturas próximas ao ponto crítico do que em elevadas pressões. Assim, quando o solvente está nesta região os efeitos deste no processo pode ser descrito através do comportamento da densidade. Na região supercrítica, logo acima do ponto crítico ($1,0 < T_r < 1,6$) pequenas variações na pressão ou temperatura causam grandes mudanças na densidade. Na mesma região, para elevadas temperaturas reduzidas ($T_r > 1,6$) a influência da temperatura sobre a densidade é menor, necessitando de pressões altíssimas para se obter elevadas densidades. Para $P_r < 1$ os valores da densidade de um fluido assemelham-se ao de um gás. A densidade de fluido supercrítico tem valores próximos às do estado líquido, chegando a ser 100 vezes maior que as densidades dos gases [BOTT, 1982; FERRUA, 1993].

1.1.1.2. Seletividade e Poder de Solvatação

As propriedades dos fluidos supercríticos que tendem a controlar o poder de solvatação, são importantes no processo extrativo, pois caracterizam a seletividade da operação. Como a densidade do solvente é controlada pela pressão e temperatura, a solubilidade pode ser determinada pelo ajuste destas variáveis. De acordo com BROGLE [1982], qualquer

aumento no poder de solvatação, aumenta não somente a solubilidade de um soluto, como também o número de compostos solubilizados. Portanto, baixo poder de solvatação significa alta seletividade e alto poder de solvatação baixa seletividade

1.1.1.3. Viscosidade

Num processo de extração a viscosidade é uma propriedade de transporte importante, que influencia a eficiência da operação, a perda de carga e a transferência de massa do sistema. Esta propriedade aumenta com o aumento da temperatura a pressões moderadas, e diminui com o aumento da temperatura a altas pressões. Segundo **BRODKEY [1988]** citado por **[FERREIRA, 1991]** para os fluidos supercríticos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois o fluido encontra-se na região de alta densidade, ou seja, a altas pressões. Segundo **BRUNNER [1994]** a determinação dos valores de viscosidade são necessários na predição das taxas de transferência de massa do soluto para a fase solvente.

1.1.1.4. Solubilidade

A solubilidade de um soluto, em geral, é função da densidade do solvente. A densidade como já foi visto, aumenta rapidamente com o abaixamento da temperatura, para um solvente líquido próximo do estado crítico, é fortemente dependente desta variável e apresenta pequena variação em relação à pressão. Para valores de temperatura acima do ponto crítico a densidade do solvente é dependente tanto da pressão como da temperatura. Aumenta com o aumento da pressão, e diminui com o aumento da temperatura **[FERREIRA, 1991]**. Estudos feitos por **MARENTIS [1988]**, mostram que o efeito da temperatura sobre a solubilidade se dá de maneira complexa devido a dois fatores: com o aumento da temperatura ocorre uma elevação na pressão de vapor do soluto, o que proporciona um aumento na solubilidade, por outro lado, a densidade do solvente diminui, resultando na diminuição da solubilidade.

Para a modelagem do processo de transferência de massa na etapa de extração, o conhecimento da solubilidade do produto é suficiente, independente do estado da fase

solvente, e assim pode ser predito por modelos mais empíricos. Para a solubilidades de óleos vegetais em CO₂ supercrítico Chrastil, desenvolveu um modelo baseado na teoria da solvatação, este modelo foi melhorado posteriormente por **DEL VALLE & AGUILERA [1988]**, onde as condições de operação (pressão e temperatura) são usadas para definir as concentrações de equilíbrio.

DI GIAGOMO *et al.* [1989] determinaram a solubilidade do limoneno e do citral puro em dióxido de carbono supercrítico às temperaturas de 35 a 50°C e pressão de 30 a 110 bar. A solubilidade e seletividade de diferentes misturas de limoneno e citral também foram medidas. Os resultados para a solubilidade do limoneno em dióxido de carbono supercrítico como uma função da pressão e temperatura apresentou sempre o mesmo comportamento. Entretanto, a pressão crítica da mistura aumentou com aumento da temperatura. Nas comparações feitas nas mesmas condições de temperatura e pressão observou-se que a solubilidade do citral é menor que a do limoneno.

SUOQI *et al.* [1995] mediram a solubilidade do naftaleno, bifenil e fenatreno usando um equipamento constituído de cilindro de CO₂, bomba de alta pressão (operação máxima 400 bar), pré-coluna, injetor, coluna de FSC, micro coluna de EFSC, cromatógrafo e forno. A pré coluna foi empacotada com alumina de 160-200 mesh e usada para elevar a temperatura do CO₂ e também purificá-lo. A coluna de FSC foi empacotada com sílica de 20-30µm e a micro coluna de EFSC foi empacotada como a coluna de FSC. A vazão de CO₂ foi controlada por um restritor e medido através de um bolhômetro a temperatura e pressão ambiente. Para medidas de solubilidade das substâncias o soluto foi embebido na sílica ou alumina empacotada no extrator. As condições experimentais usadas foram a pressões de 80, 85, 90 e 95 bar e temperaturas de 45, 55 e 65°C. O efeito adsorptivo da alumina e sílica na solubilidade foram checados e não causaram nenhuma influência no processo. Os resultados obtidos para a solubilidade das três substâncias foram considerados satisfatórios quando comparados com os dados da literatura.

RODRIGUES [1996] apresentou dados preditos e experimentais de solubilidade dos componentes do óleo de cravo da Índia em CO_2 . A solubilidade foi determinada experimentalmente pela curva de extração, denominada curva de esgotamento (massa de óleo versus tempo de extração ou massa de solvente), no período de velocidade constante. Para construir a curva de esgotamento usou-se uma coluna extratora, a mesma utilizada para obtenção do óleo de cravo. A coluna foi empacotada com esferas de vidro de 32 e 48 mesh e uma massa conhecida de óleo de cravo foi embebido em algodão e colocado no final da coluna. As condições operacionais usadas foram à temperatura de 16°C e pressões de 70 e 73 bar, as amostras do óleo foram coletadas em intervalos de 5 minutos. O método utilizado apresentou falhas, uma vez que foi influenciado pelo baixo tempo de contato e a alta vazão do solvente, o que inviabilizou a determinação experimental da solubilidade. Mesmo com as falhas apresentadas, obteve-se valor de solubilidade experimental à 16°C e 70 bar (0,157 góleo/g CO_2). A predição da solubilidade dos componentes do óleo de cravo foi feita usando a equação de estado de Peng-Robinson e o método de contribuição de grupos UNIFAC. O resultado obtido (0,156 góleo/g CO_2) apresentou-se aproximadamente igual ao valor experimental.

FERREIRA [1996] determinou experimentalmente a solubilidade do óleo de pimenta dos tipos 1 e 2, utilizando o método dinâmico para cada condição de temperatura e pressão, considerando-se a etapa de taxa constante de extração (CER), das curvas obtidas a partir de dados experimentais. A determinação do ponto experimental final pertencente à etapa linear de extração (CER) foi realizada através de sucessivos ajustes lineares aos dados experimentais, onde o número de pontos empregados na regressão foi alterado até a obtenção da melhor reta ajustada. A coleta do óleo foi feita a cada 5 minutos, com aumento gradativo do intervalo até 30 minutos para o final da experiência. A massa de óleo e o volume de solvente de CO_2 foram medidos a cada coleta da amostra. A vazão do solvente é um fator importante para a determinação experimental da solubilidade. Os valores de vazão estabelecidos para obtenção da saturação do solvente na saída do extrator para os tipos 1 e 2 de pimenta-do-reino foram inferiores a 0,09 e 0,12 g CO_2 /min, respectivamente. Os valores de solubilidade obtidos para cada tipo de pimenta (1 e 2) são bastante diferentes. Isto pode

ter ocorrido, segundo o autor, porque os teores iniciais de óleo e a composição dos mesmos são diferentes.

SANT'ANA [1996] desenvolveu uma metodologia experimental para determinação da solubilidade de equilíbrio de componentes de óleo essenciais em dióxido de carbono à altas pressões, baseando-se no método dinâmico. As variáveis envolvidas no processo foram as características do leito, vazão do dióxido de carbono, tempo de contato entre o solvente e o soluto, assim como a razão sólidos solúveis/sólidos inertes empregada. Os resultados mostraram que o empacotamento do leito com micro esferas de vidro de mesh 48 e porosidade de 0,35 foi eficiente para o aumento da área efetiva de contato entre o soluto e a fase fluida. As vazões adequadas para que o solvente não arrastasse as partículas do soluto foi de 0,04 e 0,25 l/min. Desta maneira pode-se garantir a saturação do CO₂ no final da coluna extratora. O tempo de contato prévio entre as fases não alterou os valores medidos de solubilidade e a razão massa de óleo/massa de sólidos inertes entre 0,05 e 0,07 g/g foi suficiente para saturação do leito.

1.1.1.5. Coeficiente Binário de Difusão (D_{AB})

A determinação experimental do coeficiente binário de difusão em pressões elevadas é difícil. Por isso, algumas correlações para a predição deste coeficiente são apresentadas na literatura. No entanto, devido a deficiência de dados experimentais são poucos os modelos teóricos e empíricos para a predição do coeficiente de difusão. Assim, pode se dizer que o mecanismo de difusão de um soluto em FSC ainda não está bem estabelecido [FERREIRA, 1996]. No trabalho desenvolvido por FERREIRA [1996] para o óleo de pimenta do reino utiliza-se algumas correlações para a determinação do coeficiente de difusão. Em geral as correlações disponíveis na literatura são baseadas na teoria hidrodinâmica, uma das mais empregadas para sistemas com FSC é a correlação Wilke-Chang [REID *et al.*, 1987] que foi determinada para predizer o coeficiente de difusão binário em líquidos e que estima o D_{AB} a baixas pressões. Esta correlação permite a predição do coeficiente de difusão para misturas líquidas binárias à diluição infinita.

DEBENEDETTI & REID [1986] determinaram experimentalmente os valores de D_{AB} para o sistema naftaleno/etileno supercrítico. Os resultados foram comparados com os obtido através de correlações. As correlações empregadas pelos autores na predição do D_{AB} são baseadas na equação de Stokes-Einstein. Estas correlações apresentaram valores superestimados de D_{AB} em todos os casos, com exceção da correlação de Wilke-Chang.

1.1.2. Taxa de Transferência de Massa e Coeficiente de Transferência de Massa

O conhecimento dos parâmetros envolvidos na transferência de massa na extração com fluido supercrítico é importante para otimizar o processo. Nos estudos de transferência de massa em sistemas sólidos-FSC as taxas de extração podem ser controladas por uma reação química, se ocorrer, e pela taxa de desorção-adsorção dos componentes na matriz sólida, dependendo das condições de operação. Para a determinação das taxas de extração é importante o conhecimento da influencia de cada um dos mecanismos de transferência de massa (difusão, convecção natural e convecção forçada) [FERREIRA *et al.*, 1999].

O comportamento do escoamento em leito fixos é complexo e por isso, torna-se necessário o desenvolvimento de correlações empíricas. Estas correlações são obtidas a partir dos números adimensionais Schmidt, Sherwood, Reynolds e Grashof. O número de Sherwood é descrito como função de Reynolds e Schmidt. O coeficiente de transferência de massa é representado pelo número adimensional de Sherwood nas correlações empíricas. É uma função da densidade e viscosidade do solvente, pressão, temperatura, características do leito e massa de óleo inicial [FERREIRA, 1996].

1.1.3. Modelagem Matemática para Extrator de Leito Fixo

A extração supercrítica de uma matriz sólida é uma operação que envolve a transferência de massa de um dado soluto através do solvente, por difusão e convecção. Por isso, é necessário o conhecimento das condições de equilíbrio do soluto nas duas fases e dos parâmetros de transferência de massa, além das condições hidrodinâmicas dentro do

extrator [SOVOVÁ, 1994]. Alguns modelos para extração de óleos com dióxido de carbono líquido e supercrítico que descrevem a taxa de extração usando coeficiente de transferência de massa na fase solvente ou na fase sólida têm sido apresentados na literatura [RODRIGUES, 1996]. Em geral esse modelos consideram a existência de dois períodos: no primeiro período o óleo encontra-se na superfície das partículas, estando na forma livre, sendo removido a uma taxa constante de extração. No segundo período, o óleo encontra-se no interior da partícula, sendo de difícil acesso. Este período é controlado pela resistência interna à transferência de massa. Alguns modelos apresentados na literatura que levam em consideração este comportamento são apresentados a seguir.

LEE *et al.* [1986] modelaram a extração do óleo de canola com dióxido de carbono supercrítico em leito fixo, assumindo que o equilíbrio pode ser representado por $Y^*=f(X)$, onde Y^* (kg-óleo/kg-CO₂) denota a concentração do óleo na fase solvente em equilíbrio com a fase sólida cuja concentração é X (kg-óleo/kg-CO₂). O modelo é baseado na suposição que existe um fluxo empistonado no leito e que a dispersão axial do leito é desprezível com as condições operacionais mantidas constantes.

CABRAL & MEIRELES-PETENATE [1990] propuseram soluções analíticas para os perfis de concentração do soluto na fase sólida, na fase solvente e as curvas de extração para um extrator de leito fixo. Neste trabalho as soluções são específicas para a extração de óleos essenciais utilizando-se como solvente o CO₂ líqüefeito, onde algumas simplificações foram admitidas. O balanço de material para um elemento diferencial de volume do leito fixo foi feito com as seguintes considerações: escoamento pistonado no leito, desprezando-se a variação da composição na direção radial, temperatura e pressão mantidas constantes.

SOVOVÁ [1994] apresentou uma modelagem para a transferência de massa no processo de extração para óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico dentro dos seguintes limites: o leito fixo é de material moído; a velocidade axial é uniforme; o solvente é livre de soluto na entrada; temperatura e pressão são constantes; o leito sólido é formado com

partículas de tamanho uniforme e distribuição inicial do soluto no leito é homogênea; o soluto é exposto ao solvente pelo processo de moagem.

Em geral, o balanço de massa para as fases sólida e fluida em um elemento diferencial de volume do extrator, considerando um sistema binário formado pelo óleo e dióxido de carbono, na ausência de reação química, para transferência de massa apenas na direção axial, pode ser escrito de acordo com **FRANÇA *et al.* [1999]**:

para fase fluida:

$$\rho_f U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (1.1)$$

para fase sólida:

$$-\rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (1.2)$$

onde: ε é a porosidade do leito; ρ_f e ρ_s são as densidades das fases fluida (kg-óleo/m³) e sólida (kg-sólido/m³); U é a velocidade superficial do solvente (m/s); h é a distância axial do leito de sólidos; X (kg-óleo/kg-sólido) e Y (kg-óleo/kg-CO₂) são as vazões mássicas nas fases sólida e supercrítica, respectivamente.

O modelo de Lack apresentado por **SOVOVÁ [1994]** foi empregado por **FERREIRA [1996]** para a modelagem das curvas de extração do óleo da pimenta do reino. Este modelo leva em consideração o óleo de fácil acesso e o óleo de difícil acesso. Segundo **FERREIRA [1996]** a maior dificuldade encontrada para o desenvolvimento deste modelo é a determinação da concentração do soluto de fácil acesso (X_k).

ROY *et al.* [1996] empregaram o modelo do encolhimento do núcleo central das partículas para modelar as curvas de extração do óleo de gengibre. O modelo considera a difusão intra

partícula e a dispersão axial na fase fluida, com objetivo de prever o comportamento das curvas ao longo de todo o processo.

O modelo do encolhimento do núcleo central empregado para a extração supercrítica do óleo de gengibre considera que a partícula contém óleo tanto na superfície externa, quanto no núcleo central. O óleo contido no núcleo era consumido durante a operação de extração pelo solvente, que era conduzido através da região porosa da matriz sólida situada entre o núcleo e a superfície da partícula, conforme mostra a Figura 1.1. O transporte da fase sólida para a fase fluida ocorre através de um filme externo à partícula, associado a resistência à transferência de massa. ROY *et al.* [1996] propõem um fluxo difusivo na região porosa. O processo é transiente, já que o núcleo que contém o óleo reduz-se com o tempo de extração. Os perfis de concentração em cada instante foram considerados como sendo perfis estacionários na região porosa entre $r_c(t)$ e R , raio do núcleo e raio da partícula. As condições de contorno na superfície do núcleo de óleo até a saturação do solvente na região porosa são:

$$C_p(z, r, t) = C_{sat} \text{ em } r = r_c(z, t) \quad (\forall t) \quad (1.3)$$

onde: $C_p(z, r, t)$ é a concentração de soluto na região porosa da matriz sólida (kg/m^3), C_{sat} é a concentração de saturação do soluto no solvente (kg/m^3), r a coordenada radial na partícula (m), $r_c(z, t)$ é o raio do núcleo que contém o óleo.

A variação da concentração média da fase sólida com o tempo foi igualada à taxa de transferência de massa do soluto no filme externo que envolve a partícula (Figura 1.1):

$$\frac{\delta \bar{q}(t)}{\delta t} = \frac{3k_f}{R} (C(z, t) - C_p(z, r, t)_{r=R}) \quad (1.4)$$

onde: $C(z, t)$ é a concentração de soluto no solvente na fase fluida (kg/m^3),

$C_P(z, r, t)_{r=R}$ é a concentração de soluto na superfície da partícula (kg/m^3), k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula (m/s), $\bar{q}$ é a concentração média de soluto na partícula (kg/m^3) e t é o tempo (s)

Porém, para o cálculo do raio do núcleo de óleo, assumiu-se que o óleo estava contido apenas no núcleo, desconsiderando-se o óleo da região porosa entre $r = r_c(z, t)$ e R :

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = \left(\frac{r_c(z, t)}{R} \right)^3 \quad (1.5)$$

onde q_0 é a concentração inicial de óleo na partícula (kg/m^3)

Os autores obtiveram bons ajustes com este modelo para o óleo de gengibre. Contudo, este pode ser aplicado somente para partículas de tamanho grande (2,56mm) e o óleo da região porosa é desprezado.

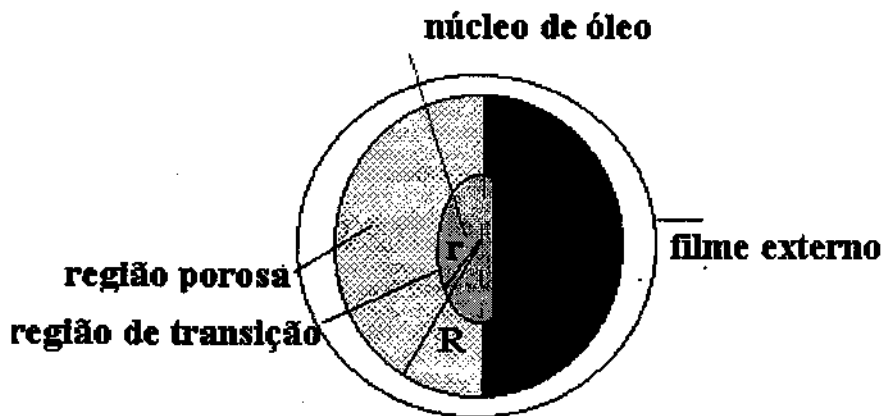


Figura 1.1: Representação esquemática da partícula para o modelo do encolhimento do núcleo central [ROY *et al.*, 1996]

CARDOZO-FILHO *et al.* [1997] utilizaram um modelo de difusão em sólidos aplicado a leito fixo para o estudo da modelagem do processo de dessorção do óleo essencial de

laranja com dióxido de carbono supercrítico, empregando a solução analítica proposta por ROSEN [1952] citado por CARDOZO-FILHO *et al.* [1997]. Neste modelo os autores consideraram que para representar a dessorção dos componentes da matriz sólida, o transporte de massa ocorre segundo três mecanismos: difusão intra-partícula, transferência de massa no filme externo à partícula e a convecção no seio da fase fluida. O modelo proposto descreveu bem o comportamento do processo de dessorção do óleo essencial de laranja, mesmo fazendo algumas restrições.

SPRICIGO [1998] aplicou o modelo apresentado por ROY *et al.* [1996], na extração do óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono. A diferença é que na modelagem da noz moscada considerou-se o óleo contido em todo o sólido (incluindo também a região porosa no balanço de massa) e o modelo pode ser aplicado para qualquer tamanho de partícula.

FRANÇA *et al.* [1999] estudaram a extração do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) fruto típico da região amazônica. O óleo extraído possui alto teor de vitaminas, especialmente o β -caroteno. O efeito das condições operacionais na composição do óleo foi investigada e o modelo de SOVOVÁ [1994] foi empregado para descrever o processo de transferência de massa. Os resultados apresentados mostraram que no período de taxa constante de extração (CER), a massa de óleo aumentou com aumento da pressão, devido ao aumento na solubilidade da mistura na fase gasosa. Segundo os autores, com aumento da pressão o óleo de fácil acesso, contido na superfície das partículas, dissolve-se rapidamente no fluido, em função do aumento do poder de solvatação do solvente. A taxa de transferência de massa (M_{CER}) e a concentração do soluto na fase supercrítica (Y_{CER}) na saída do extrator, foram calculadas a partir dos dados experimentais. O efeito das variáveis pressão, temperatura e vazão do solvente no rendimento do óleo mostraram-se significativas, sendo o efeito da vazão mais pronunciado. Durante o processo de extração, a concentração de carotenóides aumentou com aumento da massa de solvente. O modelo de SOVOVÁ [1994] apresentou bom ajuste aos dados experimentais.

1.1.4. Curvas de Extração

As curvas de extração são determinadas pela massa total de óleo extraído como função do tempo de extração. As curvas típicas de extração são em geral divididas em três etapas [LEE *et al.*, 1986; FERREIRA, 1996] etapa de taxa constante de extração (CER), onde a superfície externa das partículas está completamente recoberta de óleo; etapa de taxa decrescente de extração, onde aparecem falhas na camada superficial do óleo que recobre as partículas; etapa difusiva, onde ocorre a retirada do óleo que está na parte interna da partícula. As curvas de extração podem ser obtidas pela seguinte equação [FERREIRA, 1996]:

$$m_e = u \int_0^{t_f} Y(t) dt \quad (1.6)$$

onde: m_e é a massa de soluto extraído (kg-óleo); u é a vazão do solvente (kg-CO₂/s); t é o tempo de extração (s); t_f é o tempo final de extração para cada etapa e Y é a concentração do óleo na fase solvente (kg-óleo/kg-CO₂).

1.1.5. Cinética de Extração dos Rizomas de Gengibre

SPIRO & KANDIAH [1989] estudaram a cinética de extração dos rizomas de gengibre de origem jamaicano com acetona em várias condições e, em cada caso, a concentração de 6-gingerol (componente presente em maior quantidade no extrato obtido) extraído foi medido em função do tempo. Verificaram neste estudo que o tamanho das partículas comportou-se de maneira inversamente proporcional à taxa de extração, ou seja, quanto maior o tamanho das partículas menor é a taxa e, consequentemente, maior o tempo para que o equilíbrio seja alcançado. Verificaram também que o processo de extração ocorreu em três estágios: um inicial (estágio de lavagem), um estágio rápido e um subsequente mais lento. A taxa de extração em todos os estágios diminui com aumento da viscosidade do solvente.

SPIRO *et al.* [1990] determinaram a cinética de extração do 6-gingerol extraído do rizoma do gengibre jamaicano a 30°C em diclorometano, etanol, isopropanol e uma mistura acetona (80%v/v) e água (20%v/v). O processo de extração também ocorreu em três estágios como nos estudos de **SPIRO & KANDIAH [1989]**. A taxa de extração em todas as etapas variou inversamente com a viscosidade do solvente, exceto para a mistura acetona e água. O comportamento da taxa de extração do 6-gingerol decresceu na seguinte ordem: acetona > acetona-água > diclorometano > etano > isopropanol. Observou-se que a baixa temperatura (30°C) usada foi um fator negativo no processo de extração do 6-gingerol.

SPIRO & KANDIAH [1990a] desenvolveram com a espécie jamaicana de gengibre o estudo da cinética de extração dos rizomas com CO₂SC num intervalo de pressão de 128-197 bar, temperatura de 50 - 65°C e densidade do fluido supercrítico de 0,415-0,775 g/cm³. Verificou-se que o processo de extração do 6-gingerol procede em 3 etapas com decréscimo sucessivo da taxa de extração, como ocorreu com os solventes orgânicos. A taxa constante de extração com CO₂SC foi menor do que com os solventes orgânicos. Quando a densidade do CO₂ foi elevada para 0,775 g/cm³, valor comparável com a densidade do solvente orgânico, a taxa de extração aumentou, mas ainda foi significativamente menor que o esperado. Para partículas de tamanho entre 0,85 - 1,00 mm ocorreu um aumento na taxa constante de extração. Um outro trabalho desenvolvido por **SPIRO & KANDIAH [1990b]** foi a determinação do coeficiente de partição e outras propriedades de equilíbrio do 6-gingerol extraído com solventes orgânicos a 30°C e dióxido de carbono supercrítico nas temperaturas de 50-65°C e pressões de 128-197 bar, também para a espécie jamaicana. Verificou-se que o coeficiente de partição do 6-gingerol em solvente orgânico foi superior que em dióxido de carbono. Este variou diretamente com aumento da pressão e consequentemente com a densidade do solvente, mas é independente do tamanho de partícula.

YONEY *et al.* [1995] estudaram os efeitos das variáveis de processo para a extração da oleoresina do gengibre originado de Cochim (China) no rendimento e na sua composição com dióxido de carbono líquido e supercrítico à temperaturas de 288-353 K e pressões de

79-245 bar. A oleoresina obtida foi analisada por cromatografia gasosa. O rendimento foi de 6,9% (p/p). Os maiores rendimentos foram obtidos com vazões mais baixas. Com o aumento da vazão do solvente verificou-se que a concentração dos componentes voláteis diminuiu e a concentração do 6-gingerol aumentou gradativamente. O rendimento da oleoresina apresentou diferença significativa entre as regiões subcrítica e supercrítica do solvente. Nas temperaturas de 313 e 333 K, o rendimento aumentou com aumento da pressão de 80 para 150 bar e permaneceu constante na pressão de 295 bar. Na região subcrítica à 288 K o rendimento foi insensível à variação da pressão, permanecendo quase constante entre 3,5-3,7%. Para pressões acima de 200 bar, o rendimento foi pouco afetado pela temperatura, porém a concentração do 6-gingerol, componente pungente do gengibre, diminuiu consideravelmente devido à alta temperatura, o que provocou a degradação do componente. Este fato foi confirmado pela alta concentração do shogaol, componente formado da degradação térmica do 6-gingerol.

ROY et al.[1996] estudaram o comportamento da cinética de extração da oleoresina de gengibre em dióxido de carbono supercrítico a temperaturas de 288-353 K e pressão de 80 a 300 bar, como função do tamanho de partícula, vazão do solvente, temperatura e pressão. Um modelo matemático para descrever o encolhimento que ocorre na região central interna das partículas de gengibre foi apresentado. O efeito da vazão do solvente foi estudado a temperatura de 313 K e pressão de 245 bar. Os tamanhos das partículas estudadas foram 2,56; 0,68 e 0,35 mm, com vazão de solvente de $4,4 \times 10^{-5}$ kg/s. Os efeitos de temperatura e pressão foram estudadas para partículas de 0,35 mm e vazão de $2,2 \times 10^{-5}$ kg/s. A oleoresina extraída apresentou rendimento em torno de 3,8% (p/p). A influência do tamanho de partículas no processo de extração comportou-se de maneira inversa, ou seja, a taxa de extração aumentou com a diminuição do tamanho de partícula. A taxa de extração também aumentou com o aumento da temperatura a 245 bar e diminuiu com aumento da temperatura a 108 bar. Na pressão de 245 bar a taxa de extração é dependente da pressão de vapor do soluto. Este efeito ocorre porque com aumento da temperatura a elevadas pressões, as mudanças na densidade do solvente torna-se menor e as mudanças na pressão de vapor do soluto são mais acentuadas. A baixa pressão, a mudança na densidade do

solvente é mais efetiva que a pressão de vapor do soluto, desta maneira, a taxa de extração aumenta com a diminuição da temperatura. A 245 bar a taxa de extração é dependente da pressão de vapor do soluto por isso, aumenta com aumento da temperatura. O modelo matemático apresentado descreve uma situação de dessorção irreversível seguida pela difusão nos sólidos através dos poros. Para aplicação do modelo, fez-se as seguintes considerações: o processo de extração ocorre um encolhimento na região central no interior da partícula; a vazão de solvente ocorre na direção axial, com velocidade intersticial constante através do leito empacotado, solvente entrando no extrator puro e dispersão axial. As curvas de extração apresentaram bons ajustes em relação aos dados experimentais. A parte inicial da curva foi afetada significativamente pela solubilidade e a etapa seguinte foi controlada quase que totalmente pela difusividade. Para as partículas de tamanhos maiores o modelo descreveu satisfatoriamente a curva de extração. Porém para partículas de tamanhos menores, somente na etapa inicial, a curva foi bem descrita pelo modelo. Segundo os autores, esse comportamento ocorreu porque as partículas de gengibre de tamanho pequeno apresentaram uma forma não esférica e tenderam a se aglomerar dentro do extrator, resultando em canalização e distribuição não homogênea no leito. Através deste comportamento, verificou-se que o modelo do encolhimento central não foi satisfatório para as partículas de pequeno tamanho, assim os dados experimentais não podem ser simulados para esse modelo.

1.2. A Planta

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) da família zingiberacea, é uma planta herbácea, de rizoma carnoso perene, articulada, ramosa e aromática. A parte aérea é constituída de caules eretos, entre 30 e 120cm de altura e folhas grandes. A parte útil da planta é constituída por rizomas que são conhecidos e utilizados como especiarias desde a antigüidade [GUENTER, 1975], citado por ARAÚJO [1993]. É originado principalmente na Ásia tropical e possui centenas de espécies diferentes sendo o gênero “zingiber” o mais significativo em matéria de cultivo pelo povo chinês. É também, segundo BARTLEY & FOLEY [1994], a espécie de raiz mais importante no mercado internacional. Possui um

sabor picante, suave e um odor agradável. As variedades de gengibre conhecidas no mercado internacional são geralmente identificadas pela região geográfica de cultivo [GOVINDARAJAN, 1982]. A variedade de gengibre comumente cultivada no Brasil é denominada de "Rio de Janeiro".

1.2.1. Composição Química

As especiarias são adicionadas de várias formas para proporcionar características picantes e estimulantes nos alimentos. São utilizadas "in natura" ou na forma de extratos, óleo essencial e oleoresina. Os óleos essenciais, a parte volátil presente nas especiarias, são responsáveis pelo aroma e são obtidos por destilação por arraste de vapor. A oleoresina é o extrato obtido por extração com solvente orgânico, consiste de óleos essenciais, resinas e outros componentes não voláteis. A parte não volátil é a responsável pelo típico gosto picante e aroma das especiarias, ou seja, o sabor total que caracteriza a especiaria é dado pela oleoresina [PRUTHI, 1980 ; ARAÚJO, 1993].

As especiarias de um modo geral apresentam variações em sua composição química devido a alguns fatores. O gengibre, em particular, dependendo da região de origem, da hibridação natural e das variações agro-climática pode apresentar diferenças em sua composição química o que provoca também variação no rendimento e no sabor da oleoresina [BARTLEY & FOLEY, 1994].

DATTA *et al.* [1962] citado por ARAÚJO [1993], verificaram através de análises cromatográficas diferenças consistentes na composição das oleoresinas de algumas especiarias provenientes de diferentes regiões geográficas.

GOVINDARAJAN [1982] apresenta uma análise percentual do que se considera uma boa oleoresina de gengibre como sendo composta de cerca de 20-25% de oleoresina volátil, 25-30% de estimulantes (gingerol e gingerona) e 45% de graxas, carboidratos, etc.

CHEN *et al.* [1986] extraíram os componentes que provocam o sabor picante da oleoresina de gengibre com dióxido de carbono líquido a pressões de 41- 48 bar e temperatura de 45°C. Os componentes foram isolados por cromatografia em camada delgada, seguida pela cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A identificação dos componentes pungentes (picantes e ácidos) foi realizada por HPLC e espectrometria de massas (EM). Em sua composição química foi encontrado o 6-gingerol (11,88%) como o composto presente em maior quantidade e outros homólogos do gingerol como 8 e 10-gingerol com 1,67 e 2,38%, respectivamente.

MIYAZAWA & KAMEOKA [1988] extraíram os componentes voláteis dos rizomas do gengibre de origem japonesa, mais conhecida como Shoukyo, por arraste a vapor e os identificaram por cromatografia gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, infra vermelho e NMR (Resonância Magnética Nuclear). As análises resultantes mostraram 87 componentes sendo os mais abundantes o α -gingibereno (21,8%), o geranial (9,9%), o β -bisaboleno (7,9%) e o neral (7,1%).

CHEN & HO [1988] analisaram os componentes voláteis do gengibre originado de Taiwan da oleoresina extraída com dióxido de carbono líquido a pressões de 41,00 - 48,00 bar e temperatura de 45°C durante 48h. A oleoresina extraída foi fracionada em coluna cromatográfica de sílica gel e as frações analisadas por cromatografia gasosa usando coluna capilar e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os componentes voláteis identificados em maior quantidade foram os sesquiterpenos (α -bisaboleno, zingibereno, etc.), seguido dos monoterpenos oxigenados (neral, geranial, etc.).

Os principais componentes responsáveis pelo cheiro forte e penetrante da oleoresina de gengibre segundo **PELLERIN [1991]** são: 6-gingerol; 8-gingerol, 10-gingerol; 6-shogal e 8-shogal. Sendo os homólogos shogaol, obtidos quando os gingeróis são desidratados por calor.

BARTLEY & FOLEY [1994] investigaram a composição da oleoresina de gengibre da espécie australiana obtido com fluido supercrítico a temperatura de 45°C e pressões de 41-48 bar. A oleoresina obtida com fluido supercrítico quando comparado com o obtido por processo convencional de extração (solvente orgânico) apresentou qualidade superior quanto a cor e sabor. A composição química do extrato obtida por cromatografia gasosa apresentou uma quantidade mais representativa dos compostos que estão presentes no material “in natura” em relação ao extrato obtido por arraste a vapor e solvente orgânico. Em todos os extratos obtidos com fluido supercrítico predominaram os compostos da classe dos monoterpenos oxigenados: neral e geranial e os sesquiterpenos gingereno, α -bisabuleno e β -sesquifelandreno.

BARTLEY [1995] isolou o componente responsável pela pungência da oleoresina de gengibre de uma espécie australiana seca, extraído usando dióxido de carbono supercrítico nas mesmas condições de **BARTLEY & FOLEY [1994]**. O método de análise usado foi a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e com electrospray que apresentou a seguinte composição: 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol, 6-shogal, 8-shogal, 10-shogal, gingerdiona e hexahidrocurcumenol.

NÓBREGA *et al.* [1997] realizou um estudo da extração da oleoresina de gengibre com etanol e isopropanol, para avaliar o comportamento da composição com solvente orgânico e com dióxido de carbono líquido. A composição apresenta um perfil semelhante em todas as amostras para a classe dos monoterpenos e sesquiterpenos. Nas amostras com solvente orgânicos obteve-se os ácidos carboxílicos. Os gingeróis foram obtidos com dióxido de carbono líquido após 120 minutos de extração e com solvente orgânicos foram detectados após 360 minutos (6 horas) de extração. Demonstrando com isso, que o dióxido de carbono é o solvente mais indicado para extrair os componentes da oleoresina de gengibre.

1.3. Pré-processamento dos Rizomas

1.3.1. Condições de Secagem de Especiarias

A secagem é necessária para que ocorra a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade e, conseqüentemente, a liberação do soluto para a ação direta do solvente [ARAÚJO, 1993].

A mais antiga e mais simples forma de secagem de rizomas é a natural ao sol.

GUENTHER [1975] citado por ARAÚJO [1993] sugere a colocação dos rizomas de gengibre em grelhas de madeira para secar. Este procedimento requer de 6 a 8 dias, para os rizomas perderem em média 70% de peso de umidade.

DONALÍZIO [1980] citado por ARAÚJO [1993] sugere que os rizomas sejam inicialmente fatiados, entre 2 a 5 cm, e a secagem feita pela exposição ao sol.

MAIA *et al.* [1991] realizaram um estudo do efeito da secagem e processamento na composição da oleoresina essencial do gengibre originado do município de Morrete (PR). O gengibre foi seco fatiado e moído em estufa com ventilação forçada a temperaturas de 40-65°C. As diferentes temperaturas (40-65°C) de secagem dos rizomas não proporcionaram diferenças significativas, tanto na qualidade quanto no rendimento. No entanto, verificou-se que a moagem do material provocou perdas nas substâncias mais voláteis, como o zingibereno.

1.3.2. Tamanho de Partículas

A trituração e a moagem das especiarias aceleram em muito a ação extrativa, pois assim os solúveis estarão mais acessíveis a ação do solvente.

É desejável que a faixa de tamanho das partículas seja estreita para que cada partícula requeira aproximadamente o mesmo tempo de extração e, em particular, que a produção de grandes quantidades de materiais finos seja evitada, pois eles podem penetrar nos interstícios das partículas maiores e impedir o escoamento do solvente [TREYBAL, 1980].

SPIRO & KADIAH [1989] estudaram a cinética de extração da oleoresina de gengibre com a acetona, onde verificaram a influência do tamanho de partícula na extração e sugerem, que para obter uma rápida extração, os rizomas de gengibre devem ser moídos finamente (0,85 mm), para obter os componentes pungentes da oleoresina.

1.4. Referências Bibliográficas

1. ANGUS, S.; ARMSTRONG, B. & RECK, K. M. **International thermodynamics table of the fluid state: carbon dioxide**, New York, Ed. Pergamon Press, 1976, p.385.
2. ARAÚJO, M. E. **Determinação de dados de equilíbrio de fases na extração de oleoresina de gengibre com etanol**. Campinas, 1993. p.45. Exame de Qualificação Geral para o Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
3. ARAÚJO, M. E. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/dióxido de carbono empregando equações de estado cúbicas**. Campinas, 1997, p. 356. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
4. BARTLEY, J. P. A new method for the determination of pungent compounds in ginger (*zingiber officinale*) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 68 n.2, p. 215-222, 1995.
5. BARTLEY, J. P. & FOLEY, P. Supercritical fluid extraction of australian-grown ginger (*Zingiber officinale*) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.66, n.3, p.365-371, 1994.
6. BOTT, T. R. Fundamental of carbon dioxide in solvent extraction. **Chemical Industry**, v.19 n. 6, p. 394-396, 1982.
7. BROGLE, H. CO₂ as a solvent: its properties and applications . **Chemical Industrial**, v. 12, p. 385-390, 1982.

8. BRUNNER, G. **Gás Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and applications to separations processes.** 1ª Ed., Steinkopff Darmstadt, New York, Springer, 1994, v. 4, p.387.
9. CABRAL, F.A. **Uso de equação de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de oleoresinas essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono.** Campinas, 1993. p. 160. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
10. CABRAL, F.A. & MEIRELES-PETENATE, M.A.A. **XVII Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos**, 10, 1990, Nova Friburgo. Modelagem matemática para um extrator de leito fixo para óleos essenciais. *Anais. Nova Friburgo*, 1981.p. 23-26.
11. CARDOZO-FILHO,L., FERRUA, F.Q. & MEIRELES, M.A.A. Study of the process of the supercritical extraction of essential oil of natural products. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 17, n.4, p. 449-455,1997.
12. CHEN, CHU-CHIN & HO, CHIN-TANG. Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil (*zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide. *Journal of the Science Agriculture*, v.36, n.2, p. 322-328, 1988.
13. CHEN, CHU-CHIN; KUO, MAY-CHIEN; WU, CHUNG-MAY & HO, CHI-TANG. Pungent compounds of ginger (*zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquid carbon dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.34, n.3, p. 477-480, 1986.
14. CORREA, N. C. F. **Estudo da cinética de extração do óleo de maracujá com CO₂ supercrítico.** Belém, 1994. p.87 Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará.

15. DEBENEDETTI, P. G. & REID, R. C. Diffusion and Mass Transfer in Supercritical Fluids. American International. **Chemistry Engineering Chemical Researt**, v. 54, n.1 p. 2034-2046,1986.
16. DEL VALLE J. M. & AGUILERA, J. M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂. **Industrial Engineering Chemical Researt**, v.54, n.1, p.135-141, 1988.
17. DI GIACOMO, G.; BRANDANI, V.; DEL RE, G. & MUCCIANTE, V. Solubility of essencial oil components in compressed supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria** , v.52, p. 405-411, 1989.
18. EDWARDS, D. The market for dried, Preserved and fresh ginger. **Tropical Products**. G 95 4-12, London, Setembro, 1995.
19. FERREIRA, S.R.S. **Extração com CO₂ líquido subcrítico de oleoresina essencial da pimenta-do-reino**. Campinas, 1991, p.191. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
20. FERREIRA, S.R.S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica do oleoresina essencial de pimenta-do-reino**. Campinas, 1996, p. 218. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
21. FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A. & PETENATE, J. A. Supercritical Fluid Extraction of Black Pepper (*Piper nigrum*). **The Journal Supercritical Fluid**, v.14, p.235-245, 1999.
22. FERRUA, F. Q. **Estudo da cinética de extração do cravo-da-índia em leito fixo com CO₂ líquido**. Campinas, 1993. P.156. Dissertação (Mestre em Engenharia de

Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

23. FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T. & BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from bariti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the amazon region. **The Journal of Supercritical Fluid**, v.14, p.247-256, 1999.
24. GERMER, S.P.M. **Extração de oleoresina essencial de cravo-da-índia em leito fixo com CO₂ líquido subcrítico**. Campinas, Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
25. GOVINDARAJAN, V. S. Ginger: chemistry, tecnology and quality evaluation. CRC - critical revision. **Food Science Nutrition** v.17, p.1-96, 1982
26. KING, J. W. Extração utilizando fluido no estado supercrítico. **Comestics and Toiletes**, v.4, n.1, p.34 - 38, 1992.
27. LEE, A. K. K.; BULLEY, N. R.; FATTORY, M. & MEISEN, A. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction canola oilseed in fixed bed. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v.63, n.7, p. 921-925, 1986.
28. MAIA, N. B.; BOVI, O. A. & DUARTE, R. F. Obtenção e análise do oleoresina essencial do gengibre: efeito da secagem e processamento. **Bragantia**, v.50, n.1, 83-92, Campinas (SP), 1991.
29. MARENTIS, R. T. Steps to developing a comercial supercritical carbon dioxide processing plant. In: Charpentier, B. A. & SEVENANTS, M. R. **Supercritical Fluid Extraction and Chromatography**, cap. 7, p.128-144, 1988.

30. MIYAZAWA, M. & KAMEOKA, H. Volatile flavor components of zingiberis rhizoma (*zingiber officinale* Roscoe). **Agricultural Biological Chemistry**. v.52, n.11, p.2961-2963, 1988.
31. MONTEIRO, A.R. **Cinética de extração dos solúveis da casca do fruto bacuri (*Platonia insignis*) com CO₂ líquido**. Campinas, 1995, p.76. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
32. NÓBREGA, L. P.; MONTEIRO, A. R.; MEIRELS, M. A. A.; MARQUES, M. O. M. Comparison of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin obtained with etanol and isopropanol with obtained with pressurized CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.4, p.408-412, 1997.
33. PELLERIN, P. Extraction of natural raw materials for the flavor industry. **Perfumer & Flavorist**, p.37-41, 1991.
34. PRUTH, J. S. Spices and Condiments: **Chemitry, Microbiology, Technology**. New York, Academic Press, p.449, 1980.
35. REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**. 4. ed. Mc Graw-Hill International Editions, p 741, 1987.
36. RODRIGUES, V. M. **Efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do oleoresina de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO₂ liquefeito**. Campinas, 1996. p.101. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Campinas.

37. ROY, C. B.; GOTO, M. & HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experimental and modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.35, n.2, p 607-612, 1996.
38. SANT'ANA, H. B. **Desenvolvimento de uma Metodologia para Determinação da Solubilidade de Oleoresinas Essenciais em Dióxido de Carbono Pressurizado**. Campinas, 1996. p.119. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
39. SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - I modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science** v.49, n.3, p.409-414, 1994.
40. SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculation of compressed carbon dioxide viscosities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.32, n.12, p.3162-3169, 1993.
41. SPIRO, M. & KANDIAH, M. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with acetone. **International Journal of Food Science and Technology** v.24, n.6, p.589-600, 1989.
42. SPIRO, M.; KANDIAH, M & PRICE, W. Kinetic studies with dichloromethane, ethane, 2- propanol and acetone-water mixture. **International Journal of Food Science and Technology** v.25, n.2, 157-167, 1990.
43. SPIRO, M. & KANDIAH, M. Extraction of ginger rhizome: kinetic with supercritical carbon dioxide **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, n.3, 328-338, 1990a.
44. SPIRO, M. & KANDIAH, M. Partition constants and other equilibrium properties in organic solvents and in supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, n.5, 566-575, 1990b.

45. SPRICIGO, C. B. **Extração de Oleoresina Essencial de Noz Moscada com Dióxido de Carbono a Altas Pressões**. Florianópolis, 1998, p.80. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
46. SUOQI, Z. RENAN, W. & GUANGHUA, Y. A Method for measurement of solid solubility in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluid**, v.8, n.2, 15-19, 1995.
47. TREYBAL, R. E. **Mass Transfer operations**. 3^a ed. New York, **McGraw-Hill**, 784p, 1980.
48. YONEY, Y.; OHNATA, H.; YOSHIDA, R.; YUKIO, S. & YOKOYAMA, C. Extraction of ginger flavor with liquid or supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluid**, v. 8, n.2, p.156-161, 1995.
49. ZAPATA, C.P.N. **Determinação da difusividade mássica efetiva do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*), em CO₂ líquido, a diferentes condições de pressão e temperatura**. Campinas, 1998. 166p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

Capítulo 2. Pré-tratamento

2.1. Introdução

O processo de extração com fluido supercrítico (EFSC) de materiais vegetais vem sendo largamente utilizado, mais particularmente a extração supercrítica de óleo essenciais. Este processo apresenta inúmeras vantagens com relação aos outros processo de extração. Entretanto, cuidados com a matéria prima devem ser tomados para que não ocorra problemas com a composição e rendimento de óleo [SPILIOTIS *et al.*,1994].

O pré-tratamento da matéria-prima, anterior ao processo de extração, é uma etapa que pode influenciar na qualidade do produto final. Para extração com CO₂, o material “in natura” com elevado teor de água necessita passar pela etapa de secagem, para que o soluto (óleo) possa ser extraído. O gengibre fresco por possuir elevado teor de água, necessita ser seco antes da operação de extração com dióxido de carbono. Porém, durante o processo de secagem, os componentes químicos que compõe o material ‘in natura’ podem ser degradados ou perdidos, o que pode prejudicar a qualidade do produto final. Diante disto, resolveu-se realizar um estudo, para avaliar a influência da temperatura de secagem dos rizomas na composição do óleo essencial e também avaliou-se a influência do tamanho de partícula e tempo de extração no rendimento e composição do óleo.

2.2. Material e Métodos

2.2.1. Matéria - Prima

O gengibre foi comprado no município de Juquiá (Vale do Ribeira-SP) da primeira safra de 1996, foi colhido e conduzido em caixas ao LASEFI (Laboratório de Separações Físicas) em setembro de 1996. O material foi limpo, separado em sacos plástico de 10kg, fechados e armazenados em *freezer* (marca METALFRIO, modelo double action, *fast freezing*) a -5°C.

2.2.1.1. Secagem

O equipamento utilizado para secagem do gengibre foi o mesmo descrito por MONTEIRO [1995] para secagem da casca do fruto bacuri. Inicialmente o gengibre foi seco em fatias de 1mm de espessura. O longo tempo para secar cerca de 15g de amostra congelada, inviabilizou este procedimento. O gengibre congelado foi então fatiado e em seguida triturado em um processador de alimentos doméstico (Wallita Master), usando o seguinte procedimento: os rizomas congelados foram retirados do *freezer*, e após dez minutos foram fatiados em 1mm de espessura em seguida triturados por 15 segundos. Em cada bandeja colocou-se cerca de 50g de material moído e levadas ao secador. Após 15 minutos as amostras foram homogeneizadas e alternadas na câmara de secagem. As condições do ar de secagem usadas foram: temperatura de bulbo seco 25°C, temperatura de bulbo úmido 16°C e umidade relativa de 40%. As temperaturas e o tempo de secagem foram de 25 e 30°C e 60 e 80 minutos, respectivamente. As amostras foram retiradas, pesadas e embaladas em sacos plástico e armazenadas em geladeira (Brastemp clean, duplex 410). Reservou-se parte do material seco para determinação da umidade. Cada experimento de extração requereu cerca de 80g, ou seja, 10 experimentos de secagem, ou ainda 12 horas de trabalho.

2.2.1.2. Determinação da Umidade

O método de JACOBS [1958] foi usado para a determinação da umidade das partículas de gengibre. Este método é usado quando se deseja distinguir entre a água e o material volátil, presentes, por exemplo, em condimentos. A Figura 2. 1 representa o equipamento utilizado na determinação da umidade do gengibre. É constituído de um condensador, um tubo coletor graduado, para receber a água evaporada da amostra, manta de aquecimento e um balão. Cerca de 15g do material “in natura” e 30g do material seco foram usados separadamente em cada experimento. Colocou-se o gengibre em um balão de fundo redondo de 250ml, cobriu-se a amostra com 75ml de xilol (PA-ACS-ECIBRA; 99,95%), em seguida ligou-se a manta aquecedora (Fisaton, modelo 102), deixando o material em refluxo durante 3 horas, tempo necessário para o esgotamento da água, do material “in

natura” e 1 hora para o gengibre seco. A umidade do material foi calculada pela Equação 2.1:

$$umidade = (volume\ de\ H_2O \cdot \rho_{H_2O} / massa\ de\ amostra) \cdot 100 \quad (2.1)$$

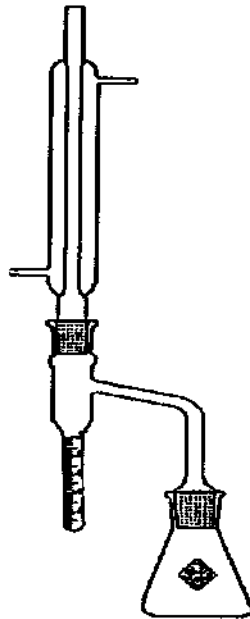


Figura 2.1: Esquema usado na determinação da umidade [JACOBS, 1958]

2.2.1.3. Determinação da Granulometria

A separação das partículas de gengibre secas, foi feita usando-se peneiras de marca Granutest (modelo Telastemp) e um agitador magnético da marca Produtest (modelo 3580). O conjunto de peneiras foi montado e cerca de 60 g foi adicionada na primeira peneira (mesh 6) e a agitação foi mantida por 40 minutos. As partículas foram separadas em frações denominadas: mistura (mesh 6, 8, 10, 14, 16, 24, 35, 42 e 48); grossa (mesh - 6+10); média (mesh -14+24) e finas (-35+42). Para obtenção dos tamanhos médio e fino, foi necessário triturar novamente as partículas grossas obtidas na primeira trituração, em um processador de alimentos doméstico (Wallita Master) durante 30 segundos.

2.2.1.4. Determinação do Diâmetro Característico das Partículas

O diâmetro médio das partículas foi determinado através da metodologia que utiliza o diâmetro da partícula de superfície externa média, utilizando-se peneiras granulométricas da série Tyler. Calculado pela equação 2.2 [CORREA, 1994]:

$$D_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{pi}}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{pi}^3}}} \quad (2.2)$$

onde, $x_i = \frac{M_i}{M}$ (2.3)

onde: D_p = diâmetro médio das partículas;

x_i = percentagem retida de amostra na fração i ;

D_{pi} = diâmetro da partícula da fração i ;

M_i = Massa de amostra na fração i ;

M = Massa total de amostra;

n = número de frações.

2.2.1.5. Densidade Real

A densidade real (d_r) foi realizada no Instituto de Química da Unicamp, utilizando-se a técnica da picnometria em gás Hélio, com auxílio de um densímetro (MICROMERITICS, modelo Multivolume pycnometer 1305), de uma balança analítica (QUIMIS, modelo AS-210, precisão de $\pm 0,0001$ g) e de um pesa filtro. O cálculo da densidade real foi feito com base na lei geral dos gases ideais, conforme descrito por SANT'ANA [1996].

2.2.1.6. Densidade Aparente

A densidade aparente (d_a) foi determinada usando-se o volume total da coluna e a massa de gengibre contida na mesma, conforme descrito por RODRIGUES [1996].

2.2.1.7. Porosidade do Leito (ϵ)

A porosidade do leito foi determinada usando-se a equação 2.4 que relaciona a densidade real e a densidade aparente.

$$\epsilon = 1 - d_a/d_r \quad (2.4)$$

2.2.2. Extração da Oleoresina de Gengibre com CO₂ Subcrítico

No estudo do pré-tratamento empregou-se a linha de extração utilizada e descrita por MONTEIRO [1995], representada pela Figura 2.2. A linha é constituída dos seguintes componentes: Reservatório de CO₂ (R1), cilindro sinfonado, fornecido pela Liquid carbonic. Tanque pulmão (R2) refrigerado na temperatura de operação. Célula de extração, medindo 0,62 m de comprimento por 2,16x10⁻² m de diâmetro. Manômetros (marca Record, modelo 1524, Brasil). Válvulas globo (V1, V2 e V3) e válvula micrométrica (VM) da Autoclave Engineering, E.U.A Frasco coletor (FC), Coluna de porapak Q (CP) e um bolhometro (MV) para medir a vazão do solvente.

O gengibre seco e separado em frações, como nos itens 2.2.1.1 e 2.2.1.3, foi empacotado manualmente na célula de extração com auxílio de um funil e de uma haste metálica, para comprimir o material. A massa de gengibre foi determinada e mantida constante em todos os experimentos para cada fração. A coluna, após empacotada foi adaptada ao equipamento de extração (Figura 2.2) e os banhos de aquecimento e resfriamento ligados, para atingir a temperatura de operação. A pressão de trabalho foi de 66 e 70 bar e temperatura de 16°C. Alcançada estas condições operacionais a válvula (V2), de entrada do solvente, na coluna foi aberta, permanecendo a válvula (V3) de saída fechada, para permitir que o dióxido de carbono entrasse em contato com a matriz sólida. Após o término do período estático, que variou de 30 a 60 minutos, a válvula V3 foi aberta, dando início à operação de extração. A oleoresina foi coletada em frasco de vidro envolvido em banho de gelo, para evitar perdas dos voláteis. A coleta foi dividida em três etapas: na primeira etapa coletou-se a oleoresina durante os 30 minutos iniciais em uma coluna de porapak Q (coluna de captura), adaptada

na saída do frasco coletor, para reter a fração mais volátil, e em um frasco de vidro. A segunda coleta foi feita durante o tempo integral de extração, que variou de 120 a 240 minutos. E a terceira e última coleta foi feita durante a operação de despressurização. A vazão de CO₂ foi verificada durante o tempo de coleta da oleoresina, no período total de extração.

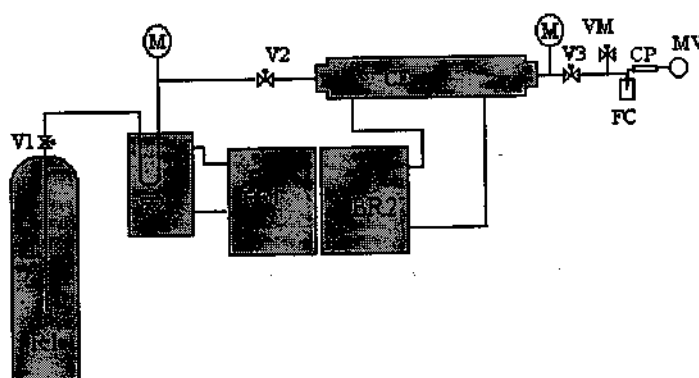


Figura 2.2: Linha de extração

2.2.3. Análise Cromatográfica do Extrato

A análise da composição química do extrato obtido, foi realizada no Centro de Genética, Biologia Molecular e Fitoquímica do Instituto Agronômico de Campinas, através de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (SHIMADZU, modelo QP-5000) usando coluna capilar DB-1 (30m x 0,25mm x 0,25µm), hélio como gás de arraste (1,7ml/min), temperaturas de injetor e detector: 240°C e 230°C e o seguinte programa de temperatura: 50°C (5min) -180°C, 5°C/min; 180 C -280°C, 10°C/min; 280°C (6 min.). A identificação dos constituintes químicos foi efetuada através de análise comparativa dos espectros de massas das substâncias com o banco de dados do sistema CG-EM (Wiley 139. Lib); ii) dados da literatura [McLAFFERTY *et al.* 1989] e, iii) índice de retenção.

2.3. Resultados

2.3.1. Umidade

Para o gengibre “in natura” a umidade foi de $83,00\% \pm 0,01$ em média e para o gengibre seco a 25 e 30°C a umidade média foi de $14,00\% \pm 0,01$. A umidade de 14,00% foi considerada satisfatória para a realização deste trabalho baseando-se em estudos anteriores (MONTEIRO *et al.*, 1997; RODRIGUES, 1996), desenvolvidos no Lasefi e também no trabalho de YONEI *et al.* (1995) que realizou extrações do óleo essencial/oleoresina do gengibre seco com dióxido de carbono, com umidade de 14,2%. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados apresentados como média aritmética.

2.3.2. Granulometria

A Tabela 2.1 apresenta as características do leito utilizado: distribuição do tamanho de partículas (DTP), diâmetro médio (dm), densidade aparente (da), densidade real (dr) e porosidade (ϵ).

Tabela 2.1: Características do leito e das Partículas

Massa $\pm 0,05$ g	Identificação	Símbolo	DTP (mesh)	dp (mm) $\pm 0,01$	da (g/cm ³) $\pm 0,01$	dr (g/cm ³) $\pm 0,01$	ϵ
121,70	Mistura	DTP-1	6, 8, 10, 14, 16 24, 35, 42 e 48	1,27	0,51	1,200	0,575
103,60	Grossa	DTP-2	6, 8 e 10	2,47	0,47	1,13	0,588
107,80	Média	DTP-3	14, 16 e 24	1,02	0,48	1,30	0,626
133,30	Fina	DTP-4	35, 42 e 48	0,36	0,60	1,40	0,569

2.3.3. Efeito da Temperatura de Secagem e Tempo de Contato no Rendimento

Uma série de experimentos preliminares foram conduzidos, para avaliar o efeito da temperatura de secagem na composição da oleoresina e o efeito do período estático e tempo de extração no rendimento do extrato. A Tabela 2.2 mostra as condições experimentais empregadas nesta série e os resultados obtidos. Os ensaios realizados a diferentes temperaturas de secagem apresentam rendimentos de 0,78 e 0,74% (massa de oleoresina/massa de sólidos) para o gengibre seco a 25 e 30°C, respectivamente. Nos ensaios para o período estático, o maior rendimento (0,74%) foi obtido com tempo de 60 minutos. O rendimento para o período estático de 30 minutos, foi de 0,71%. Verificou-se ainda, que a saída do extrato foi instantânea à abertura da válvula para 60 minutos, enquanto que, para 30 minutos, esperava-se 10 minutos para que ocorresse a saída do extrato. Os experimentos a pressão de 66 bar apresentou rendimento (0,75%) inferior aos obtidos a pressão de 70 bar (0,93%), para o tempo de operação de 180 minutos. Comparando-se os resultados para diferentes tempo de extração, nas mesmas condições operacionais, observa-se que o rendimento aumenta conforme aumenta o tempo de extração.

Tabela 2.2: Condições de extração e rendimento para experimentos preliminares a temperatura de 16°C

Massa (g)	Temperatura de Secagem $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$	DTP	Pressão $\pm 0,5$ bar	Tempo (min.)	Período estático (min)	Vazão (g/min.) $\pm 0,01$	Rendimento (%) $\pm 0,01$
121,58	30	DTP-1	70	120	30	5,30	0,71
121,58	30	DTP-1	70	120	60	5,30	0,74
121,86	30	DTP-1	70	120	60	5,29	0,75
121,68	25	DTP-1	70	120	60	5,03	0,76
120,42	25	DTP-1	70	120	60	5,10	0,78
120,62	30	DTP-1	66	180	60	5,71	0,72
121,86	30	DTP-1	70	180	60	5,29	0,93

2.3.4. Efeito da Secagem na Composição Química do Extrato

A Tabela 2.3 apresenta a composição química do extrato de gengibre seco a 25 e 30°C, considerando o tempo de extração de 120 minutos e período estático de 60 minutos, nas mesmas condições operacionais (70 bar e 16°C). A composição química apresenta um perfil semelhante nas duas condições de secagem, predominando como esperado, duas classes: monoterpenos (MT) e sesquiterpenos (ST). Entre os monoterpenos, β -pineno é o mais abundante em ambas as amostras, e o α -zingibereno o mais abundante da classe dos sesquiterpenos. Todavia, um importante efeito da temperatura de secagem foi observado: nos extratos E1-CO₂ (capturado na coluna de Porapak-Q e/ou coluna de captura). Para as amostras secas a 25°C, a classe dos monoterpenos e hidrocarbonetos aromáticos (HA), estão presentes em maior proporção relativa (57,20%) que para as amostras secas a 30°C, com 23,86%. Isto pode indicar que a o óleo volátil, da oleoresina de gengibre, pode sofrer modificações por indução térmica devido a secagem. Para a classe dos monoterpenos oxigenados (MTO) o comportamento é diferente. A proporção relativa a temperatura de 25°C é de 4,3% e para temperatura de 30°C a proporção dos monoterpenos oxigenados (MTO) é de 12,54%. A classe dos sesquiterpenos (ST) apresenta o mesmo comportamento dos MTO, apresentando maior proporção (63,36%) a temperatura de 30°C que para as amostras secas a 25°C (40,87%). Para o extrato E2-CO₂ (coletado no frasco durante o mesmo período) a proporção relativa é semelhante nos extratos obtidos das amostras secas a 25 e 30°C, para todas as classes de compostos. Os monoterpenos apresentam proporção relativa de 6,16% a 25°C e 6,09 a 30°C. Os sesquiterpenos estão presentes em proporções semelhantes, com 86,17% a 25°C e 87,40% a 30°C. O α -zingibereno é a substância presente em maior proporção em todos os extratos.

Devido as dificuldades experimentais com o equipamento, os demais experimentos de secagem foram realizados a temperatura de 30°C. A 25°C após 240 minutos (4 horas) de operação não se conseguiu estabilizar a temperatura do ar de secagem, passando de 25 para

28°C, chegando a 30°C. Por outro lado, à 30°C, a estabilização ocorreu após 60 minutos e permaneceu constante durante o período de operação, com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Tabela 2.3: Composição química da oleoresina de gengibre seco a diferentes temperaturas para DTP-1¹

Substâncias	Temperatura de Secagem			
	25°C	30°C	25°C	30°C
	Amostras de Extratos			
	E1-CO ₂ ² (%)	E1-CO ₂ (%)	E2-CO ₂ ³ (%)	E2-CO ₂ (%)
2-heptanol	0,88	0,24	-	-
α -pineno	4,11	0,45	-	-
canfeno	11,18	1,49	-	-
β -mirceno	4,18	3,77	-	-
β -pineno	22,03	13,93	-	0,63
limoneno	3,17	2,48	-	-
m-metil-benzeno	5,70	1,14	-	-
o-metil-benzeno	2,54	0,60	-	-
neral	1,53	4,78	1,73	2,63
geranial	2,77	7,76	4,43	3,46
ar-curcumeno	2,87	5,25	4,65	8,78
α -zingibereno	22,61	32,28	48,67	43,60
farneseno	8,43	14,62	17,76	19,49
β -sesquifelandreno	6,96	11,21	15,09	15,53
mistura de gingeróis	-	-	7,67	5,88
não identificados	3,38	0,24	-	-

¹ DTP: distribuição de tamanhos de partículas 1 (mistura de partículas)

² E1-CO₂: extrato coletado na coluna de captura

³ E2-CO₂: extrato coletado no frasco

2.3.5. Efeito da Distribuição do Tamanho de Partículas no Rendimento do Extrato

Para a análise do efeito da distribuição do tamanho de partículas no rendimento e composição do extrato foi feito um experimento fatorial com replicações (Tabela 2.4). Os experimentos foram realizados com 240 minutos (4 horas) de operação. Para a mistura de partículas (DTP-1), a seguinte proporção foi usada: 26,02% para o mesh 6; 20,37% para o mesh 8; 14,17% para o mesh 10; 17,54% do mesh 14; 3,43% do mesh 16; 4,46% do mesh 24; 3,71% do mesh 35; 5,06% do mesh 42 e 5,18% do mesh 48. Para as distribuições de tamanho DTP-2 a DTP-4 a quantidade de partículas usadas foi de 33,3% para cada mesh.

Nesta etapa, o maior rendimento foi de $1,68\% \pm 0,01$ para as frações DTP-3 e o menor rendimento de $1,04\% \pm 0,01$ foi obtido das frações DTP-1. Comparou-se os resultados obtidos com os de **ROY *et al.* [1996]** cujo comportamento foi semelhante. O autor observa que a taxa de extração aumenta conforme o tamanho de partículas diminui, o que pode ser comprovado também neste trabalho. O autor ainda sugere, que partículas de tamanhos maiores oferecem resistência a difusão intrapartícula. Assim sendo, o resultado para DTP-1 indica a importância da difusão no processo de extração [**ROY *et al.*, 1996**]. Fez-se uma análise de variância, usando o pacote estático SAS. Nesta análise, as diferenças foram aceitas como significativas, quando a probabilidade fosse menor que 5% ($p < 0,05$). A análise mostrou que a diferença entre os rendimentos médios não eram significativos, para um intervalo de confiança de 95% ($p = 0,280$). A análise mostrou ainda que as partículas DTP-3 apresentam menor desvios entre si ($p = 0,001$). Com base nestes resultados, optou-se pela fração média de partículas para realizar as demais etapas do trabalho.

Tabela 2.4: Condições operacionais e rendimento da extração. Gengibre seco a 30°C.
Tempo de operação 240 minutos e temperatura de 16 °C

Massa (g) ±0,05	Período Estático (min)	DTP	Pressão ±0,5 bar	Vazão (g/min.)	Rendimento ±0,01 (%)
120,56	60	DTP-1	70	4,66±0,01	1,04
103,60	60	DTP-2	70	6,20±0,04	1,30
103,66	60	DTP-2	70	6,32±0,01	1,41
107,72	60	DTP-3	70	6,17±0,03	1,68
107,97	60	DTP-3	70	6,07±0,09	1,42
133,60	60	DTP-4	70	6,39±0,01	1,47
132,99	60	DTP-4	70	6,82±0,01	1,57

2.3.6. Composição Química da Oleoresina para Diferentes Tamanho de Partículas

A Tabela 2.5 apresenta a composição química para a oleoresina de gengibre obtidos nos experimentos apresentados na Tabela 2.4.

A fração E1-CO₂ (capturada na coluna de Porapak-Q) continha a fração mais volátil, composta de álcoois, hidrocarbonetos aromáticos, aldeídos, monoterpenos e sesquiterpenos. A proporção relativa da fração monoterpênica e sesquiterpênica nas amostras DTP-2 e DTP-3 são semelhantes: 58,28% (monoterpenos) e 31,92% (sesquiterpenos) para DTP-3 e 57,05% (monoterpenos) e 34,68% (sesquiterpenos) para DTP-2. A fração DTP-4 apresenta 39,94% de monoterpenos e 50,16% de sesquiterpenos. O β -pineno é a substância mais abundante na fração monoterpênica para DTP-2 a DTP-4 e o α -zingibereno, o sesquiterpeno principal. A proporção relativa de β -pineno e de α -zingibereno nas amostras DTP-3 (19,64% e 16,94%) e DTP-2 (18,62% e 17,88%) são semelhantes, embora para as amostras DTP-4 as proporções foram diferentes (16,91% e 27,30%).

Para os extratos E2-CO₂ (extratos capturados no frasco no mesmo tempo que E1-CO₂) os monoterpenos estão quase que totalmente ausentes. O β -pineno foi detectado em todas as amostras (DTP-2 a DTP-4), assim como o neral e geranial. O canfeno está presente na

amostra DTP-3. A classe dos sesquiterpenos é predominante em todas as amostras. A proporção relativa de sesquiterpenos para amostras DTP-2 a DTP-4 são semelhantes, com 84,20% em DTP-2, 82,59% em DTP-3 e 84,83% em DTP-4. O α -zingibereno é a substância mais abundante em todas as amostras, com 45,81% para DTP-2, 43,72% para DTP-3 e 44,86% para DTP-4. Também é observado para estas amostras, a presença dos gingeróis em baixa proporção.

Para o extrato E3-CO₂ (tempo de extração de 240 minutos) os sesquiterpenos (60,6 a 66,2%) são predominantes. O α -zingibereno foi a substância presente em maior quantidade (32,22 a 35,88%) seguida dos gingeróis (19,14 a 26,34%). A proporção relativa de α -zingibereno foi semelhante (35,88; 33,93 e 32,22%) para as amostras DTP-2 a DTP-4. Observou-se também a presença dos gingeróis, que apresenta proporção semelhante para DTP-3 e DTP-4 (25,76 e 27,98%), com exceção de DTP-2 (19,57%). Para estes extratos, as substâncias mais voláteis estão praticamente ausentes, sendo observado somente o nonanal, neral e geranial.

Comparando-se a composição para os diferentes tamanhos de partículas, observa-se que para a fração mais fina (DTP-4), a classe dos monoterpenos apresentam menor proporção. Em contra partida, apresenta maior proporção dos componentes mais pesados. Comportamento inverso foi apresentado para DTP-2. Sugere-se que durante a trituração do material, ocorreu a ruptura da célula da matriz sólida, o que pode ter provocado a perda dos componentes mais voláteis, presentes na oleoresina contido na célula. Por outro lado, a ruptura da célula favorece a extração dos componentes mais pesados do extrato. Desta maneira pode-se sugerir que o comportamento apresentado por DTP-2 e DTP-4 pode ser justificado.

O extrato E4-CO₂ (coletado durante a despressurização) apresenta uma composição semelhante a E3-CO₂, porém a proporção relativa dos gingeróis aumenta, decrescendo a do α - zingibereno.

2.3.6.1. Comportamento da composição Química da Oleoresina de Gengibre com o Tempo de Coleta

Comparando-se os extratos E2-CO₂, E3-CO₂ e E4-CO₂, coletados em diferentes tempos, observa-se que os componentes da classe dos sesquiterpenos diminuem com o tempo de extração, em contra partida os componentes pungentes, mistura de gingeróis, aumentam com o tempo de operação.

Observa-se que os componentes mais voláteis, composto por álcoois e a classe dos monoterpenos, estão presentes somente nos extratos capturados na coluna de porapak Q (E1-CO₂) em todas as amostras. A perda destes compostos, para os extratos coletados no mesmo tempo de extração (E2-CO₂), pode ter sido provocada pelo escoamento de CO₂ que passa através do frasco e foram capturados na coluna de porapak Q. Para as demais amostra (210 minutos e despressurização), pode ser levantada duas suposições para a ausência destes componentes: eles podem ter sido arrastados pelo CO₂ ou podem ter sido esgotados após 30 minutos de extração.

Comparando-se a composição química do óleo essencial e oleoresina de gengibre apresentada neste trabalho, com dados da literatura, observa-se que é semelhante. Para a fração mais volátil o componente majoritário é o α -zingibereno [YONEI *et al.*, 1995 e MIYAZAWA & KAMEOKA, 1988] e para a fração mais pesada estão presentes a classe dos gingeróis [YONEI *et al.*, 1995].

Tabela 2.5: Composição dos extratos de gengibre

Substâncias	E1-CO ₂				E2-CO ₂				E3-CO ₂				E4-CO ₂			
	DTP-2 %	DTP-3 %	DTP-4 %		DTP-2 %	DTP-3 %	DTP-4 %		DTP-2 %	DTP-3 %	DTP-4 %		DTP-2 %	DTP-3 %	DTP-4 %	
2-heptanol	1,00	1,30	1,68		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
α -pineno	7,29	7,85	3,36		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
canfeno	19,16	20,18	8,91		-	0,45	-		-	-	-		-	-	-	
β -mircenol	4,09	4,19	3,20		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
β -pineno	18,62	19,64	16,91		1,08	1,46	0,51		-	-	-		-	-	-	
limoneno	2,86	3,05	2,06		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
m-dietil	5,01	6,15	3,88		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
benzeno	2,26	2,35	1,62		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
α -dietil	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
benzeno	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
nonanal	1,43	0,98	2,49		-	-	-		4,20	3,74	4,38		8,56	5,33	13,16	
neral	3,60	2,39	4,47		2,80	3,00	3,10		1,62	2,46	1,81		1,01	2,08	1,27	
geranial	2,48	1,64	3,64		9,01	6,76	6,64		8,50	7,41	5,46		6,38	6,45	4,01	
ar-curcumenol	17,88	16,94	27,30		6,12	5,92	6,05		3,64	3,91	3,71		2,63	2,36	1,60	
α -zingibereno	7,96	7,43	10,72		45,81	43,72	44,86		35,88	33,93	32,22		26,34	23,76	19,14	
farneseno	6,36	5,91	8,50		17,30	18,33	18,60		14,20	12,47	13,44		11,03	9,77	7,53	
β -sesquifelandrenol	-	-	-		14,97	14,62	15,32		12,39	10,32	11,00		10,05	8,38	6,30	
mistura de gengerois	-	-	-		0,70	0,36	1,10		19,57	25,76	27,98		34,00	36,61	37,74	
Não ident.	-	-	1,26		2,21	5,38	3,82		-	-	-		-	5,26	9,25	

2.4. Conclusões

Observou-se que os extratos obtidos, do gengibre seco a temperaturas de 25 e 30°C, apresentam um perfil semelhante na composição química do óleo essencial e oleoresina de gengibre, em termos de componentes, mas diferente em termos de proporção relativa. Observa-se que para o gengibre seco a 25°C a proporção dos monoterpenos é duas vezes maior do que para o gengibre seco a temperatura de 30°C. Para a classe dos sesquiterpenos, componentes um pouco mais pesados, a proporção relativa desses componentes é maior para o gengibre seco a temperatura de 30°C do que para o gengibre seco a 25°C. O rendimento também foi maior a temperatura de 25°C.

A distribuição do tamanho de partículas influenciou tanto no rendimento quanto na composição do extrato. O maior rendimento foi obtido para a fração DTP-3 e DTP-4 e menor rendimento para a fração DTP-2. O tamanho de partículas DTP-2 apresentou maior proporção dos componentes da classe dos monoterpenos e menor proporção para os componentes de maior peso molecular, os gingeróis.

Os componentes mais voláteis, composto por álcoois e a classe dos monoterpenos, estão presentes somente nos extratos capturados na coluna de porapak Q (E1-CO₂) em todas as amostras. A perda destes componentes pode ter sido provocada pelo escoamento de CO₂, que passa através do frasco e são capturados na coluna de captura. Para as demais amostra (210 minutos e despressurização), pode ser levantada duas suposições para a ausência destes componentes: eles podem ter sido arrastados pelo CO₂ ou podem ter sido esgotados após 30 minutos de extração.

A composição química do óleo essencial e oleoresina de gengibre apresentada neste trabalho é semelhante a composição apresentada na literatura, com α -zingibereno sendo o componente majoritário [YONEI *et al.*, 1995 e MIYAZAWA & KAMEOKA, 1988; YONEI *et al.*, 1995].

2.5. Referências Bibliográficas

1. CORREA, N. C. F. **Estudo da cinética de extração do óleo de maracujá com CO₂ supercrítico**. Belém, 1994. p.87. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará.
2. JACOBS, M. **The chemical analysis of foods and food products**. In: Robert KRIEGER publishing Co. inc. v.3, p. 21-28, 1958.
3. MONTEIRO, A.R. **Cinética de extração dos solúveis da casca do fruto bacuri (*Platonia insignis*) com CO₂ líquido**. Campinas, 1995, p.76. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade estadual de Campinas.
4. MONTEIRO, A.R. MEIRELES, M. A. A. ; MARQUES, M. O. M. & PETENATE, A. J. **Extraction of the Soluble Material from the Shells of the Bacuri Fruits (*Platonia insignis* Mart.) with Pressurized CO₂ and othres Solvents, *The Journal of Supercritical Fluids*, v.11, n.1/2, p.91-102, 1997.**
5. MYAZAWA, M. & KAMEOKA, H. **Volatile flavor components of zingiberis rhizoma (*Zingiber officinale* Roscoe)**. *Agricultural Bilogical Chemitry*. v.52, n. 11, p.2961-2963, 1988.
6. RODRIGUES, V. M. **Efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do oleoresina de cravo-da-índia (*Eugenia caryophylus*) obtido com CO₂ liquefeito**. Campinas, 1996. p.101. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Campinas.

7. ROY, C. B.; GOTO, M. & HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experimental and modeling. **Industrial & Engineering chemistry Research**. v.35, n.2, p 607-612, 1996.
8. SANT'ANA, H. B. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado**. Campinas, 1996. p.119. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
9. SPILLOTIS, N.; MAGOULAS, K. & TASSIOS, D. Prediction of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO₂ with EOS/G^E models, **Fluid Phase Equilibria**, v.102, n.2, p.121-141, 1994.
10. YONEI, Y.; OHINATA, H.; YOSHIDA, R.; YUKIO, S. & YOKOYAMA, C. Extraction of ginger flavor with liquid or spercritical carbon dioxide, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.8, n.2, p.156-161, 1995.

Capítulo 3. Linha de Extração

3.1. Introdução

As pesquisas desenvolvidas nos últimos anos mostraram que o processo com CO₂ supercrítico é uma técnica ideal para processar compostos termicamente instáveis, como óleo essenciais [KING, 1992]; [FERREIRA *et al.* 1999].

Devido a falta de informações e o alto custo inicial, o desenvolvimento deste processo tem sido realizado mais acentuadamente em escala de laboratório. Porém, alguns países como a Alemanha, França, Canadá, Estados Unidos, Austrália e Inglaterra possuem plantas industriais de extração supercrítica [BOTT, 1982].

Uma planta para extração de substâncias sólidas de material “in natura” com solvente pressurizado, é constituída de componentes essenciais como bomba ou compressor, controladores de pressão e temperatura, coluna de extração e medidor de vazão. O controle da vazão pode ser feita manualmente. O controle de pressão e temperatura de um sistema devem ser automatizados [BRUNNER, 1994].

Os dados experimentais são de suma importância para a otimização do processo de extração, pois é através destes que se pode avaliar o desempenho de um sistema de extração [BRUNNER, 1994].

Um dos principais objetivos da extração com fluido supercrítico de um material sólido, é obter informações sobre a composição do extrato e o comportamento de variáveis como pressão, temperatura, vazão do solvente e tipos de modificações que podem sofrer os compostos, com as variáveis do processo [BRUNNER, 1994].

Neste capítulo será apresentada a Montagem de uma linha de extração utilizando fluido pressurizado, dióxido de carbono no estado líquido e supercrítico.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Montagem da Unidade de Extração Supercrítica

3.2.2. Passos Preliminares

Inicialmente, comprou-se os componentes necessários para montagem do equipamento, como bombas dosadora de CO₂, banhos de refrigeração, estrutura de sustentação, válvulas e conexões.

3.2.3. Descrição dos Componentes

1. Estrutura (Figura 3.2)

A estrutura idealizada para montagem do equipamento foi feita pela Robert Bosh do Brasil, confeccionada em alumínio especial para resistir pressões até 1000 bar. Apresenta cantoneiras, suportes e parafusos flexíveis de forma a adaptar-se de maneira versátil. Possui bancadas para acomodação de banhos, bombas e outros utensílios, suporte para coleta de material e reservatório de CO₂.

2. Bomba (Figura 3.2)

A bomba utilizada é da Thermo Separation Products (TSP-USA) ConstaMetric série 3200, isocrática programável tipo CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Com capacidade de 10 ml/min e pressão até 400 bar e flexibilidade de troca de cabeçotes que permite o aumento de vazão de 10 para 40 ml/min, com redução da pressão operacional para 230 bar. Os cabeçotes são refrigerados, usando banhos de refrigeração (Polyscience, modelo 9510, digital e programável, com variação de temperatura de -20 a 200°C,E.U.A), com etileno glicol (ECIBRA, P.A, 99,78%) e água destilada.

3. Reservatório de solvente (Reservatório 1)

Cilindro sinfonado de 25 kg fornecido pela White Martins Gases Industriais (Brasil). Provido de válvula globo, ligado a uma tubulação de 1/4 de polegada, na qual foi adaptado um manômetro (Marca TERBRASMA, modelo 2541, 100 bar, ± 1 bar, Brasil) para medir a pressão do solvente (Figura 3.2).

4. Tanque pulmão (Reservatórios 2 e 3)

Cilindros sinfonados de 200 cm³, encamisados, onde a temperatura do solvente é mantida constante através de banho de resfriamento. Estes reservatórios contêm um manômetro (Marca TERBRASMA, modelo 2541, 100 bar, ± 1 bar, Brasil) para leituras da pressão do sistema, sendo está igual a pressão do reservatório 1. Suportam até 200 bar (Figuras 3.2 e 3.7).

5. Trocadores de calor (Figuras 3.5 e 3.6)

O trocador de calor 1 (Tr1), consiste de uma serpentina de 3,75 m de comprimento e $3,2 \times 10^{-3}$ m de diâmetro. A serpentina do segundo trocador de calor (Tr2) possui $3,17 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 5 m de comprimento, suporta até 500 bar de pressão. Possui um manômetro (Marca RECORD, modelo 1554, 500 bar, $\pm 0,5$ bar, Brasil)

6. Coluna de Extração

A coluna foi projetada pelo LASEFI e pela Empresa Júnior da Faculdade de Engenharia Mecânica, e testada no Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT).

Confeccionada em aço inoxidável, possui um cilindro central que pode ser totalmente removido, encamisado e nas extremidades possui roscas com telas para impedir passagem de finos e saída de 1/4 para adaptação na linha de extração. Mede 0,43 m de comprimento e 0,033 m de diâmetro.

7. Célula de extração

Célula onde formou-se o leito, possui $2,83 \times 10^{-2}$ m de diâmetro e 0,375 m de comprimento. É rosqueada nas duas extremidades e possui telas sobrepostas de 2 micros para evitar a passagem do material sólido para o sistema. Quando posta na coluna de extração é vedada com uma arruela de borracha nas duas extremidades ou anéis de teflon. Desta maneira evita-se a passagem do solvente entre as paredes da coluna e da célula de extração. Suporta até 500 bar;

8. Válvulas

- válvulas de alívio (VA): são da Fort's (marca Whiley, modelo SS31RF4, Brasil);
- válvulas agulha para controle da vazão (V1, V2, V3 e V4): (marca Detroit, modelo 1755-CST-04, Brasil);
- válvula micrométrica (VM) com indicação graduada, permitindo a repetição de ajuste pré-estabelecidos (marca Whiley, Modelo SS22RF4, Brasil) ou da Autoclave Engineering (modelo 103 A, E.U.A).
- válvula ante retorno

A válvula ante retorno (marca Swagelok, modelo R-405 4C) é usada para evitar o retorno do solvente e do soluto para a bomba e outras partes do sistema.

- válvula de segurança

A válvula de segurança (marca Swagelok, modelo R3a série "Externally Adjustable Relief"), despressuriza instantaneamente o sistema, caso a pressão deste ultrapasse o limite do equipamento.

9. Medidor de temperatura

As Temperaturas foram monitoradas com indicador do tipo J (marca Robertshaw modelo T4WM) e termopares de ferro-constantan com sonda lisa de $3,0 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e $5,0 \times 10^{-2}$ m de comprimento e cabo condutor de 2m de comprimento.

3.2.4. Montagem 0 da Linha de Extração Supercrítica

As Figuras 3.1 e 3.2 representam a montagem inicial da linha de extração. É constituída de um quadro de válvulas (Qv), por onde passam todas as tubulações antes da entrada da bomba, Reservatórios (R1, R2) de CO₂, Bomba de CO₂ (B), Filtros (F) de 2 μ antes da entrada da bomba, para reter possíveis impurezas do solvente, válvulas agulhas (V1-V6) para controle do escoamento do solvente no sistema. Termopares para controle da temperatura; manômetros (M1, M2) para leitura da pressão do sistema, coluna extratora (CE); válvula micrométrica (VM) para ajuste e controle da vazão do solvente na saída do sistema de coleta do soluto. Frasco coletor (FC); coluna de vidro contendo porapak Q (CP) para reter os voláteis e medidor de vazão (VM).

3.2.4.1. Teste Operacional

Após a montagem da linha, foram realizados testes, usando esferas de vidro (1,68 mm de diâmetro) para formar o leito e o seguinte procedimento foi empregado: resfriou-se os cabeçotes da bomba a -1°C e a célula de extração a 16°C. Estabilizada as condições de operação, ligou-se a bomba. Porém, detectou-se vazamentos na linha, inviabilizando o teste. Os vazamentos foram eliminados e novos testes foram realizados, usando a estévia na célula de extração. Nestes experimentos, o seguinte procedimento foi empregado: empacotou-se a matéria prima na célula de extração e adaptou-se a célula ao equipamento. Ligou-se a bomba, refrigerada a -1°C, e em seguida pressurizou-se o equipamento até 300 bar, durante 3 horas. Em seguida, abriu-se as válvulas V6 e VM iniciando processo de

extração da oleoresina. Nestes testes não foi possível manter a pressão do sistema constante.

3.2.4.2. Conclusões

Verificou-se inicialmente que a Montagem 0 da linha de extração, possuía um número muito grande de acessórios como cotovelos, tês e roscas, além de tubulação longa que o quadro de válvulas exigia. Estes acessórios poderiam provocar o aparecimento constante de vazamentos e retardamento na pressurização do sistema.

A oscilação na pressão do sistema foi causada pela programação incorreta da bomba. Nestes experimentos a bomba foi programada para que a vazão do solvente (CO₂) permanecesse estável. Desta maneira, quando o escoamento alcançava o valor programado, o botão de espera da bomba era acionado automaticamente, provocando queda na pressão. Para que a pressão fosse mantida, o operador do equipamento necessitava acionar o botão reiniciar em intervalos de tempos de aproximadamente 5 minutos.

A linha representada pelas Figuras 3.1 e 3.2 foi desmontada e montou-se uma nova linha, representada pelas Figuras 3.3 e 3.4.

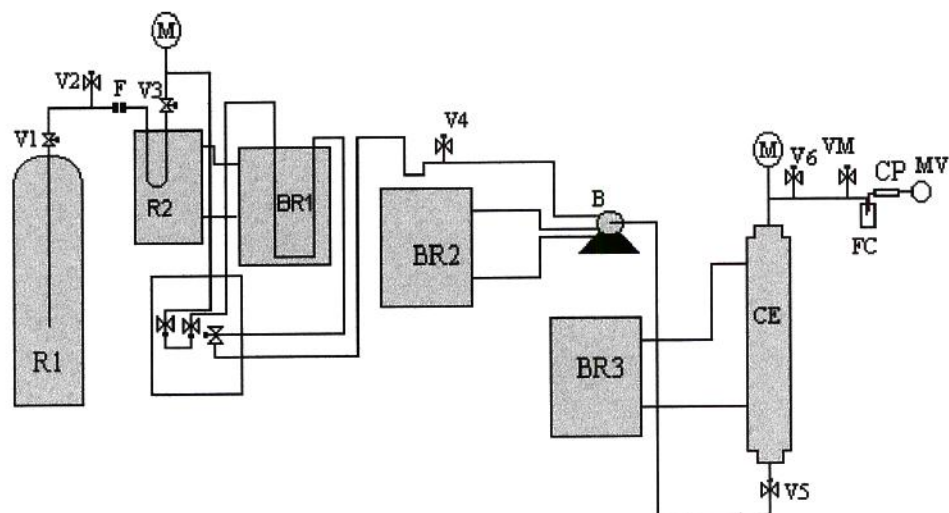


Figura 3.1: Montagem 0 da linha de extração

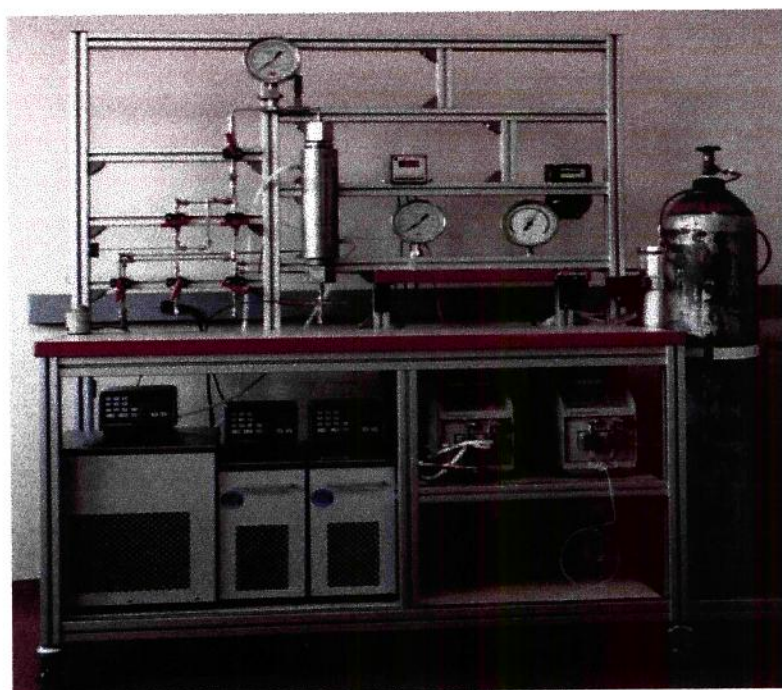


Figura 3.2 : Montagem 0 da linha de extração

3.2.5. Montagem 1 da Linha de Extração

3.2.5.1. Modificações na Montagem 0 da Linha de Extração

As Figuras 3.3 e 3.4 representam o esquema da Montagem 1 da linha de extração. Os componentes usados foram os mesmos da Montagem 0, porém, evitou-se o uso excessivo de conexões, diminuindo o comprimento da tubulação, optando-se por uma linha direta do Reservatório 1, passando pelo Reservatório 2 até a entrada da bomba e célula de extração, sem o uso do quadro de válvulas. Adicionou-se uma válvula de alívio a 5 cm da entrada da célula de extração e uma segunda válvula de alívio a 5 cm da saída da coluna de extração, para facilitar a eliminação das bolhas de ar do sistema, que poderiam estar provocando a queda de pressão.

3.2.5.2. Programação da Bomba

O problema de queda de pressão foi solucionado alterando-se a programação da bomba, fixando-se a pressão e deixando a vazão como variável, usando-se o seguinte procedimento: programa-se a pressão no quadro pressão/escoamento, deixando-se o botão módulo na posição pressão, o qual é acionado quando este está na posição elevada. Gira-se o controlador de escoamento “*high*” completamente para a direita e o controlador “*low*” completamente para a esquerda, desta maneira não ocorrerá oscilação da pressão.

Para estabilização da vazão segue o mesmo procedimento da pressão. Porém, o botão módulo deve estar na posição baixa.

3.2.5.3. Testes na Montagem 1

Após as modificações, realizou-se novamente alguns testes utilizando esferas de vidro e gengibre como matéria-prima.

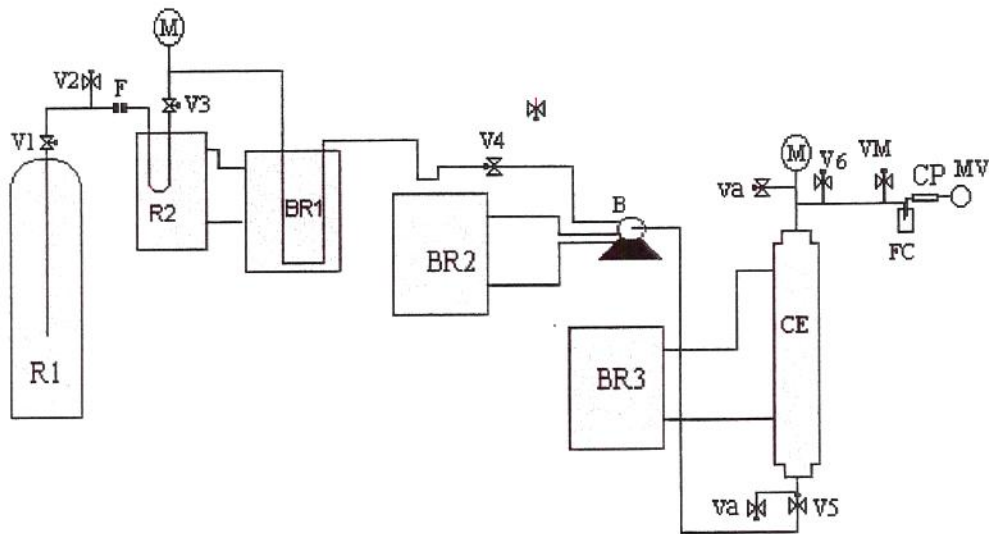


Figura 3.3: Montagem 1 da Linha de Extração

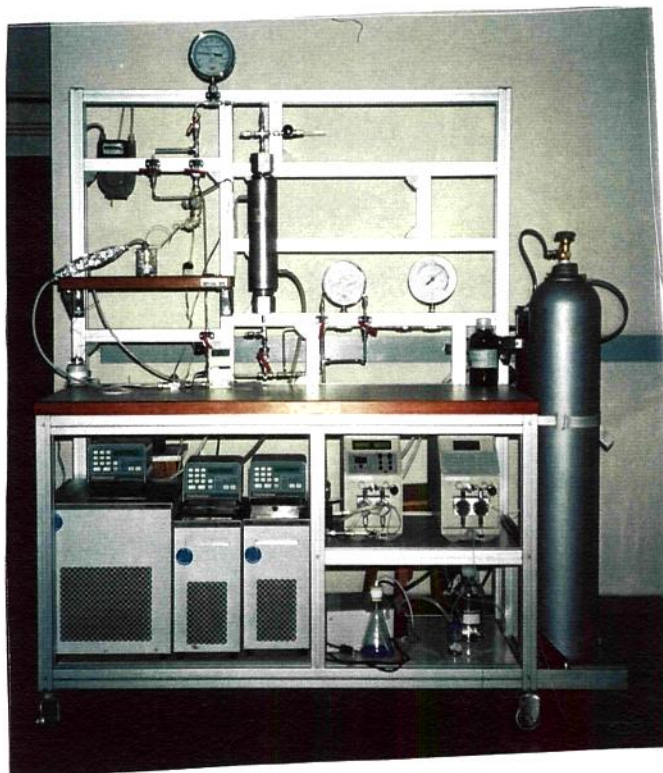


Figura 3.4: Montagem 1 da linha de extração

3.2.5.4. Pressurização do Sistema

Para os testes no novo sistema (Figuras 3.4 e 3.5) o seguinte procedimento foi empregado: resfriou-se os cabeçotes da bomba e o Reservatório 2 de CO₂ a -1°C, usando banhos de refrigeração com 70% de água destilada e 30% em etileno glicol. Colocou-se esferas de vidro na célula de extração, adaptou-se a célula no equipamento, dentro da coluna e, após a estabilização das temperaturas dos banhos, as válvulas de alívio foram abertas durante 5 minutos. Em seguida ligou-se a bomba deixando-a em regime de espera. O botão iniciar foi acionado, dando início à pressurização da linha até a entrada da coluna. Em seguida abriu-se a válvula V5 para pressurizar a célula de extração e, após a pressurização da mesma, abriu-se a válvula V6, iniciando-se a operação. A pressão inicial do sistema foi de 100 bar, após 120 minutos, aumentou-se para 200 bar, permanecendo nesta pressão por 120 minutos e, finalmente, deixou-se a 300 bar por mais 120 minutos. Promoveu-se um aumento gradativo da vazão do solvente para verificar o comportamento da pressão. Ao final do teste, observou-se que a pressão permaneceu inalterada com o aumento da vazão de CO₂. Considerou-se então, que o equipamento estava pronto para a realização dos testes preliminares, utilizando-se o gengibre como matéria-prima.

3.2.5.5. Operação de Extração

A mistura de partículas de gengibre seco de mesh 14, 16 e 24 foi empacotada com auxílio de um funil e de um bastão de vidro para comprimir o material sólido. Nesta etapa o leito de gengibre foi formado no interior de um recipiente de 0,033 m de diâmetro com 0,38 m de comprimento, confeccionado em tecido de algodão. A massa de sólidos variou de 27 a 158 g, conforme o tamanho da célula de extração usada para formar o leito. Após o empacotamento, a célula de extração foi adaptada ao equipamento. As válvulas de alívio (VA) do sistema e da bomba foram abertas por 3 e 5 minutos, respectivamente, para eliminar possíveis bolhas de ar da linha. Em seguida, ligou-se a bomba, pressurizando o sistema conforme descrito no item 3.2.5.4. Com o sistema pressurizado, deixou-se a matriz sólida em contato com o solvente durante 60 minutos. Terminado este período, que

denominou-se de período estático, a válvula V6, após o extrator, foi aberta, assim como a válvula micrométrica, dando início a operação de extração. As condições operacionais foram: pressão de 100 e 200 bar, temperaturas 16, 30, 35 e 40°C, e tempo de operação de 120 a 720 minutos (2 a 12 horas).

Coletou-se a oleoresina em um único frasco de 50 ml, envolvido em banho de gelo. A vazão do solvente foi medida usando um totalizador de escoamento (marca LAO, modelo 0670159 $\pm 0,2$ l, Brasil) e monitorada por um bolhômetro [MONTEIRO *et al*, 1998]. Ao final de cada extração, fechou-se a válvula V6, após a coluna extratora e o botão de espera da bomba foi acionado. Retirou-se o frasco coletor, pesou-se e em seguida guardou-o em *freezer* doméstico (Brastemp, clean, Modelo 410). Um outro frasco previamente tarado, foi adaptado na saída do equipamento e a válvula (V6) e micrométrica foram abertas dando início ao processo de despressurização da linha. Com o sistema despressurizado, abriu-se a coluna de extração e retirou-se a célula contendo a matriz sólida. Observou-se após a extração, que uma certa quantidade de oleoresina estava retida nas paredes da célula (tecido de algodão). Por isso, realizou-se alguns experimentos com a finalidade de escolher um material mais adequado para a célula de extração.

3.2.5.6. Formação do Leito

Após o primeiro teste em que observou-se a oleoresina retida na célula de extração, resolveu-se aumentar o tempo de extração de 450 minutos para 720 minutos (12 horas). Os resultados obtidos não foram satisfatórios. Considerou-se, que possivelmente o tipo de material utilizado não era adequado para a célula de extração. Resolveu-se então, mudar o material para uma malha do tipo *skill screen* usado no trabalho de NOBREGA *et al* [1997], para extração da oleoresina de gengibre com solvente orgânico. Realizou-se 12 experimentos com a nova célula de extração. Neste intervalo, varias modificações no comprimento e diâmetro da célula foram feitas para tentar melhorar o rendimento do extrato (oleoresina). Como os resultados apresentados não foram satisfatórios, decidiu-se

pela construção de uma célula de extração em aço inoxidável. Esta solução mostrou-se adequada e foi incorporada ao sistema.

3.2.5.7. Vazão do Solvente

A vazão de CO₂ foi medida usando um bolhômetro, contendo uma solução de sabão, para tomar medida do tempo de deslocamento das bolhas em um volume de 0,03 l. As medidas foram tomadas durante todo o tempo de coleta e ao final de cada coleta, utilizou-se o tempo médio para efeito de cálculo. A temperatura e pressão ambiente também foram medidas e a vazão foi calculada pela Equação 3.1 :

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{PM_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{amb}} \cdot V_d}{t \cdot R \cdot T_{\text{amb}}} \quad (3.1)$$

Q = Vazão do Solvente (gCO₂/min)

P_{amb} = Pressão ambiente (bar)

PM = Massa molecular do CO₂ (g/gmol)

t = tempo (min)

R = Constante universal dos gases (bar x l x g/gmol/mol K)

V_d = Volume de deslocamento da película (l)

T_{amb} = Temperatura ambiente (K)

3.3. Resultados Parciais

3.3.1. Testes preliminares

A Tabela 3.1 apresenta os resultados dos testes experimentais durante a avaliação do desempenho do equipamento e do leito, para a Montagem 1 da linha de extração. Para os experimentos de 15 a 19 a célula de extração constituía-se de tecido de algodão medindo 0,38m de altura por 0,033m de diâmetro. No primeiro teste, a bomba não apresentou problemas durante toda a operação de extração (540 minutos). A pressão estabelecida

permaneceu estável durante todo o processo. O rendimento ($0,77\% \pm 0,01$) da oleoresina foi inferior aos obtidos por MONTEIRO *et al.* [1998], a pressão de 70 bar, temperatura de 16°C e tempo de 240 minutos de extração. O baixo rendimento foi causado pela retenção da oleoresina nas paredes do recipiente que formava o leito. Com objetivo de aumentar o rendimento, prolongou-se o tempo de extração para 720 minutos (12 horas), a pressão de 100 bar e temperaturas de 40, 30, 35 e 16°C . O rendimento aumentou para 1,07% nas mesmas condições de temperatura e pressão do experimento anterior. Porém, inferior ao obtido por MONTEIRO *et al.* [1998]. Para o experimento realizado a 16°C e 70 bar (experimento 20), o rendimento também foi inferior ao obtido por MONTEIRO *et al.* [1998] na mesma condição. Para os experimentos onde o leito foi formado na célula confeccionada no mesmo material de NÓBREGA *et al.* [1997] (experimentos de 21 a 28), os rendimentos obtidos também foram baixos ($1,57\% \pm 0,01$). Levantou-se a hipótese de que talvez o leito fosse muito longo, o que poderia estar retardando a saída da oleoresina, necessitando de longo tempo de operação. Para os experimentos 23 a 28, testou-se uma mistura com 50% de esferas de vidro e 50% de gengibre, no mesmo recipiente, com as esferas na parte inferior. Os rendimentos obtidos foram considerados satisfatórios. Mas, o longo tempo de operação, inviabilizou o uso deste tipo de material para formar o leito.

Utilizando-se a coluna confeccionada em aço inoxidável, realizou-se inicialmente os experimentos 29 e 30 com tempo de 120 minutos de operação, empregando-se o seguinte procedimento: o gengibre foi empacotada manualmente na célula de extração com auxílio de um funil e de uma haste metálica para comprimir o material sólido. Após empacotada, a célula foi adaptada ao sistema, e os procedimentos dos itens 3.2.5.4 e 3.2.5.5 foram empregados. Os resultados foram satisfatórios, obtendo-se rendimento de $1,52\% \pm 0,01$ para o tempo de 120 minutos, superior aos obtidos utilizando a célula de extração confeccionada em algodão ($1,49\% \pm 0,01$) e malha ($1,57\% \pm 0,01$), para longos tempos de operação. Observou-se porém, que as partículas de gengibre quebravam-se durante a compactação do leito, o que causava o escoamento por caminhos preferenciais e modificação de tamanho de partículas, constatado pela observação visual do leito após a extração. Para eliminar este problema, resolveu-se então, adaptar a célula de extração em um agitador magnético (marca

Produtest), com uma das extremidades fechadas. Colocou-se na outra extremidade um funil e em seguida ligou-se o agitador na rotação 4. O empacotamento foi auxiliado com uma haste de aço inoxidável de 1/8 de polegada. Colocou-se cerca de 5g de gengibre seco a cada 3 minutos de agitação e, em seguida, introduziu-se a haste para verificar se havia espaços vazios. Este procedimento resultou no aumento do rendimento da massa de oleoresina, mas verificou-se o aparecimento de caminhos preferencias, deixando parte da oleoresina ainda no leite, conforme constatação visual. O procedimento final adotado para formação do leite, foi empacotar a célula de extração manualmente, colocando-se cerca de 2 g de amostra por vez, com auxílio de um funil e de uma haste metálica de 1/4 de polegada de diâmetro, de forma a evitar a deformação e quebra do material sólido. Para cada porção de material adicionada na célula, usava-se a haste para acomodar o sólido com leves batidas. Quando o leite estava formado, fechava-se a célula e abria-se a outra extremidade, para verificar se o sólido estava bem acomodado. Desta maneira, evitou-se a quebra das partículas e o aparecimento de caminhos preferências. Para este conjunto de experimentos, obteve-se maior rendimento (2,89%) com tempo de 240 minutos de operação, pressão de 200 bar e temperatura de 40°C.

Tabela 3.1: Testes operacionais com período estático de 60 minutos

Experimento	Massa de sólidos (g)±0,05	Temperatura (°C) ±0,5	Pressão bar ±0,5	Tempo de extração (min)	Vazão (gCO ₂ /min)	Rendimento (%) ±0,01
15	115,38	40	100	540	2,07±0,01	0,77
16	116,03	40	100	720	2,62±0,01	1,07
17	117,29	30	100	720	3,27±0,03	1,47
18	118,53	16	100	720	3,10±0,09	0,71
19	104,36	35	100	720	3,56±0,01	1,49
21	104,36	30	100	720	3,15±0,03	0,71
22	115,95	30	100	720	3,06±0,07	1,03
23	27,00	40	100	720	2,86±0,01	1,38
24	36,18	40	100	720	2,89±0,01	1,42
25	36,00	40	100	720	2,83±0,01	1,44
26	35,00	40	200	540	3,01±0,01	2,03
27	36,00	30	200	540	3,17±0,09	1,57
28	37,00	20	200	540	3,26±0,09	1,22
29	86,10	40	200	120	2,32±0,03	1,52
31	80,00	40	200	240	2,70±0,05	2,86
33	80,00	30	200	240	2,47±0,01	1,96
34	80,00	30	200	240	3,07±0,05	1,89

3.3.2. Conclusões

As mudanças realizadas no equipamento, representado pelas Figuras 3.3 e 3.4, serviram para eliminar os vazamentos provocados pelo excesso de conexões e reduzir o tempo de pressurização do sistema de 3 horas para 30 minutos.

A queda de pressão no sistema foi solucionada através da programação correta da bomba, fixando-se a pressão e deixando a vazão como variável.

O leito formado na célula de extração de aço inoxidável apresentou os maiores rendimentos da oleoresina, mostrando-se ideal para extração de solutos em curtos intervalos de tempo. O procedimento final para formação do leito foi adotado para os demais experimentos.

Durante a realização dos experimentos ocorreram vazamentos constantes na bomba. Inicialmente os vazamentos foram nas anilhas e ou luvas das conexões de entrada. Em seguida, os vazamentos ocorreram tanto na entrada quanto no sistema de controle de pressão da bomba, o que inviabilizou os trabalhos, já que esta não conseguia pressurizar a linha. Instalou-se uma segunda bomba porém, apresentou o mesmo problema da bomba anterior. Trocou-se as anilhas e transdutor de pressão das bombas, contudo os vazamentos surgiam no mesmo local. Para tentar solucionar o problema duas hipóteses foram levantadas como causa do problema: a primeira que a pressão de entrada fosse elevada para o tipo de bomba e a segunda hipótese, poderia ser o aparecimento de fase gasosa provocada pelas condições de entrada na bomba. Sugeriu-se então viabilizar o seguinte procedimento: diminuir a pressão de entrada para 20 bar colocando uma válvula redutora de pressão na saída do Reservatório 1 de CO₂ e diminuir a temperatura para -10°C; adicionar um trocador de calor e um terceiro reservatório para que as condições acima fossem alcançadas.

3.3.3. Montagem 2 da Linha de Extração

O procedimento sugerido no item 3.3.2 foi inviável, porque o abaixamento da pressão para 20 bar, necessitaria que a temperatura de entrada da bomba fosse de -30°C para evitar o aparecimento da fase gasosa. Desta maneira, realizou-se o seguinte procedimento:

As modificações na Montagem 1 da linha de extração foram:

- abaixou-se a pressão de entrada para 50 bar, colocando uma válvula micrométrica na saída do cilindro de solvente (Reservatório 1 de CO₂);
- um trocador calor (3,75 m de comprimento e 3,2 x 10⁻³ m) a 0,20 m da entrada da bomba;

- um tanque pulmão (Reservatório 3) de CO₂ a 0,10 m da entrada da bomba;
- o Reservatório 2 de CO₂ que ficava a 0,65 m da entrada do trocador, foi transferido para uma posição a 0,15m da entrada do trocador;
- o sistema foi isolado termicamente, revestindo-se as tubulações com mangueiras de poliuretano e os reservatórios com aplicação do mesmo material das tubulações. Desta maneira manteve-se as temperaturas em -10°C, o que garante que o CO₂ na sucção da bomba seja alimentado como líquido;
- após a bomba e antes da coluna de extração colocou-se o segundo trocador (Tr 2), para que as condições operacionais pré estabelecidas fossem alcançadas antes do solvente ser alimentado no extrator. A temperatura foi controlada pelo mesmo banho que controla a coluna de extração;
- adicionou-se um manômetro na sucção e outro na descarga da bomba, para controle da pressão e termopares na mesma posição para controle e leitura das temperaturas de entrada e saída do solvente na bomba;
- colocou-se mais um filtro na linha antes da entrada da bomba para impedir a passagem de partículas e micro partículas sólidas que poderiam existir no solvente

Nas linhas representadas pelas Figuras 3.1 e 3.3, a entrada do solvente foi feita pela base da coluna de extração. Ao desmontar o equipamento para a terceira modificação, observou-se que parte da oleoresina extraída estava retido na base da coluna. Assim, a entrada do solvente foi modificada para o topo da coluna, e a saída da mistura soluto mais solvente para a base da coluna.

As Figuras 3.5 e 3.6 representam a montagem final da linha de extração supercrítica. A linha é constituída dos componentes usados nas demais montagens e alguns componentes adicionais: tanque pulmão (Reservatórios 3 de CO₂), Filtro (F) após o Reservatório 3, um

trocador de calor (Tr1) antes da bomba e um trocador (Tr2) após a bomba e um manômetro (M3) na descarga da bomba.

3.3.3.1. Testes na Montagem 2 da Linha de Extração

Após a adaptação do sistema de refrigeração, realizou-se alguns testes, usando esferas de vidro para formar o leito, com o seguinte procedimento: ligou-se os banhos de refrigeração programando-os para temperatura de -10°C . Alcançada a condição de temperatura pré estabelecida (-10°C), abriu-se a válvula de alívio na bomba durante 5 minutos. Em seguida abriu-se as válvulas de alívio na entrada e saída da coluna de extração. Ligou-se a bomba, abriu-se a válvula (V4) de entrada do trocador (Tr2), dando início a pressurização do sistema. Alcançadas as condições pré estabelecidas de pressão e temperatura de operação (40°C e 300 bar), abriu-se a válvula (V5) de entrada da coluna. Após a pressurização da linha, as válvulas V6 e micrométrica foram abertas dando início ao processo. Deixou-se o solvente passando por 360 minutos (6 horas) e em seguida substituiu-se o leito de esferas por um leito de gengibre, realizando-se o mesmo procedimento.

3.3.3.2. Operação de Extração

Oitenta gramas de partículas de gengibre secas de mesh 14, 16 e 24 foram misturadas e empacotadas na célula de extração. Alcançadas as temperaturas (-10°C) dos reservatórios R2 e R3, adaptou-se a célula de extração no sistema e abriu-se as válvulas de alívios da entrada e saída coluna e da bomba. Em seguida o sistema foi pressurizado até o reservatório R4 (Tr2). Após as condições operacionais terem sido alcançadas, abriu-se a válvula V5, permitindo a pressurização do restante da linha até a válvula V6, que permaneceu fechada até a pressurização completa. Após a pressurização a válvula V6 foi aberta juntamente com a válvula micrométrica (MV), dando início ao processo de extração.

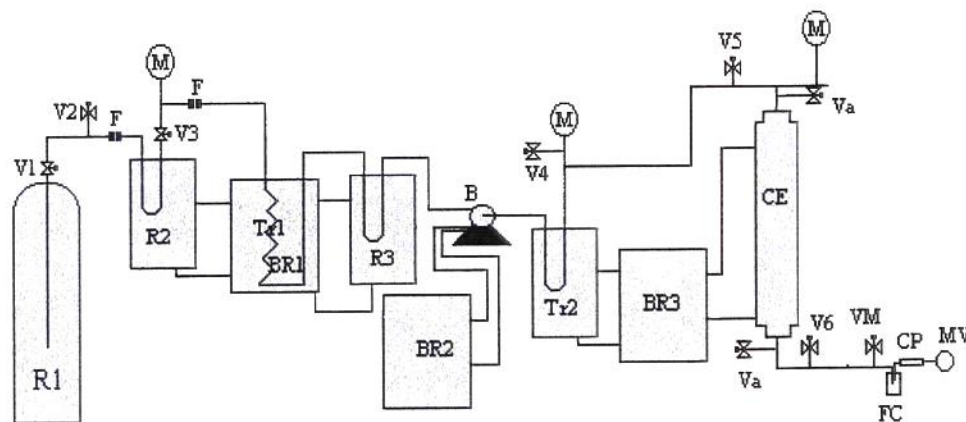


Figura 3.5: Montagem 2 da linha de extração



Figura 3.6: Montagem 2 da linha de extração

3.3.3.3. Comparação entre os Sistemas de Extração

A Figura 3.7 apresenta o comportamento da extração da oleoresina para Montagem 1 e 2 da linha de extração. Observa-se que a massa coletada para o Montagem 2 é maior que para a Montagem 1, após 150 minutos. Essa diminuição na massa da oleoresina para a Montagem 1, pode ter sido causada pelo acúmulo da mesma na parte inferior da coluna de extração, conforme citado no item 3.3.2.

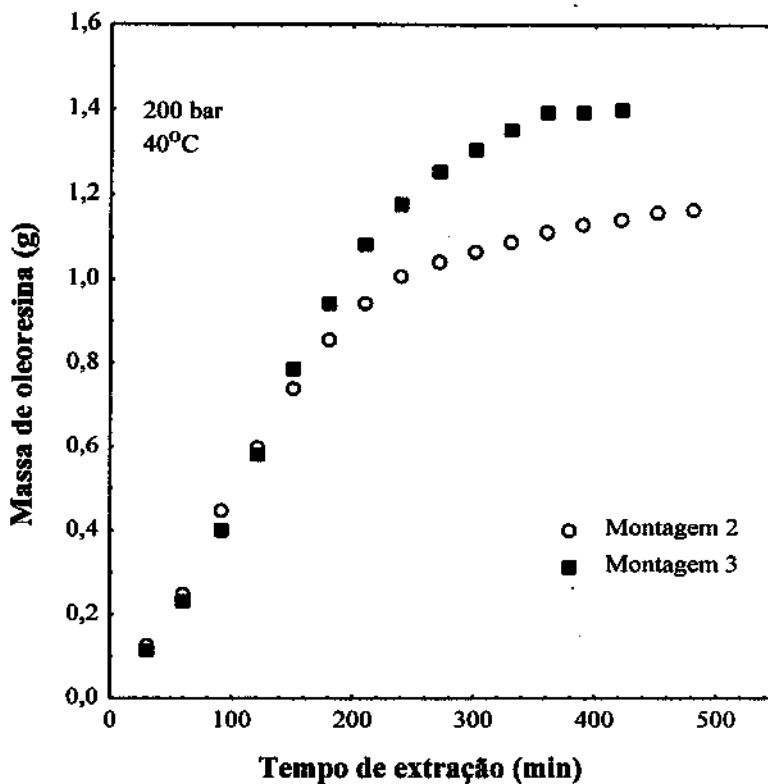


Figura 3.7: Comportamento da extração da oleoresina de gengibre para diferentes montagens do equipamento

3.3.3.4. Conclusões

Para a operação com a bomba de CO₂, deve-se primeiro resfriar os cabeçotes até -10°C. Alcançada a temperatura, abri-se as válvulas de alívio durante 5 minutos. Em seguida, liga-se a bomba deixando o botão espera acionando. abri-se novamente as válvulas de alívio deixando que o CO₂ passe por pelo menos mais 3 minutos, na bomba, em seguida inicia-se a pressurização da linha.

As modificações realizadas, onde envolveu controle de pressão e temperatura do solvente antes da entrada da bomba indica ser a solução para evitar os vazamentos no transdutor de pressão. As condições do solvente usadas anteriormente para a entrada da bomba (temperatura ambiente e pressão do reservatório 1) foram desfavorável para o sistema, porque a bomba opera com líquidos e o solvente estava provavelmente na região de gás, o que provocou o aparecimento de bolhas na mesma, provocando um esforço superior a capacidade da bomba, como consequência os vazamentos no transdutor de pressão.

Durante a operação com o equipamento fez-se algumas observações: para que as condições de temperatura sejam mantidas ou com poucas oscilações é necessário que a temperatura ambiente esteja em torno de 15 a 18°C. O isolamento das tubulações e reservatórios são necessárias, para evitar troca de calor com o meio. Observou-se que na tubulações sem o isolamento o ganho de calor para 0,30m de tubulação foi de 8°C, a temperatura em torno de 22°C. Com isolamento do sistema, o ganho foi de $\pm 3^\circ\text{C}$, na mesma temperatura. Com o ambiente a temperaturas superiores a 22°C, as condições de entrada não podem ser mantidas, a temperatura do solvente aumenta para 8°C e nesta condição de temperatura e pressão de 50 bar, ocorre o aparecimento de bolhas, impedindo a operação do equipamento. Assim, sugere-se que a temperatura ambiente ideal para operação do equipamento seja de 15°C e as condições de entrada do solvente esteja entre -10 a -5°C na pressão de 50 bar.

Com a aplicação do sistema de refrigeração adequada no equipamento, foi possível realizar os experimentos necessários para a finalização da parte cinética e medidas de solubilidade operacional da oleoresina de gengibre.

3.4. Referências Bibliográficas

1. BOTT, T. R. Fundamental of carbon Dioxide in solvent extraction. **Chemical Industry**, v.19, n.6, p.394-396, 1982.
2. BRUNNER, G. **Gas Extraction: Na Introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separations processes**. 1ª Ed. Darmstadt, Alemanha, Steinkopff, v.4, 1994.
3. FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A. & PETENATE, J. A. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum*). **The Journal Supercritical Fluid**, v.14, p.235-245, 1999.
4. KING, J. W. Extração utilizando fluido no estado supercrítico, **Comestics and Toiletes**, v.4, n., p. 34 - 38, 1992.
5. MONTEIRO, A.R.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. GINGER (*Zingiber officinale*) essential oil and oleoresin with pressurized CO₂: An evaluation of pretreatment and process variables in oil composition. **Anais do 5º Meeting of Supercritical Fluid**, v. 2, p. 515-520, 1998.
6. NOBREGA. L.; MONTERIO, A. R. MEIRELES, M. A. A. & MARQUES, M. O .M. Comparison of ginger (*Zingiber officinele* Roscoe) oleoresin btained with ethanol and isopropanol with that obtained with pressurized CO₂. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.4, p.408-412, 1997.

Capítulo 4. Cinética de Extração Supercrítica da Oleoresina de Gengibre e Coeficiente de Transferência de Massa

4.1. Introdução

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) é uma planta da família Zingiberaceae. É originado principalmente da Ásia tropical e possui centenas de espécies diferentes, sendo o gênero “zingiber” o mais significativo em matéria de cultivo pelo povo chinês. É também, segundo **BARTLEY & FOLEY [1994]** a espécie de raiz mais importante no mercado internacional. Possui um sabor picante, suave e um odor agradável. O gengibre e seus extratos são usados como ingredientes aromatizantes, para acentuar o sabor e o gosto de alimentos. É também usado pela indústria farmacêutica em remédios para redução de cólicas. O gengibre é adicionado nos alimentos na forma “in natura” ou na forma de extrato, óleo essencial e oleoresina. Os óleos essenciais, parte volátil dos rizomas, são responsáveis pelo aroma, geralmente obtidos por destilação por arraste a vapor. A oleoresina, constituída de óleo essencial, resinas e outros componentes não volátil, é obtida geralmente com solvente orgânicos. Todavia, devido as dificuldades encontradas para remover o solvente residual do produto obtido pelo método tradicional, têm-se empregado o processo de extração com fluido supercrítico para obtenção de oleoresinas de algumas especiarias, usando o dióxido de carbono como solvente. A vantagem deste processo é que o produto obtido é isento de solvente e ainda pode-se usar diferentes condições de temperatura sem afetar os componentes termicamente instáveis [**MONTEIRO et al., 1998; NOBREGA et al., 1997 ; MONTEIRO et al., 1997**].

Os processos de extração com fluidos pressurizados consistem na solubilização pelo solvente dos componentes da mistura, que podem exibir um comportamento multifásico envolvendo as fases vapor, líquido e sólido dependendo da composição da mistura e

condições de operação empregadas [FERREIRA, 1996].

Para aplicações industriais de extração com fluidos supercríticos, o conhecimento das taxas de transferência de extração, assim como das condições de equilíbrio são de grande importância na elaboração de projetos e de sua otimização. Para a determinação da taxa de extração é importante o conhecimento relativo da influência de cada mecanismo de transferência de massa em ambas as fases nas condições de operação. Sendo assim, o estudo da transferência de massa e seus mecanismos a elevadas pressões é de grande interesse [FERRUA, 1993; FERREIRA *et al.*, 1999].

São apresentadas na literatura um grande número de publicações sobre processo de extração a alta pressão. Porém, dados de transferência de massa entre uma fase sólida e uma fase supercrítica são ainda bastante restritos [FERREIRA, 1996].

Os objetivos deste trabalho foram medir a taxa de transferência de massa e a solubilidade operacional no processo de extração da oleoresina de gengibre, para diferentes condições de pressão e temperatura.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Matéria Prima

O gengibre foi comprado no município de Juquiá (Vale do Ribeira -SP) da primeira safra de 1996, foi colhido e conduzido em caixas ao LASEFI (Laboratório de Separações Físicas) em setembro de 1996. O material foi limpo, separado em sacos plástico de 10kg, fechados e armazenados em *freezer* (marca METALFRIO, modelo double action) a aproximadamente -5°C.

4.2.2. Determinação das Características das Partículas e do Leito

A distribuição do tamanho de partículas usadas neste trabalho foi determinada através de peneiras granulométricas (Série Tyler, marca GRANUTEST). A densidade real das partículas foi determinada por picnometria de gás hélio e, a densidade aparente das partículas calculada usando-se a massa de sólido empacotada no extrator e o volume deste conforme metodologia descrita por MONTEIRO *et al.* [1998]. O diâmetro médio das partículas foi determinado usando-se o método de GOMIDE, Citado por [CORRÊA, 1994]. A esfericidade das partículas foi determinada usando-se o método de projeção empregado por SILVA [1994].

4.2.3. Linha de Extração

Os ensaios foram realizados em duas unidades de extração. A primeira delas consiste o equipamento mostrado na Figura 4.A1 (Apêndice 4.A) sem os seguintes componentes: R3, Tr1 e Tr2, e foi denominada de Montagem 1 (No Apêndice 4.A, encontra-se o esquema da Montagem 1 e o detalhamento de sua operação). A segunda é uma modificação da Montagem 1 e foi denotada de Montagem 2 e está representado pela Figura 4.1. Este equipamento contém um reservatório de CO₂ (R1) com 99,9% de pureza, fornecido pela White Martins Gases Industriais. Tanques pulmões construídos em aço inoxidável (R2 e R3) refrigerados a temperatura de a -10°C, usando banhos termostatizados (BR1 e BR2: marca Polyscience, modelo 9510, E.U.A.). Trocadores de calor (Tr1: serpentina de 3,75 m de comprimento com 3,2 x 10⁻³ m de diâmetro, aço inoxidável; Tr2: serpentina de 3,17 x 10⁻³ m de diâmetro com 5 m de comprimento, aço inoxidável, Brasil). Bomba de CO₂ (B) (Thermoseparation Products, tipo CLAE, modelo 3200, E.U.A.). Coluna de extração (CE) em aço inoxidável (0,43 m de comprimento com 3,3 x 10⁻³ m de diâmetro, Brasil). Célula de extração, onde se forma o leito de sólidos, em aço inoxidável (0,375 m de comprimento e 2,83 x 10⁻³ m de diâmetro, Brasil), totalmente removível do sistema. O controle da

temperatura do sistema foi feito através de termopares (ferro-constantant) adaptado em um registrador de temperatura (marca RobertShaw, modelo T4WM, Reino Unido). A pressão do sistema foi monitorada por manômetros (M: marca TERBRASMA, modelo 2541, 100 bar, ± 1 bar, Brasil e marca RECORD, modelo 1554, 500 bar, $\pm 0,5$ bar, Brasil).

4.2.4. Operação de Extração

Oitenta gramas de gengibre seco de tamanhos 14, 16 e 24 mesh foram empacotados manualmente na célula de extração, colocando-se cerca de 2 g de amostra por vez, com auxílio de um funil e de uma haste metálica de 1/4 de polegada de diâmetro, de forma a evitar a deformação e quebra do material sólido. Para cada porção de material adicionada na célula, usava-se a haste para acomodar o sólido. Quando o leito estava formado, fechava-se a coluna e abria-se a outra extremidade para verificar se o sólido estava bem acomodado. A célula de extração foi adaptada na coluna e sua extremidade fechada. Abriu-se as válvulas de alívio da bomba e da entrada e saída da coluna. Após este procedimento, ligou-se a bomba para que a linha fosse pressurizada. A pressurização foi realizada em etapas. Primeiro pressurizou-se o sistema até a entrada da coluna de extração. Quando as condições operacionais foram alcançadas abriu-se a válvula V5 antes da coluna para que a célula de extração fosse pressurizada, permanecendo as válvulas na saída da coluna fechadas. Quando todo o sistema estava pressurizado, nas condições desejadas de pressão e temperatura, as válvulas foram abertas dando início a operação de extração. As condições operacionais foram: pressão de 70, 100, 150, 200 e 250 bar e temperaturas de 16, 20, 30, 35 e 40°C. A coleta da oleoresina foi feita de 30 em 30 minutos ou de 15 em 15 minutos. Adaptou-se na descarga do equipamento, imediatamente após o frasco coletor, uma coluna de vidro (0,15m de comprimento por 0,08m de diâmetro), denominada de coluna de captura, contendo nas extremidades lã de vidro tratada (marca Pyrex, modelo Filtering Fibre, E.U.A.). A coluna foi empacotada sob vácuo com 65 mg do polímero poroso porapak Q (80 a 100 mesh, marca Supelco, lote 109, E.U.A.). Após cada amostragem tanto

o frasco coletor quanto a coluna de captura foram pesados, vedados e armazenados em freezer doméstico (Brastemp clean, Modelo 410, Brasil). O frasco coletor e a coluna de captura foram mantidos em um banho de gelo, para evitar perdas dos componentes mais voláteis da oleoresina. A vazão do solvente foi medida e monitorada para cada amostragem por um bolhômetro descrito por [MONTEIRO *et al.*, 1998], adaptado na saída do soluto. Para alguns ensaios a matriz sólida permaneceu em contato com o solvente por um período pré-estabelecido, denominado de período estático, empregando-se a metodologia descrita por MONTEIRO *et al.* [1998].

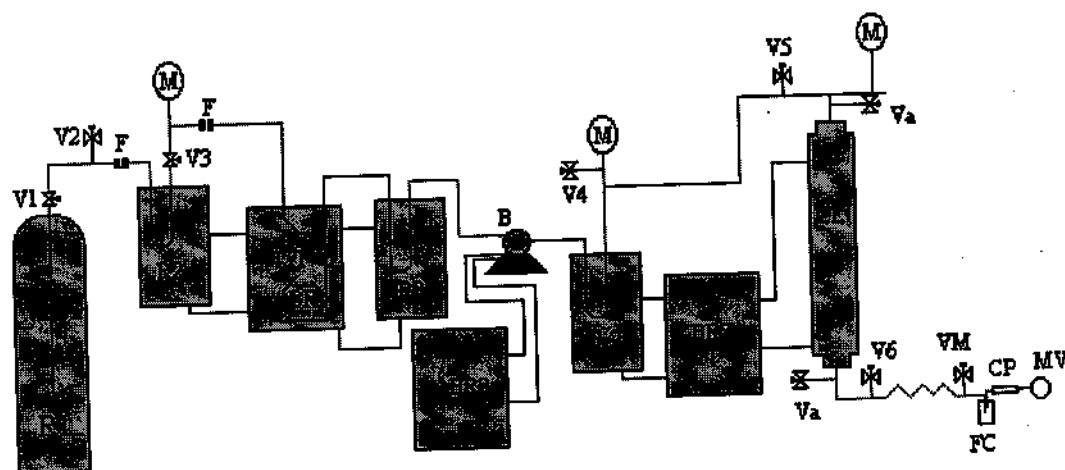


Figura 4.1: Linha de extração supercrítica (Montagem 2)

4.2.5. Determinação da Solubilidade Operacional

A solubilidade operacional (massa de soluto/massa de solvente) da oleoresina de gengibre foi medida pelo método dinâmico, no qual o soluto é extraído pelo solvente que escoa através do leito de sólidos [FERREIRA, 1999]. Foi empregado o procedimento experimental descrito para os experimentos cinéticos, com tempo de amostragem a cada 15 minutos. As condições operacionais foram: pressão de 150, 200 e 250 bar e temperaturas

de 20, 30 e 40°C.

Uma série de ensaios preliminares foi realizada para a determinar a vazão de solvente adequada para a medida de solubilidade operacional pelo método dinâmico, conforme descrito por [RODRIGUES, 1996].

4.2.6. Composição Química do Extrato

As amostras de extrato foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas conforme descrito por MONTEIRO *et al.* [1998].

4.2.7. Cálculo da Taxa de Extração e outros Parâmetros de Processo

Utilizando-se os dados experimentais e o procedimento descrito por RODRIGUES [1996] calculou-se a duração do período de velocidade constante de extração (t_{CER}), taxa de transferência de massa por unidade de seção transversal do leito (M_{CER}), a concentração de soluto na fase fluida na saída do extrator (Y_{CER}) e o rendimento em extrato relativo a este período (R_{CER}). O método que emprega ajuste não linear foi aplicado utilizado-se o pacote estatístico SAS 6.02, a Figura 4.C1 (Apêndice 4C) ilustra graficamente o procedimento. Os parâmetros foram calculados para todos os ensaios de extração (ensaio cinéticos e de solubilidade).

4.2.8. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa

O coeficiente de transferência de massa, k_{aY} , e o coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{vY} , para o período de taxa constante de extração, foram calculados a partir dos dados experimentais usando as equações listadas a seguir [FERREIRA *et al.*, 1999]:

$$k_{ay} = k_y'' \cdot a \quad (4.1)$$

$$k_{vy} = k_y'' \cdot a \cdot \rho_{CO_2} \quad (4.2)$$

onde k_y'' é o coeficiente de transferência de massa (m/s) calculado através da seguinte equação:

$$N_{CER} = k_y'' \cdot \rho_{CO_2} \cdot \Delta \bar{Y} \quad (4.3)$$

$$\Delta \bar{Y} = \frac{(Y^* - Y_{in}) - (Y^* - Y_{out})}{\ln(Y^* - Y_{in}) / (Y^* - Y_{out})} \quad (4.4)$$

Onde a é a área específica de transferência de massa (m^2/m^3), ρ_{CO_2} a densidade do solvente, $\Delta \bar{Y}$ representa a diferença média de concentração no leito fixo (kg soluto /kg CO_2) e N_{CER} é o fluxo constante de transferência de massa (kg soluto/ $m^2 \cdot s$), calculado para o período de taxa constante de extração.

4.2.9. Cálculo dos Adimensionais: Sh, Re, Sc e Gr

Os números adimensionais foram calculados utilizando-se a densidade e a viscosidade do solvente nas condições operacionais. A densidade do solvente foi estimada por interpolação para as condições de pressão e temperaturas estudadas, usando-se os dados de ANGUS *et al.* [1976] e a viscosidade foi calculada pelo método de Reichemberg [REID *et al.*, 1987]. A densidade da oleoresina foi estimada pelo método de contribuição de grupos de Le Bas [REID *et al.*, 1987] e a da mistura soluto-solvente foi calculada usando-se a equação de Peng-Robinson e o programa VLMU [SANDLER, 1989] com parâmetros de interação binária nulos. O óleo foi tratado como um pseudo componente puro cujas propriedades críticas foram calculadas usando-se a regra de mistura de Kays [REID *et al.*, 1987]. As

propriedades críticas das substâncias que formam a oleoresina foram estimadas pelo método de Joback [REID *et al.*, 1987] com o programa desenvolvido por MÜLLER *et al.* [1995]. O fator acêntrico foi estimado pelo método de CONSTANTNOU *et al.* [1995]. Nos cálculos foi utilizada a composição média da oleoresina coletada no frasco coletor. O coeficiente de difusão binária da oleoresina no solvente foi estimada pelo método de Wilk-Chang [REID *et al.* 1987]. O número de Sherwood experimental foi calculado com as seguintes equações:

$$Sh_a = k_{aY}'' d_p / D_{AB} \quad (4.5)$$

$$Sh_v = k_{vY}'' d_p / D_{AB} \quad (4.6)$$

onde d_p é o diâmetro médio das partículas e D_{AB} o coeficiente de difusão binário do soluto no solvente.

Os adimensionais são definidos a seguir [FERREIRA, 1996]:

$$Sh_a = k_{aY} \cdot d_p / D_{AB} \quad (4.7)$$

$$Sh_v = k_{vY} \cdot d_p / D_{AB} \quad (4.8)$$

$$Re = \rho_{CO_2} \cdot d_p \cdot v / \mu_{CO_2} \quad (4.9)$$

$$Sc = \mu_{CO_2} / D_{AB} \cdot \rho_{CO_2} \quad (4.10)$$

$$Gr_m = d_p \cdot g \cdot \rho_{CO_2} \cdot \Delta \rho / \mu_{CO_2} \quad (4.11)$$

4.3. Resultados

A célula de extração com 80 g de gengibre moído apresentava as seguintes características: o leito foi formado por quantidades iguais de partículas dos mesh 14, 16 e 24; diâmetro médio das partículas é de $1,02 \times 10^{-3} \pm 0,01$ m, densidade real do leito $(1,30 \pm 0,01)$ g/m³; densidade aparente do leito $(0,40 \pm 0,01)$ g/m³; porosidade do leito igual a 0,738.

4.3.1. Curva de Extração

Para os experimentos cinéticos, realizou-se ensaios preliminares para observar o comportamento das curvas de extração, para diferentes condições operacionais. Devido o baixo rendimento obtido a cada amostragem, realizou-se os demais experimentos a temperaturas de 20, 30 e 40°C e pressão de 150, 200 e 250 bar. Os ensaios preliminares estão apresentados no Apêndice A1.

4.3.2. Influência do Período Estático

A Tabela 4.1 apresenta as condições experimentais e os parâmetros de processo para os testes com período estático de 60 minutos. Para esta série, os ensaios foram realizados com a Montagem 1. Com os resultados, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) tendo temperatura e pressão como fatores e a vazão do solvente como co-variável. Para as variáveis resposta: M_{CER} , Y_{CER} , t_{CER} , R_{CER} e R_{TOTAL} indicam que o efeito da pressão ($p=0,0296$), temperatura ($p=0,0342$) e vazão do solvente ($p=0,0246$) são significativos para a taxa de extração constante, M_{CER} . Para a concentração do soluto na fase supercrítica na saída do leito, Y_{CER} , o efeito da pressão ($p=0,0419$) e temperatura ($p=0,0209$) também foram significativos. A vazão do solvente não foi significativa para Y_{CER} ($p=0,1236$). As variáveis pressão, temperatura e vazão de solvente não foram significativas para a duração do período de taxa constante de extração, t_{CER} , ($p=0,3131$; $p=0,0942$ e $p=0,2778$,

respectivamente). Para o tempo total de extração, t_{TOTAL} , o efeito da pressão ($p=0,3779$), temperatura ($p=0,3990$) e vazão do solvente ($p=0,5303$) não foram significativos. O rendimento para o período de taxa constante de extração, R_{CER} , sofreu influência significativa da pressão ($p=0,0016$) e temperatura ($p=0,0042$). O efeito da vazão não foi significativo ($p=0,8585$). Entretanto, quando os efeitos da pressão e temperatura foram removidos o efeito da vazão passou a ser significativo ($p=0,0045$). O rendimento total, R_{TOTAL} foi influenciado significativamente pela pressão ($p=0,0039$) e temperatura ($p=0,0077$). Quando removeu-se o efeito da pressão e temperatura, o efeito da vazão do solvente passou a ser significativo ($p=0,0024$). Os efeitos são considerados significativos quando p é menor que 0,05.

A Figura 4.2 apresenta o comportamento das curvas de extração da oleoresina de gengibre, para os ensaios com e sem período estático. Observa-se que as curvas mostram os três períodos, em geral apresentados na literatura, usando diferentes matérias-primas [FERREIRA et al., 1999; FRANÇA et al., 1999]: o primeiro período representa a taxa de extração constante (M_{CER}), neste período a matriz sólida que forma o leito, tem a sua superfície recoberta de óleo e o óleo é extraído essencialmente por convecção. O segundo período é representado pelo período decrescente de extração, neste observa-se falhas na camada do óleo da superfície das partículas e este passa a ser extraído tanto por convecção quanto por difusão. O terceiro período é o difusional, onde a difusão do óleo e da mistura soluto/solvente, no sólido, predomina. Os três períodos é melhor observado na curva sem período estático.

Para os experimentos sem o período estático, observa-se que o tempo para o período de taxa constante de extração (t_{CER}) é menor (170 minutos) do que para os experimentos com período estático (190 minutos). Isto pode ter ocorrido porque o amido presente no sólido, pode sofrer alterações na presença da água, que reside na matriz sólida, a temperatura de

40°C. Estas alterações podem ocluir as células intactas da matriz sólida, resultando numa diminuição da velocidade de extração.

Tabela 4.1: Condições e parâmetros operacionais para ensaios com período estático de 1 hora.

Temperatura (°C) ±0,5	Pressão (bar) ±0,5	Vazão (gCO ₂ /min) ±0,02	M _{CER} (góleo/m ² .s) ±0,07	Y _{CER} ×10 ⁻³ (góleo/gCO ₂)	t _{CER} (min.) ±0,37	t _{TOTAL} (min.)	R _{CER} massa (±0,02)	R _{TOTAL} massa (±0,06)
16	70	3,47	0,023	0,68±0,09	209,98	420	0,47	0,91
20	70	3,40	0,026	0,83±0,03	241,48	270	0,71	1,02
16 ¹	70	3,16	0,023	0,55±0,06	261,15	480	0,80	0,94
20 ¹	70	3,52	0,029	0,74±0,01	275,15	420	0,50	1,12
40	100	3,57	0,030	1,32±0,05	248,67	480	0,87	1,46
35	100	3,31	0,024	0,94±0,04	198,27	300	0,67	1,05
16	200	2,99	0,028	0,61±0,04	296,19	480	0,61	1,33
20	200	3,22	0,027	0,47±0,13	289,17	480	0,92	1,45
30	200	2,96	0,041	1,49±0,02	198,96	300	1,16	2,39
35	200	3,01	0,037	1,45±0,03	192,94	300	1,14	2,12
40	200	3,22	0,050	1,67±0,03	190,94	480	1,36	2,89
40 ¹	200	3,22	0,046	1,62±0,01	165,65	480	1,28	2,78

¹ Experimentos com tempo de amostragem de 15 minutos

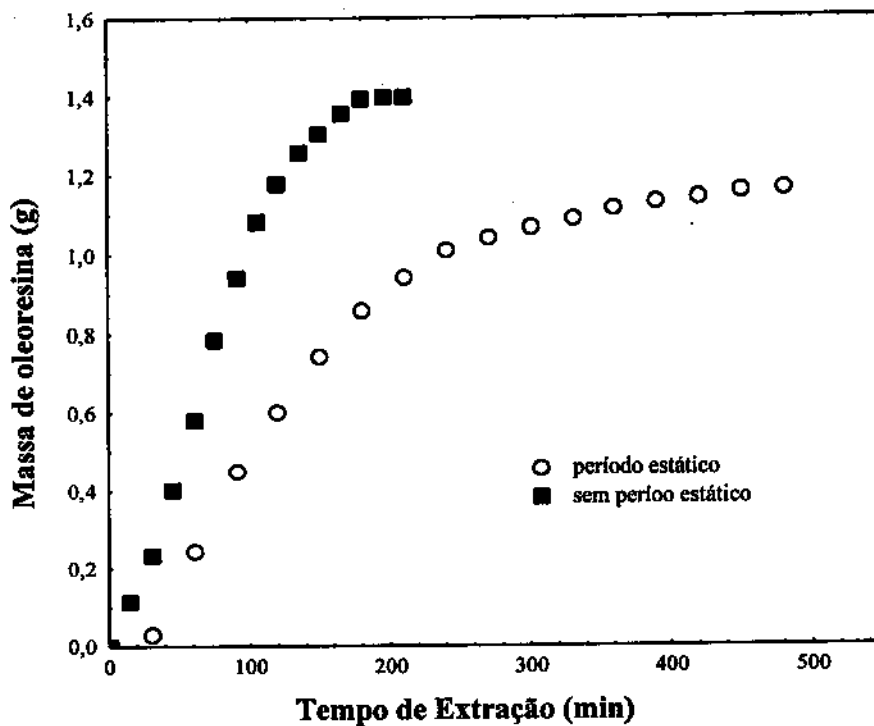


Figura 4.2: Influência do período estático

4.3.3. Efeito das Variáveis de Processo na Cinética de Extração

A Figura 4.3 mostra a influência da pressão na cinética de transferência de massa para a extração conduzida a temperatura de 40°C em três diferentes pressões de operação (150, 200 e 250 bar). Em todos os casos, a curva de extração apresenta os três períodos distintos, usualmente encontrados nas curvas de extração de produtos naturais, usando dióxido de carbono supercrítico. Os resultados mostram que o período de taxa de extração constante aumenta com aumento da pressão. Segundo FRANÇA *et al.* [1999], isto ocorre, porque com aumento da pressão, o óleo de fácil acesso que recobre a superfície das partículas do sólido, dissolve-se mais rapidamente na fase fluida, devido ao aumento do poder de solvatação do solvente.

Para estudar do efeito da pressão (P) e temperatura (T) no rendimento da oleoresina, usando os dados experimentais, empregou-se o procedimento usado por FERREIRA *et al.* [1999] e FRANÇA *et al.* [1999]. Calculou-se a taxa de transferência de massa, M_{CER} , por unidade de área de seção transversal do leito, a concentração do soluto na fase supercrítica, Y_{CER} , na saída do leito, para o período de taxa constante de extração, CER, a duração do período de taxa de extração constante, t_{CER} e o rendimento, R_{CER} , para este período.

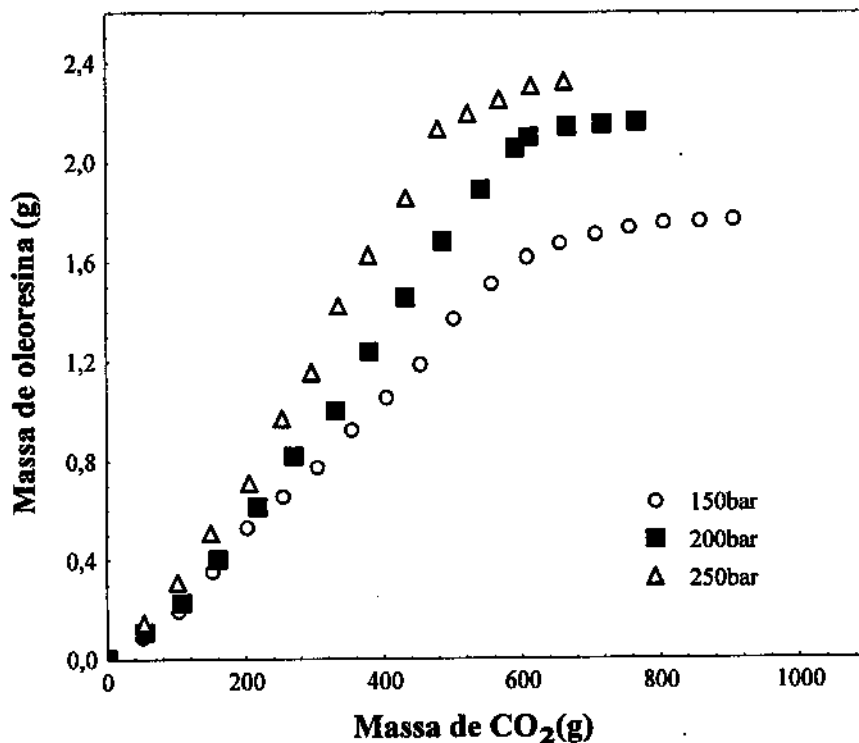


Figura 4.3: Curvas de extração da oleoresina de gengibre. Temperatura de 40°C

Realizou-se uma análise estatística (ANOVA) software SAS versão 6.02, para verificar o efeito da pressão e temperatura, usando a vazão do solvente (Q) como co-variável. A análise mostrou que o efeito da temperatura ($p=0,0264$) e pressão ($p=0,0026$) são

significativos, para a taxa de extração constante, M_{CER} , porém, o efeito da pressão foi mais significativo. O efeito da vazão do solvente não foi significativo ($p=0,6391$). A duração do período de taxa de extração constante (t_{CER}) foi afetada significativamente apenas pela temperatura ($p=0,0310$), e não sofreu influência da pressão ($p=0,3708$) e nem da vazão do solvente ($p=0,8233$). O rendimento relativo ao período de taxa constante de extração (R_{CER}), foi afetado significativamente pela pressão ($p=0,0001$) e pela temperatura ($p=0,0001$), não sendo afetado pela vazão do solvente ($p=0,2115$). O rendimento total, R_{Total} , foi afetado significativamente pela pressão, temperatura e vazão do solvente, sendo o efeito da pressão ($p=0,0001$) e da temperatura ($p=0,0001$) mais significativo do que o efeito da vazão do solvente ($p=0,0501$). Quando se remove o efeito da temperatura e pressão, o efeito da vazão deixa de ser significativo ($p=0,2775$). Para a concentração do soluto na fase supercrítica na saída do leito, Y_{CER} , apenas os efeitos da temperatura e pressão são significativos ($p=0,0001$ e $p=0,0001$), não sendo afetada pela vazão de solvente ($p=0,1497$). Por outro lado, quando remove-se o efeito da pressão e temperatura o efeito da vazão de CO_2 passa a ser significativo ($p=0,0393$), porém, os efeitos da pressão e temperatura são mais significativos ou seja, $p=0,0001$ e $p=0,0001$, respectivamente.

A Tabela 4.2 apresenta as condições experimentais e os resultados para os diferentes ensaios realizados.

Tabela 4.2: Condições operacionais e dados para o período CER

Temperatura (°C) ±0,5	Pressão Bar ±0,5	Q (gCO ₂ /min)	M _{CER} (góleo/m ² s)	Y _{CER} x 10 ³ (góleo/ gCO ₂)	t _{CER} (min) ±0,06	t _{TOTAL} (min)	R _{CER} (massa) (±0,05)	R _{TOTAL} (massa) (0,05)
30	150	3,58±0,01	0,28±0,01	2,80±0,04	169,41	240	1,70	2,27
30	150	3,22±0,02	0,27±0,02	2,80±0,02	167,41	240	1,81	2,20
20	150	3,48±0,02	0,27±0,05	2,70±0,02	172,11	225	1,63	2,06
20	150	3,03±0,05	0,26±0,01	2,80±0,01	172,87	225	1,70	1,98
40	150	3,45±0,02	0,25±0,01	3,60±0,06	175,04	210	2,00	2,48
40	150	3,17±0,04	0,28±0,03	3,71±0,04	182,85	210	2,08	2,35
20	200	3,09±0,07	0,30±0,05	3,00±0,03	175,36	210	1,91	2,29
20	200	3,00±0,05	0,29±0,05	2,96±0,01	173,72	210	2,02	2,32
30	200	2,99±0,02	0,32±0,01	3,50±0,02	162,04	225	2,15	2,41
30	200	3,04±0,07	0,29±0,05	3,70±0,02	168,09	225	2,18	2,48
40	200	3,41±0,01	0,35±0,03	4,00±0,05	171,58	210	2,56	3,12
40	200	3,02±0,06	0,36±0,02	3,80±0,06	168,69	210	2,50	3,01
20	250	3,05±0,01	0,27±0,05	3,20±0,02	181,51	240	2,00	2,71
20	250	3,63±0,05	0,29±0,03	3,00±0,02	187,14	240	1,98	2,69
30	250	3,13±0,03	0,35±0,01	3,90±0,02	169,62	240	2,30	2,93
30	250	3,15±0,03	0,34±0,01	3,80±0,02	172,26	240	2,36	2,80
40	250	3,58±0,01	0,34±0,06	3,90±0,02	168,90	225	2,56	3,15
40	250	3,24±0,06	0,34±0,09	4,10±0,01	170,00	225	2,53	3,31

4.3.4. Solubilidade Operacional (Y*)

4.3.4.1. Testes Iniciais

Um conjunto de experimentos preliminares, sem replicações, foram realizados para determinar a vazão (Q) adequada para a determinação da solubilidade, que caracteriza o período de taxa constante de extração (CER).

A Tabela 4.3 apresenta os resultados dos testes realizados para determinação da vazão

adequada do CO₂, necessária para a saturação do soluto, a pressão de 250 bar e temperatura de 40°C. Fez-se uma regressão múltipla de Y_{CER} e vazão do solvente obtendo-se um ponto de máximo igual a 1,04 (Figura 4.4) para vazão de 0,35 a 1,70 gCO₂/min. Para o mesmo conjunto de dados (Tabela 4.3), realizou-se uma análise de variância, para verificar o efeito da vazão do solvente. A resposta mostrou que as diferentes vazões influenciavam significativamente (p=0,0160) no valor de Y_{CER}. Fez-se então, uma análise utilizando-se apenas o intervalo de vazão entre 0,90 e 1,10 gCO₂/min e verificou-se que para este intervalo a vazão do solvente não afetava os valores de Y_{CER} (p=0,2603). Desta forma, considerou-se que a medida de solubilidade da oleoresina de gengibre poderia ser conduzida no intervalo de vazão entre 0,90 e 1,10 gCO₂/min.

Tabela 4.3: Testes experimentais para medida da solubilidade operacional a 250 bar e temperatura de 40°C

Teste	Y _{CER} góleo/gCO ₂ ±0,03	Vazão gCO ₂ /min	Rendimento (%) ±0,05
1	4,40x10 ⁻³	0,96±0,01	2,14
2	2,50x10 ⁻³	1,77±0,02	2,50
3	2,54x10 ⁻³	1,50±0,08	2,46
4	2,59x10 ⁻³	1,37±0,03	2,44
5	3,23x10 ⁻³	1,29±0,01	2,26
6	1,40x10 ⁻⁴	0,35±0,05	0,67
7	3,89x10 ⁻³	1,25±0,05	2,28
8	3,24 x10 ⁻³	0,78±0,01	1,18
9	4,24x10 ⁻³	1,10±0,06	2,06
10	4,46x10 ⁻³	0,98±0,03	2,19

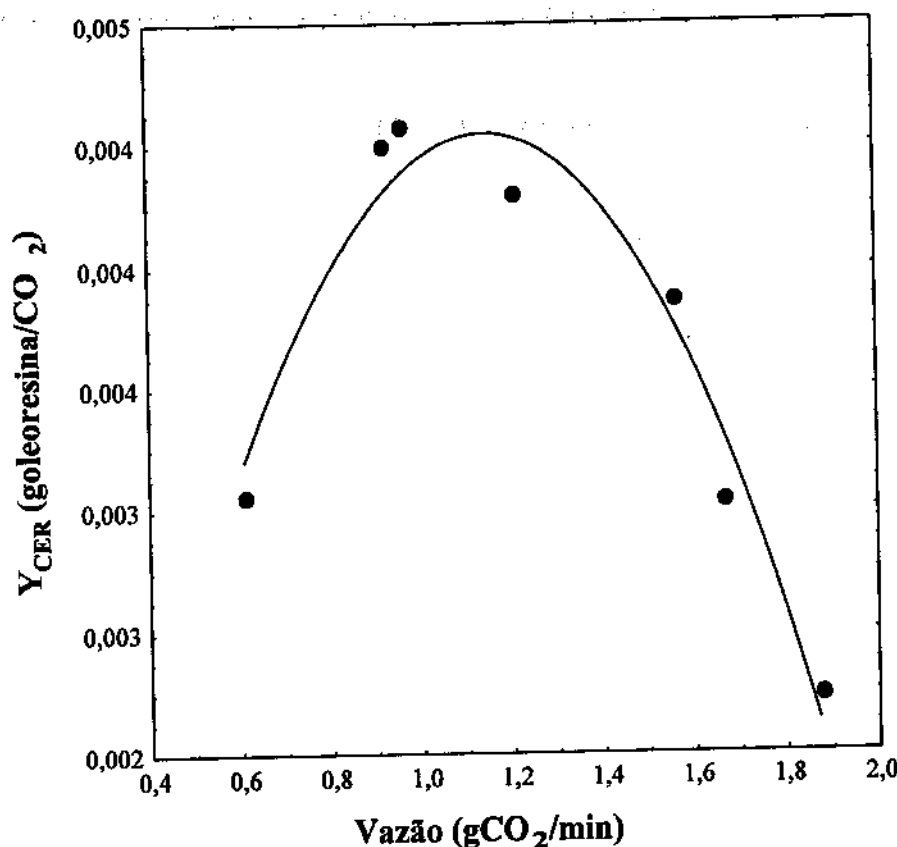


Figura 4.4: Efeito da vazão do solvente na solubilidade em CO₂ da oleoresina de gengibre

4.3.4.2. Determinação da Solubilidade Operacional

A Tabela 4.4 apresenta as condições experimentais e os resultados para as variáveis M_{CER} , Y_{CER} , t_{CER} , t_{TOTAL} , R_{CER} e R_{TOTAL} , dos ensaios de medida da solubilidade operacional.

Para confirmar se a vazão utilizada para as medidas de solubilidade operacional foram adequadas, realizou-se uma análise de variância (ANOVA), para a variável Y_{CER} . Os resultados mostraram que o efeito da vazão do solvente não foi significativo ($p=0,8661$) quando os efeitos da pressão e temperatura foram removidos. Este resultado indica que o

intervalo de vazão empregado (0,90 a 1,10 gCO₂/min) foi adequado para as medidas de solubilidade da oleoresina de gengibre. A influência da pressão ($p=0,0006$) e temperatura ($p=0,00001$) para Y_{CER} foram significativos. Para M_{CER} o efeito da pressão ($p=0,0001$) e da temperatura ($p=0,0002$) são significativos, não sendo influenciado pela vazão do solvente ($p=0,4160$). O tempo no período CER (t_{CER}) não foi influenciado pela pressão ($p=0,4483$), temperatura ($p=0,1319$) e pela vazão do solvente ($p=0,9696$). O rendimento no período CER (R_{CER}) foi significativamente afetado pela pressão ($p=0,0001$) e pela temperatura ($p=0,0062$), com o efeito da pressão sendo mais pronunciado. O efeito da vazão foi significativo ($p=0,0001$) quando fez-se a interação juntamente com a pressão e temperatura. Por outro lado quando removeu-se os efeitos da pressão e temperatura, a vazão do solvente não foi significativa ($p=0,3373$) para R_{CER} . O rendimento total da oleoresina de gengibre é significativamente afetado pela pressão ($p=0,0001$), temperatura ($p=0,0001$) e vazão do solvente ($p=0,0005$). Porém, quando os efeitos da pressão e temperatura foram removidos o efeito da vazão do solvente passa a não ser mais significativa ($p=0,8075$).

Com os resultados apresentados pela análise, comprovou-se que o intervalo de vazão empregado foi adequado, para a determinação da solubilidade operacional da oleoresina de gengibre a diferentes pressões e temperaturas. Desta maneira, os dados experimentais destes ensaios foram empregados para o cálculo de Y^* para cada condição de pressão e temperatura. A Tabela 4.5 apresenta os valores da solubilidade operacional.

A Figura 4.5 apresenta o comportamento da solubilidade com a pressão e temperatura. Observa-se que a solubilidade aumenta com aumento da pressão e temperatura. Os valores mais altos de solubilidade foram obtidos a pressão de 250 bar e temperatura de 40°C. Este comportamento ocorreu provavelmente devido ao aumento da densidade do solvente que aumenta com aumento da pressão e também, pela pressão de vapor dos componentes do soluto, que possivelmente aumenta com aumento da temperatura.

As Tabelas dos dados experimentais para medidas da solubilidade operacional da oleoresina de gengibre, estão apresentadas no Apêndice 4.C.

Tabela 4.4: Dados experimentais para a solubilidade operacional no período de taxa constante de extração

Temperatura (°C) ±0,5	Pressão (bar) ±0,5	Q_{CO_2} (g/min)	M_{CER} (góleo/m ² .s)	$Y_{CER} \times 10^3$ (góleo/gCO ₂)	t_{CER} (min) ±0,07	t_{TOTAL} (min)	R_{CER} (massa) ±0,05	R_{TOTAL} (massa) ±0,05
20	150	1,07±0,06	0,06	2,18±0,04	177,15	315	0,52	1,32
20	150	0,96±0,03	0,04	2,09±0,01	170,15	300	0,60	1,23
30	150	0,99±0,01	0,07	4,22±0,06	169,94	315	0,78	1,38
30	150	0,94±0,04	0,07	4,38±0,04	176,94	300	0,75	1,41
40	150	0,98±0,01	0,08	4,43±0,05	161,40	345	0,91	1,66
40	150	1,00±0,02	0,08	4,55±0,07	160,40	330	0,95	1,60
20	200	1,00±0,01	0,10	3,16±0,04	188,76	315	0,94	1,50
20	200	1,03±0,06	0,09	3,17±0,05	178,76	315	0,87	1,61
30	200	0,98±0,03	0,12	4,46±0,01	161,29	315	0,80	1,76
30	200	0,97±0,04	0,12	4,75±0,08	168,29	315	0,85	1,98
40	200	1,07±0,01	0,13	5,43±0,04	176,51	330	1,01	2,35
40	200	1,05±0,01	0,13	5,15±0,03	165,51	330	0,82	2,43
20	250	1,03±0,01	0,11	3,96±0,06	171,39	345	1,35	1,75
20	250	0,98±0,02	0,10	3,98±0,01	175,90	330	1,39	1,84
30	250	1,04±0,05	0,12	5,71±0,01	177,20	330	1,41	2,26
30	250	1,01±0,02	0,14	5,57±0,01	176,00	315	1,31	2,36
40	250	1,05±0,02	0,17	6,15±0,08	169,45	345	1,73	2,55
40	250	0,98±0,01	0,16	6,56±0,02	167,18	330	1,54	2,56

Tabela 4.5: Solubilidade operacional da oleoresina de gengibre

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	$Y \times 10^3$ (góleo/gCO ₂)
±0,5	±0,5	
20	150	2,14±0,02
30	150	4,30±0,04
40	150	4,49±0,06
20	200	3,17±0,05
30	200	4,61±0,05
40	200	5,29±0,03
20	250	3,83±0,03
30	250	5,64±0,01
40	250	6,36±0,05

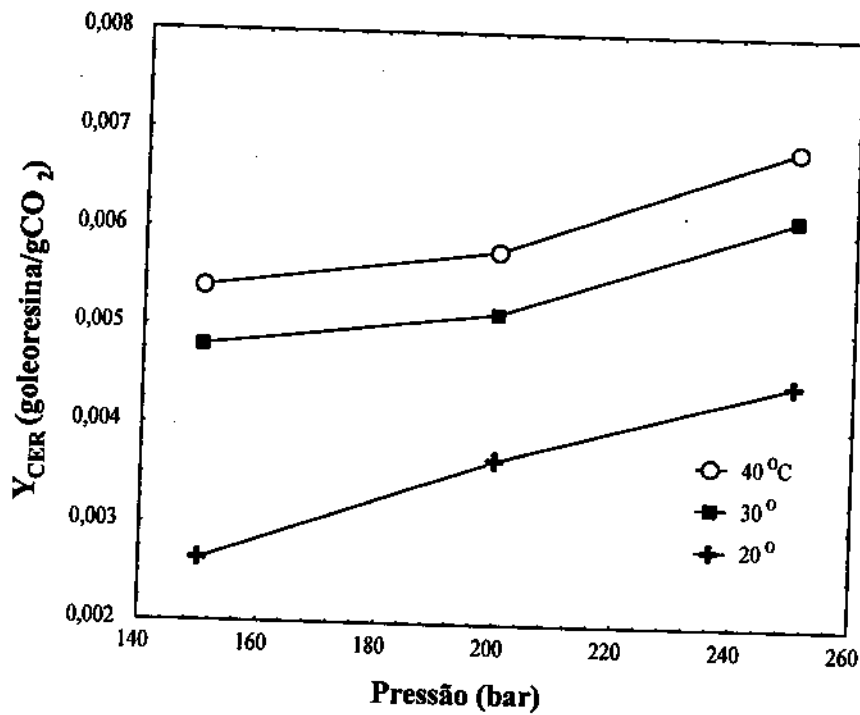


Figura 4.5: Influência da pressão e temperatura na solubilidade operacional

4.3.4.3. Coeficiente de Transferência de Massa

Com os dados das Tabelas 4.2 e 4.5 e as Equações 4.1 a 4.3, calculou-se os coeficientes de transferência de massa que são apresentados na Tabela 4.6. Fez-se uma análise de variância (ANOVA) para avaliar o efeito da pressão e temperatura em k_{aY} e k_{vY} . A análise mostrou que os coeficientes de transferência de massa, k_{aY} e k_{vY} , sofrem influência significativa apenas da pressão ($p=0,0395$ e $p=0,0367$, respectivamente), não sofrendo influência significativa da temperatura ($p=0,2151$ e $p=0,1898$).

Tabela 4.6 Coeficiente de transferência de massa para o período de taxa constante de extração

Temperatura (°C) $\pm 0,5$	Pressão (bar) $\pm 0,5$	k_{aY} (m/s) $\times 10^4$	k_{vY} (kg/m ³ .s)
20	150	2,89	0,263
20	150	2,84	0,258
30	150	1,40	0,130
30	150	1,40	0,140
40	150	0,53	0,040
40	150	0,56	0,042
20	200	0,15	0,014
20	200	0,16	0,015
30	200	0,67	0,059
30	200	0,60	0,053
40	200	1,09	0,092
40	200	0,71	0,060
20	250	0,51	0,049
20	250	0,78	0,075
30	250	1,07	0,098
30	250	0,93	0,086
40	250	1,22	0,107
40	250	1,19	0,104

4.3.4.4. Correlação para Sherwood

A composição química usada para os cálculos das propriedades físicas e de transporte do sistema CO₂-oleoresina de gengibre, está apresentada na Tabela 4.7, com seus respectivos volume molar e fração mássica, obtidos a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C. A tabela com as propriedades críticas, fator acêntrico e a densidade da oleoresina de gengibre, para cada condição de operação e do CO₂, está apresentada no Apêndice 4. E1.

Tabela 4.7: Composição da oleoresina, volume molar e fração molar dos componentes

Componentes	V_i (cm ³ /mol)	Fração mássica
neral	214,60	1,69
geranial	214,60	3,37
ar-curcumeno	288,40	7,85
α -zingibereno	295,80	21,58
Farneseno	310,80	9,40
β -sesquifalandreno	295,80	8,46
zingerona	221,80	4,86
cis-6-shogaol	276,00	1,62
trans-6-shogaol	276,00	9,86
6-gingerol	294,00	13,04
8-gingerol	322,00	3,11
metil-8-gingerol	336,00	2,60
10-gingerol	350,00	5,72
farnesol	401,40	3,46
ácido palmítico	325,60	2,34

Para correlacionar o coeficiente de transferência de massa é necessário o conhecimento da densidade do solvente e da mistura, viscosidade e velocidade intersticial do solvente e o coeficiente de difusão binário do soluto no solvente. A Tabela 4.D1 (Apêndice 4D) apresenta a densidade do solvente e da mistura, viscosidade do solvente e coeficiente de difusão binário, para as diferentes condições operacionais. A densidade da mistura obtida para o sistema CO₂-oleoresina de gengibre é maior do que a densidade do solvente para

todos os experimentos. O mesmo comportamento foi observado por FERREIRA [1996]. Os valores de viscosidade do solvente e do coeficiente de difusão binário (D_{AB}) obtidos nas diversas condições de operação, estão na faixa de valores apresentados na literatura, para fluídos supercríticos, a pressão reduzida entre 1,1 a 4 e temperatura reduzida entre 1,0 e 1,1 [FERREIRA, 1996; BRUNNER, 1994].

A Tabela 4.D2 (Apêndice D) apresenta a velocidade intersticial do solvente. Os resultados estão na mesma faixa de valores obtidos na literatura [RODRIGUES, 1996; FERREIRA, 1996; BRUNNER, 1994].

O efeito das forças de empuxo sob condições supercríticas é importante devido aos baixos valores de viscosidade cinemática dos FSCs [FERREIRA, 1996; FILLIPI, 1982]. Segundo LIM *et al.* [1989] como consequência é necessário considerar a influência tanto da convecção natural, representada pelo número de Reynolds, quanto da convecção forçada, representada pelo número de Grashof mássico, para correlacionar a transferência de massa em condições supercríticas.

A influencia relativa da convecção natural em relação a convecção forçada é determinada pelo parâmetro Gr_m/Re^2 [DEBENEDETTI & REID, 1986]. Os valores de número de Grashof mássico e Reynolds obtidos para o sistema CO_2 -oleoresina de gengibre e Gr_m/Re^2 estão apresentados na Tabela 4.D3 (Apêndice 4D). Os valores obtidos Gr_m/Re^2 são elevados em todos os experimentos analisados. Segundo FERRUA [1993], altos valores de Gr_m/Re^2 indicam que a convecção natural é predominante no processo. Porém, segundo MADELBAUM & BOHMN [1973] quando Gr_m/Re^2 encontram-se na faixa de 40 a 5000 tem-se a transição da região da convecção natural para a forçada. Desta maneira uma função de acordo a Equação 4.12 pode ser empregada para descrever o número de Sherwood:

$$Sh = f(Re, Sc, Gr_m) \quad (4.12)$$

As correlações apresentadas a seguir, para descrever o número de Sherwood, foram empregadas para o sistema CO₂/oleoresina de gengibre e CO₂/óleo de pimenta [FERREIRA *et al.*, 1999].

O método MARQUARDT foi aplicado para determinação dos parâmetros das equações, usando o pacote estatístico SAS.

O erro entre os dados experimentais e calculados foi definido em termos relativos pela equação:

$$Erro = \frac{100}{N} \sum \left(\left| \frac{Sh_{exp} - Sh_{calc}}{Sh_{exp}} \right| \right) \quad (4.13)$$

Para avaliar a transferência de massa em sistemas sob influência de diferentes mecanismos, onde o efeito da convecção natural e forçada devem ser considerados, MANDELBAUM & BÖHM [1973] sugerem a seguinte correlação:

$$\frac{Sh_a}{(Sc \cdot Gr_m)^{1/4}} = g \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^f \quad (4.14)$$

Para o sistema CO₂/oleoresina de gengibre, o melhor ajuste dos parâmetros g e f da Equação 4.14, permitiu a seguinte correlação:

$$\frac{Sh_a}{(Sc.Gr_m)^{1/4}} = 3,647 \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^{2.055} \quad (4.15)$$

O erro apresentado pela correlação 4.15 foi de 3%. A Figura 4.6 apresenta o resultado da correlação 4.15.

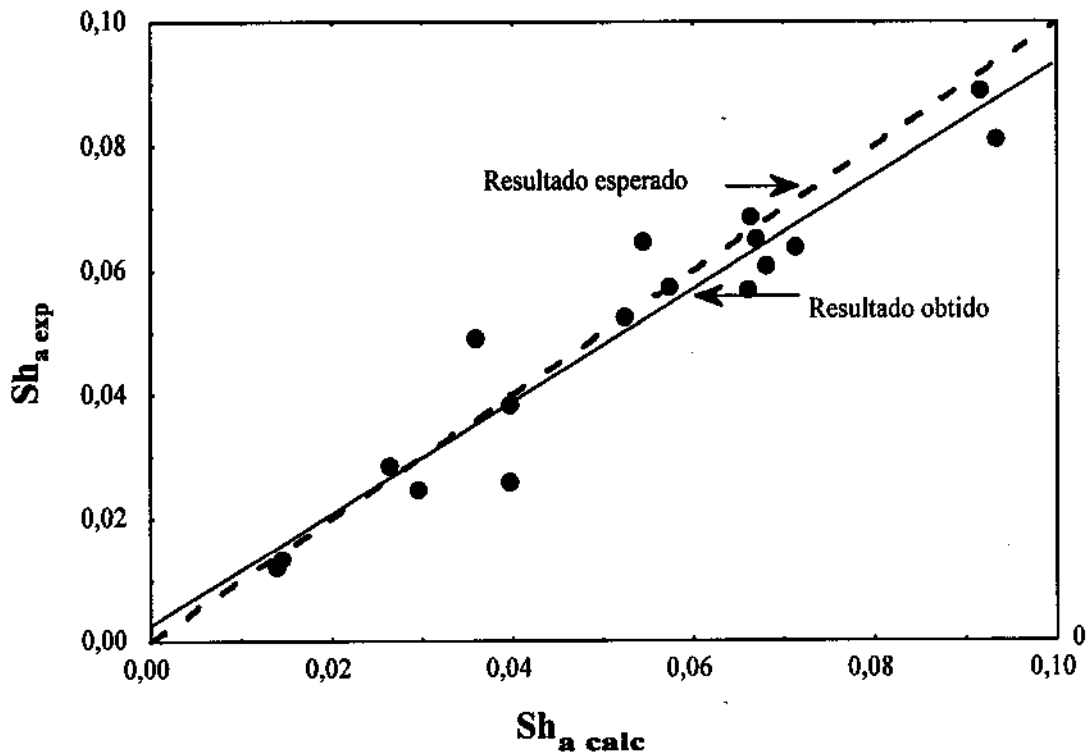


Figura 4.6: Correlação para Sherwood (sistema CO₂/oleoresina de gengibre)

Para o sistema CO₂/óleo de pimenta, a Equação 4.14 não apresentou bons resultados, obtendo-se um erro de 15%.

LIM *et al.* [1989] sugerem que para sistemas onde a convecção mista é considerada, o número de Sherwood deve ser determinado como a soma das potências de Sh para a

convecção natural e forçada. Desta maneira, a equação que apresenta quatro coeficientes a serem ajustados, pode ser empregada:

$$Sh_{a2}^3 = \left[a (Sc \cdot Gr_m)^b \right]^3 + \left(c \cdot Re^d \cdot Sc^{1/3} \right)^3 \quad (4.16)$$

Os resultados obtidos empregando-se a Equação 4.16, não foram satisfatórios para o sistema CO₂/oleoresina de gengibre, apresentando um erro de 19%. Para o sistema CO₂/óleo de pimenta o erro foi de 6%. Porém, o parâmetro a apresentou valor negativo.

Para minimizar o erro do sistema CO₂/oleoresina de gengibre e eliminar o valor negativo do parâmetro a , do sistema CO₂/óleo de pimenta, modificou-se a Equação 4.16. O rearranjo da equação, foi baseado no trabalho de LEE & HOLDER [1995], que propõem uma correlação para eliminar a possibilidade de um valor igual a zero de um dos parâmetros, para correlacionar Sherwood em sistemas com CO₂ supercrítico. A Equação 4.17 representa a correlação proposta:

$$Sh_{a3} = a \cdot (Re \cdot Sc^{1/3}) + b \cdot \left| (Re \cdot Sc^{1/3}) - (c \cdot Sc \cdot Gr_m)^{1/4} \right|^d \quad (4.17)$$

Os parâmetros para a correlação 4.17 para o sistema CO₂/oleoresina de gengibre são: $a = 0,0514$; $b = 0,0277$; $c = 0,0301$ e $d = 0,602$.

O erro apresentado foi de 12%, sendo considerado satisfatório quando comparado com os resultados de LEE & HOLDER [1995], que apresenta um desvio médio de 10%. Assim, a Equação 4.17 toma a seguinte forma:

$$Sh_{a3} = 0,0514 \cdot (Re \cdot Sc^{1/3}) + 0,0277 \cdot \left| (Re \cdot Sc^{1/3}) - (0,0301 \cdot Sc \cdot Gr_m)^{1/4} \right|^{0,602} \quad (4.18)$$

A Figura 4.7 apresenta o resultado da correlação 4.18 para o sistema CO₂/oleoresina de gengibre.

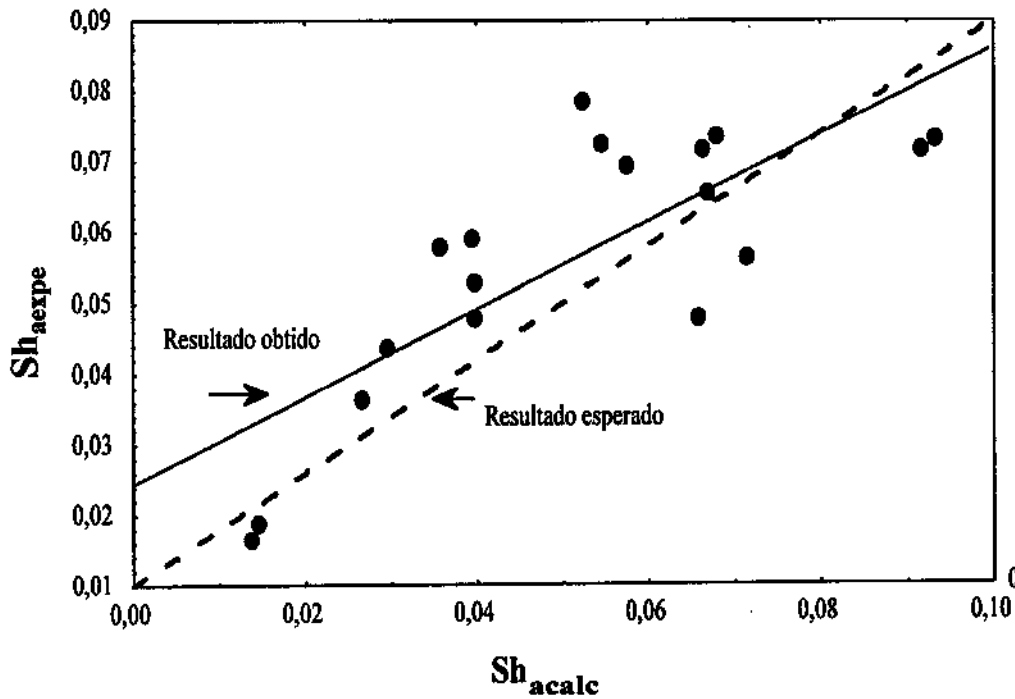


Figura 4.7: Correlação para Sherwood (sistema CO₂/oleoresina de gengibre)

Para o sistema CO₂/óleo de pimenta a correlação 4.17 apresenta um erro de 11%. A correlação obtida é mostrada pela Equação 4.19

$$Sh_4 = 3,963 \cdot (Re \cdot Sc^{1/3}) + 1,190 \cdot \left| (Re \cdot Sc^{1/3}) - (0,090 \cdot Sc \cdot Gr_m)^{1/4} \right|^{0,050} \quad (4.19)$$

Observa-se que a correlação proposta apresentou melhores resultados para os dois sistemas. O erro foi de 12% para o sistema CO₂/oleoresina de gengibre e 11% para o sistema

CO₂/óleo de pimenta. O parâmetro a apresentou valor positivo. Com base nestes resultados, tentou-se correlacionar, em conjunto, os dados do sistema CO₂/oleoresina de gengibre e CO₂/óleo de pimenta, usando a Equação 4.17. Porém, o erro apresentado foi de 39%, inviabilizando uma correlação.

Se compararmos as três correlação, observa-se que os melhores resultados foram obtidos para a correlação 4.14, que considera a convecção mista (forçada e natural), para todo o intervalo de condições de operação estudado, para o sistemas CO₂/oleoresina de gengibre, de acordo com a bordagem de MANDELBAUM & BÖHM [1973].

A correlação 4.17 apresentou bons resultados para os dois sistemas, quando comparados com os resultados de LEE & HOLDER [1995], que apresentam um erro de 10%.

4.4. Conclusões

As curvas de extração para a oleoresina de gengibre, apresentaram o período de taxa constante de extração, o período decrescente e o período difusional.

A análise de variância (ANOVA) mostrou que o efeito das variáveis de processo, pressão e temperatura, foi significativo na taxa de transferência de massa, tempo no período de taxa constante de extração e rendimento no mesmo período, não sendo afetado pela vazão do solvente. Para os ensaios com período estático, o comportamento foi semelhante, exceto que a vazão do solvente foi significativa para M_{CER} . Sendo que o efeito da pressão foi predominante no processo.

A vazão do solvente usada na medida de solubilidade variou entre 0,90 e 1,10 gCO₂/min. A análise estatística (ANOVA) mostrou que a solubilidade da oleoresina de gengibre foi influenciada significativamente pela pressão e temperatura, sendo independente da vazão de solvente. Demonstrando desta maneira, que o intervalo de vazão usado para medir

solubilidade, foi adequado.

A correlação que envolve a convecção mista (natural e forçada), apresentou menor erro (3%), demonstrando que o processo de extração da oleoresina de gengibre, com dióxido de carbono supercrítico, sofre influência tanto da convecção natural quanto da convecção forçada.

4.5. Referências Bibliográficas

1. ANGUS, S.; ARMSTRONG, B. & RECK, K. M. **International thermodynamics table of the fluid state: Carbon Dioxide**, Ed, Pergamon Press, 1976.
2. BARTLEY, J. P. & FOLEY, P. Supercritical fluid extraction of australian-grown ginger (*zingiber officinale*) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.66, n.3, p.365-371, 1994.
3. BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes**. 1. Ed. Darmstadt, Alemanha, Steinkopff, v.4, p.387,1994.
4. CONSTANTINOU, L.; GANI, R. & O'CONNEL, J. P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298K using a new group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v.103, n.1, p 11-22, 1995.
5. CORRÊA, N. C. F. **Estudo da cinética de extração do óleo de maracujá (*Passiflora edullis*) com CO₂ supercrítico**. Belém, 1994. P.87. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia de Química, Universidade Federal do Pará.

6. DEBENEDETTI, P. G. & REID, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. **American International Chemistry Engineering Journal (AIChE)**, v.32, n.12, p.2034-2046, 1986.
7. FERREIRA, S.R.S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica do óleo essencial de pimenta-do-reino**. Campinas, 1996, p.218. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
8. FERREIRA, S. R. S.; NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K.; MEIRELES, M. A. A. & PETENATE, J. A. Supercritical Fluid Extraction of Black Pepper (*Piper nigrum*). **The Journal of Supercritical Fluid**, v.14, p.235-245, 1999.
9. FERRUA, F. Q. **Estudo da cinética de extração do capim-limão em leito fixo com CO₂ líquido**. Campinas, 1993. p.156. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
10. FILLIPI, R. P. CO₂ as a Solvent: application to fats, oils and other materials. **Chemistry and Industry**, 61, 390-394, 1982.
11. FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T. & BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the amazon region. **The Journal Supercritical Fluid**, v.14, p.247-256, 1999.
12. LEE, C. H. & HOLDER, G. D. Use of supercritical fluid chromatography for obtaining mass transfer coefficients in fluid-solid systems at supercritical. **Industrial Engineering Chemical Researt**. v.34, p.906-914, 1995.

13. LIM, G. B., HOLDER, G. D. & SHAH, Y. T. Solid -fluid massa transfer in a packed bed under supercritical conditions . In **supercritical fluids science and technology**, ACS Symposium Series 406, Pinnonger, J. M. I., Johnston, K. P., Ed. American Chemical Society, p.379-395, 1989.
14. MANDELBAUM, J. A. & BÖHM Mass transfer in packed beds at low Reynolds number. **Chemical Engineering Science**, v. 28, n. 2, p. 569-576, 1973.
15. MONTEIRO, A.R. MEIRELES, M. A. A. & MARQUES, M. O. M. Ginger (*Zingiber officinale*) Essential oil and oleoresine extraction with pressurized CO₂: an evaluation of pretreatment and process variables in oil composition. **Anais do 5^o Meeting of Supercritical Fluids**, v.2 p. 515-520 ,1998.
16. MÜLLER, C. M.; CARDOZO F^o, L. & MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de um programa computacional para o cálculo das propriedades críticas de compostos orgânicos utilizando o método de Joback. **Analisis del I Congreso Ibero Americano de Ingenieria del Alimentos** ,Ed. Ortega, Parada e Pzito, p.231-235, novembro, 1995.
17. NÓBREGA, L. P.; MONTEIRO, A. R.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M. Comparison of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin obtained with ethanol and isopropanol with obtained with pressurized CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.4, p.408-412, dezembro, 1997.
18. REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**. 4. ed. Mc Graw-Hill International Editions, p.741, 1988.
19. RODRIGUES, V. M. Efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do oleoresina de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com

CO₂ liquefeito. Campinas, 1996. p.101. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Campinas.

20. SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics.** Wiley ed. New York, 1989.

21. SILVA, M. G. C. **Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para o estudo do processo de remoção de SO₂ na adição de calcário.** Campinas, 1994. p.227. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

APÊNDICE 4.A

Experimentos Cinéticos Realizados na Montagem 1

Linha de Extração

Para a Montagem 1 da linha de extração, empregou-se o seguinte procedimento: resfriou-se os cabeçotes da bomba e o Reservatório 2 de CO₂ a -1°C, usando banhos de refrigeração com 70% de água destilada e 30% em etileno glicol (ECIBRA, P.A, 99,78%). Colocou-se o material na célula de extração, adaptou-se a célula no equipamento e, após a estabilização das temperaturas dos banhos, as válvulas de válvula de alívio (va) foram abertas durante 5 minutos. Em seguida ligou-se a bomba deixando-a em regime de espera, acionando-se novamente as válvulas de alívio. O botão iniciar foi acionado, dando início à pressurização do sistema até a entrada da coluna. Em seguida abriu-se a válvula V5 para pressurizar a célula de extração e, após a pressurização da mesma, abriu-se a válvula V6 e a válvula micrométrica (VM) iniciando-se a operação de extração.

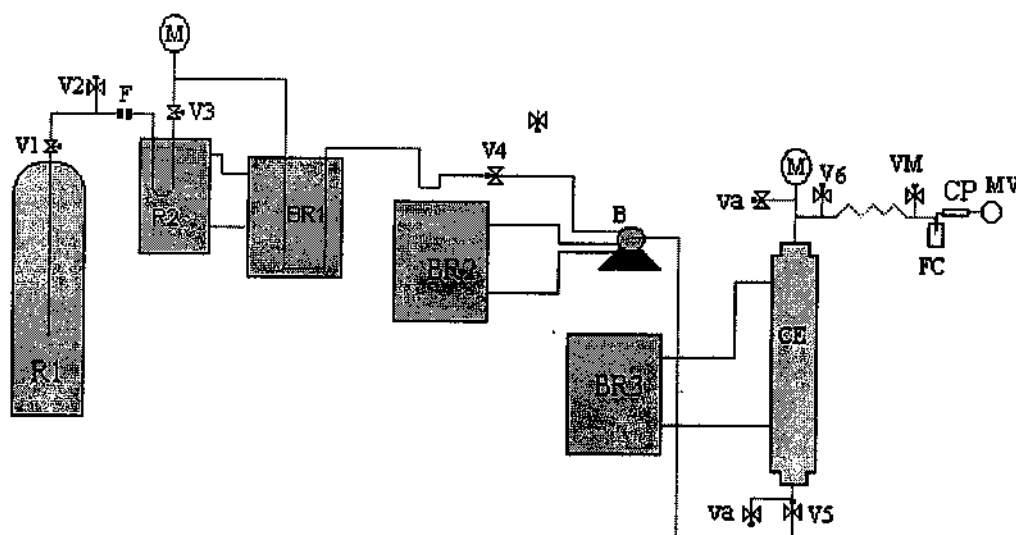


Figura 4.A1: Montagem 1 da linha de extração supercrítica

**Tabela 4.A1: Testes experimentais realizados com a Montagem 1 da linha de extração
a pressão de 70 bar e temperatura de 20°C**

Tempo (min)	vazão (g/min) ±0,04	Massa de CO ₂ (g) ±0,03	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Tempo (min)	vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
30	3,96	105,00	0,0891	15	3,09	46,50	0,0605
60	4,20	202,50	0,1789	30	3,10	101,25	0,1330
90	4,11	312,00	0,2768	60	3,65	153,75	0,2168
120	3,08	406,50	0,3555	75	3,50	210,00	0,2846
150	3,95	504,00	0,4299	90	3,75	267,00	0,3643
180	3,76	589,20	0,5050	105	3,80	312,00	0,4254
210	3,66	690,00	0,5738	120	3,00	359,25	0,5067
240	3,99	787,50	0,6023	135	3,15	415,50	0,5700
270	3,00	898,20	0,6428	150	3,75	474,00	0,6520
300	3,24	1004,40	0,6644	165	3,90	522,00	0,6900
330	3,57	1107,90	0,6785	180	3,20	575,25	0,7203
360	3,55	1205,40	0,6819	195	3,55	631,95	0,7315
				210	3,78	685,35	0,7412

**Tabela 4.A2: Testes experimentais realizados com a Montagem 1 da linha de extração
a pressão de 70 bar e temperatura de 16°C**

Tempo (min)	vazão (g/min) ±0,05	Massa CO ₂ (g) ±0,05	de Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Tempo (min)	vazão (g/min) ±0,05	Massa CO ₂ (g) ±0,09	de Massa de oleoresina (g) ±0,0001
30	3,40	86,70	0,0133	15	3,52	50,25	0,0540
60	3,30	170,50	0,0573	30	3,35	102,00	0,0987
90	3,56	248,03	0,1152	60	3,45	153,30	0,1914
120	3,57	336,17	0,1828	75	3,42	199,80	0,2156
150	3,64	425,00	0,2647	90	3,10	265,80	0,3063
180	3,75	515,14	0,3379	105	4,40	324,00	0,3484
210	3,77	602,30	0,4020	120	3,88	380,40	0,3814
240	4,02	690,00	0,4543	135	3,76	438,90	0,4184
270	3,20	775,65	0,5026	150	3,90	493,65	0,4525
300	3,35	860,05	0,5384	165	3,65	548,70	0,4832
330	3,60	950,00	0,5551	180	3,67	604,20	0,4952
360	3,56	1040,73	0,6037	195	3,70	662,70	0,5019
390	3,00	1130,10	0,6104	210	3,90	714,45	0,5123
420				240	3,45	714,45	0,5342

Tabela 4.A3: Testes experimentais realizados com a montagem 1 da linha de extração a pressão de 100 bar e temperatura de 40°C

Tempo (min)	40°C		35°C			
	Vazão (g/min)	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min)	Massa de CO ₂ (g) ±0,03	Massa de oleoresina (g)
30	3,13	90,30	0,0582	3,00	110,10	0,0900
60	3,01	180,60	0,1776	3,67	220,20	0,1875
90	3,13	274,50	0,3115	3,55	326,70	0,2900
120	3,03	365,40	0,4891	3,23	423,60	0,3600
150	3,25	462,90	0,6167	3,00	513,60	0,4400
180	3,27	561,00	0,6812	3,45	617,10	0,5100
210	3,50	666,00	0,7512	3,65	726,60	0,5700
240	3,47	770,10	0,8024	3,52	832,20	0,6500
270	3,25	867,60	0,8324	3,54	938,40	0,7000
300	3,00	957,60	0,8567	3,23	1035,30	0,7500
330	3,17	1052,70	0,8693	3,67	1145,40	0,800
360	3,10	1145,70	0,8769	4,22	1272,00	0,8400
390	3,22	1242,30	0,8845	3,14	1366,20	0,8900
420	3,50	1347,30	0,8902	3,10	1459,20	0,9200

Tabela 4.A4: Testes experimentais realizados com a montagem 1 da linha de extração a pressão de 200 bar

tempo (min)	30°C			20°C		
	Vazão (g/min) ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
30	3,24	97,20	0,1339	2,83	94,35	0,1098
60	3,17	192,30	0,2492	3,35	190,30	0,2180
90	3,24	289,50	0,4492	2,68	287,17	0,3908
120	3,54	395,70	0,6022	3,40	392,23	0,5256
150	3,20	491,70	0,7432	3,48	488,10	0,6486
180	3,20	587,70	0,8602	3,66	585,40	0,7504
210	3,32	687,30	0,9442	2,85	684,40	0,8236
240	3,16	782,10	1,0119	2,63	782,15	0,8830
270	3,24	879,30	1,0447	2,29	878,60	0,9118
300	3,12	972,90	1,0682	2,44	970,35	0,9318
330	3,20	1068,90	1,0912	2,80	1065,15	0,9519
360	3,22	1165,50	1,1168	3,01	1162,00	0,9746
390	3,05	12570	1,1312	3,00	1255,79	0,9860
420	3,03	1347,90	1,1455	2,50	1345,25	0,9990
450	2,93	1435,80	1,1597			
480	3,14	1530,00	1,1663			

Tabela 4.A5: : Testes experimentais realizados com a montagem 1 da linha de extração a pressão de 200 bar

Tempo (min)	30°C			20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,04	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,04	Massa de CO ₂ (g) ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
30	3,04	95,60	0,0720	3,03	92,45	0,0391	2,93	93,95	0,0190
90	2,38	189,90	0,1417	2,85	185,40	0,1391	2,55	184,40	0,1122
120	2,32	284,20	0,3055	3,10	265,80	0,4295	2,80	248,40	0,2156
150	3,07	378,50	0,4523	2,90	367,80	0,5346	3,22	345,00	0,3063
180	3,27	472,80	0,6012	2,75	472,20	0,5880	2,64	424,20	0,3484
210	3,46	567,10	0,7390	2,80	582,00	0,6438	2,60	502,20	0,3814
240	2,97	661,40	0,8343	3,01	667,50	0,6794	2,11	565,50	0,4184
270	2,67	755,70	0,9066	3,00	746,40	0,7034	2,12	629,10	0,4525
300	2,71	850,00	0,9570	2,57	815,10	0,7206	2,64	699,90	0,4832
330	3,20	944,30	0,9810	2,89	888,30	0,7385	2,65	776,70	0,4952
360	2,72	1038,60	0,9942	2,87	972,00	0,7512	2,78	859,80	0,5100
390	2,79	1132,90	1,0030	2,35	1040,34	0,7714	2,80	939,30	0,5342

Tabela 4.A6: Testes experimentais realizados com a Montagem 1 da linha de extração com tempo total de 240 minutos

Temperatura ±0,05°C	Pressão ±0,05 bar	Vazão (g/min)	Massa de oleoresina (g) ±0,01	Rendimento (massa) ±0,02
16	150	3,63±0,01	0,89	1,11
20	150	3,19±0,01	1,00	1,25
30	150	3,48±0,02	1,15	1,40
40	150	3,00±0,06	1,33	1,66
16	250	3,17±0,50	1,02	1,27
20	250	3,30±0,01	1,10	1,37
30	250	3,02±0,08	1,35	1,68
40	250	2,98±0,02	2,08	2,60

APÊNDICE 4.B

Experimentos Cinéticos para a Montagem 2 da Linha de Extração sem Período Estático

Tabela 4.B1: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 70 bar e temperatura de 16°C

Tempo de coleta (min)	vazão (g/min) $\pm 0,03$	Massa de CO ₂ (g) $\pm 0,05$	Massa de oleoresina (g) $\pm 0,0001$
0	0	0	0
15	3,41	51,13	0,0312
30	3,56	104,50	0,0512
45	3,35	154,74	0,0938
60	3,61	208,82	0,1300
75	3,61	262,89	0,2027
90	3,77	319,46	0,2727
105	3,64	374,07	0,3507
120	3,39	424,99	0,4395
135	3,22	473,26	0,5205
150	3,49	525,56	0,5936
165	3,50	577,76	0,6694
180	3,23	626,21	0,7434
195	3,10	672,71	0,8090
210	3,20	727,79	0,8431
225	3,32	778,34	0,8501
240	3,15	829,25	0,8623
255	3,35	880,05	0,8769
270	3,15	932,30	0,8828

Tabela 4.B2: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 150 bar

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,40	51,23	0,0878	3,24	48,20	0,0523
30	3,80	97,80	0,1951	3,10	94,60	0,1594
45	3,50	136,10	0,3543	3,06	144,00	0,2588
60	3,72	183,10	0,5302	3,25	192,70	0,4024
75	3,70	227,45	0,6559	3,35	238,00	0,5179
90	3,35	268,15	0,7772	3,35	288,00	0,6532
105	3,25	316,07	0,9239	3,32	337,00	0,7564
120	3,10	363,23	1,0554	3,22	383,00	0,8789
135	3,65	405,09	1,1886	3,56	436,10	1,0012
150	3,40	449,57	1,3701	3,67	491,04	1,1839
165	3,50	492,23	1,5127	3,32	538,00	1,3616
180	3,48	544,45	1,6183	3,25	586,00	1,4594
195	3,08	589,08	1,6737	3,18	634,90	1,5348
210	3,35	639,00	1,7090	3,80	691,98	1,5758
225	3,32	688,50	1,7379	3,80	738,10	1,5878
240	3,47	740,50	1,7571	3,35	780,52	1,59755
255	3,47	792,25	1,7609	3,24	788,75	1,60298
270		844,59	1,7675			

Tabela 4.B3: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 150 bar

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,41	51,90	0,0498	3,48	52,00	0,0248
30	3,13	96,73	0,1029	3,16	98,00	0,0759
45	3,42	142,00	0,1749	3,35	144,00	0,1398
60	3,35	192,00	0,2978	3,25	190,00	0,2100
75	3,04	238,00	0,4033	3,77	236,00	0,2938
90	3,35	286,00	0,5576	3,36	285,00	0,3862
105	3,42	332,00	0,6991	3,60	328,00	0,5059
120	3,22	378,00	0,8091	3,25	375,00	0,6160
135	3,60	425,80	0,9524	3,20	422,00	0,7161
150	3,55	473,00	1,1063	3,18	468,00	0,8152
165	3,68	520,25	1,2516	3,40	516,00	0,8854
180	3,32	538,00	1,4069	3,25	564,00	0,9599
195	4,03	589,00	1,4599	3,15	610,00	1,0349
210	3,59	641,55	1,4920	3,35	660,25	1,0854
225	3,35	691,10	1,5123	3,55	713,48	1,1388
240	3,60	743,50	1,5208	3,47	765,23	1,1738
255	3,35	793,20	1,5399	3,35	815,88	1,1858
270				3,47	867,00	1,1931

Tabela 4.B4: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 150 bar (replicata)

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,80	56,00	0,1046	3,56	53,00	0,0764
30	3,90	110,09	0,2063	3,48	104,25	0,1178
45	3,35	165,10	0,3331	3,47	158,10	0,2128
60	3,32	222,23	0,4835	3,25	206,15	0,3392
75	3,47	276,34	0,5463	3,65	260,08	0,4284
90	3,25	334,67	0,6963	3,35	314,04	0,5465
105	3,24	390,00	0,7856	3,35	364,05	0,6489
120	3,48	442,23	0,9185	3,22	414,00	0,7695
135	3,60	496,67	1,0567	3,50	464,25	0,8978
150	3,75	552,56	1,2068	3,35	509,12	1,0440
165	3,75	608,08	1,3568	3,25	557,00	1,1408
180	3,25	661,34	1,4669	3,35	607,05	1,2625
195	3,55	714,89	1,5998	3,40	659,30	1,3765
210	3,56	767,05	1,6423	3,57	713,16	1,4795
225	3,47	819,25	1,6607	3,40	764,05	1,5200
240	3,55	872,59	1,6835	3,40	815,25	1,5523
255	3,35	922,03	1,7010	3,40	866,59	1,5608
270	3,40	973,89	1,7198	3,35	910,03	1,5790

Tabela 4.B5: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 150 bar (replicata)

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,60	54,00	0,0498	3,70	56,01	0,0430
30	3,60	118,20	0,1029	3,48	114,00	0,1075
45	3,40	169,15	0,1749	3,40	165,45	0,1946
60	3,65	226,10	0,2578	3,55	222,15	0,2643
75	3,35	281,50	0,34797	3,25	279,00	0,3784
90	3,35	330,40	0,45327	3,35	336,25	0,4899
105	3,40	381,32	0,55757	3,56	389,06	0,5926
120	3,35	431,03	0,75907	3,60	453,17	0,6757
135	3,35	481,00	0,86907	3,35	503,65	0,7389
150	3,58	534,45	1,05236	3,77	559,00	0,8049
165	3,35	584,15	1,13626	3,35	609,67	0,8649
180	3,48	636,00	1,21146	3,60	664,03	0,9310
195	3,60	690,00	1,28149	3,60	718,00	1,0530
210	3,35	740,05	1,34569	3,67	773,25	1,0763
225	3,32	789,89	1,39999	3,40	824,25	1,1000
240	3,40	840,75	1,43209	3,40	875,00	1,1305
255	3,24	890,25	1,44989	3,60	929,07	1,1590
270				3,48	981,45	1,1608

Tabela 4.B6: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 200 bar

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min) ±0,03	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,06	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,78	56,00	0,1117	3,50	53,00	0,0864
30	3,65	114,00	0,2263	3,27	104,00	0,1842
45	2,40	165,00	0,4026	3,60	158,00	0,2870
60	3,82	222,00	0,6157	3,60	206,00	0,4262
75	3,67	276,00	0,8192	3,61	260,00	0,6146
90	3,97	334,00	1,0018	3,35	314,00	0,7911
105	3,77	390,00	1,2376	3,35	364,00	0,9700
120	3,48	442,00	1,4562	3,34	414,00	1,1495
135	3,65	496,00	1,6796	3,18	461,00	1,3173
150	3,16	552,00	1,8896	3,25	509,00	1,5118
165	3,77	608,00	2,0533	3,25	557,00	1,6683
180	3,55	661,00	2,1011	3,35	607,00	1,7178
195	3,55	714,00	2,1416	3,45	659,00	1,7401
210	3,67	769,00	2,1522	3,63	713,00	1,7519
225	3,35	819,00	2,1619	3,35	764,00	1,7623

Tabela 4.B7: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 200 bar

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,03	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,78	54,00	0,0543	3,70	56,05	0,0366
30	3,65	108,00	0,1218	3,65	114,00	0,0938
45	3,65	162,00	0,2164	3,40	165,10	0,1680
60	3,64	216,00	0,3243	3,60	222,00	0,2492
75	3,35	266,00	0,4710	3,80	279,00	0,3539
90	3,50	318,00	0,6200	3,20	336,25	0,4621
105	3,50	370,00	0,8073	3,25	389,40	0,5903
120	3,48	421,00	0,9802	3,65	443,35	0,7259
135	3,40	472,00	1,1311	3,67	498,00	0,8625
150	3,45	524,00	1,3336	3,95	549,01	1,0019
165	3,35	574,00	1,5194	3,35	609,25	1,1192
180	3,55	626,00	1,6027	3,67	664,00	1,2221
195	3,55	678,00	1,6550	3,65	718,00	1,3140
210	3,67	731,00	1,6750	3,67	773,00	1,3980
225	3,35	783,00	1,6800	3,40	824,00	1,4599
240				3,65	879,00	1,5129
255				3,52	932,10	1,5452
270				3,28	983,00	1,5554

Tabela 4.B8: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 200 bar (replicata)

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min) ±0,03	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,03	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,78	56,04	0,1146	3,55	53,00	0,0804
30	3,85	110,09	0,2363	3,40	104,00	0,1782
45	3,67	165,12	0,4031	2,60	158,00	0,2528
60	3,45	222,07	0,6235	3,82	206,00	0,4492
75	3,65	276,00	0,7863	3,60	260,00	0,6284
90	3,35	334,15	1,0356	3,35	314,00	0,7965
105	3,24	390,10	1,2385	3,35	364,00	0,9989
120	3,25	442,00	1,4267	3,35	414,00	1,2078
135	3,24	496,25	1,6368	3,20	461,00	1,4544
150	3,16	552,03	1,8568	3,75	509,00	1,5625
165	3,70	608,19	1,9590	3,70	557,00	1,6765
180	3,72	661,00	2,0536	3,35	607,00	1,7095
195	3,58	714,05	2,1000	3,40	659,00	1,7287
210	3,65	769,15	2,1558	3,67	713,00	1,7309
225	3,40	820,12	2,1625	3,74	769,23	1,7499
240	3,45	872,26	2,1730	3,35	819,00	1,7504

Tabela 4.B9: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 200 bar (replicata)

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,09	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,60	54,21	0,0643	3,78	56,00	0,0248
30	3,62	118,00	0,1318	3,90	114,20	0,0759
45	2,42	169,04	0,2364	2,40	165,15	0,1398
60	3,82	226,25	0,3507	3,82	222,05	0,2100
75	3,65	281,21	0,4910	3,67	279,00	0,3860
90	3,25	330,13	0,6523	3,65	336,66	0,4626
105	3,70	381,09	0,7810	3,50	389,23	0,5592
120	3,35	431,00	0,8000	3,67	443,45	0,7560
135	3,35	481,03	0,9802	3,67	498,34	0,8854
150	3,60	534,00	1,1515	3,40	549,00	1,0590
165	3,35	584,10	1,3209	3,35	609,02	1,1591
180	3,46	636,10	1,4098	3,55	664,10	1,2554
195	3,60	690,00	1,5327	3,60	718,20	1,3381
210	3,35	740,25	1,6000	3,67	773,15	1,4081
225	3,43	791,23	1,6394	3,55	826,80	1,4581
240	3,47	843,59	1,6578	3,57	879,16	1,4910
255	3,58	896,79	1,6609	3,40	920,56	1,5172
270				3,35	972,23	1,5290

Tabela 4.B10: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 250 bar

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min)	Massa de CO ₂ (g)	Massa de oleoresina (g)	Vazão (g/min)	Massa de CO ₂ (g)	Massa de oleoresina (g)
	±0,03	±0,05	±0,0001	±0,01	±0,05	±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,55	53	0,1148	4,00	48	0,1050
30	3,25	102	0,2572	3,10	94	0,2343
45	3,20	150	0,4391	3,41	143	0,4085
60	3,76	206	0,7059	3,00	192	0,6517
75	3,16	254	1,0411	2,98	238	0,8174
90	2,85	296	1,1834	2,61	288	0,9075
105	2,65	336	1,3030	3,01	337	0,9864
120	2,90	379	1,3685	3,90	383	1,0453
135	3,06	434	1,4182	3,06	436	1,0882
150	3,08	480	1,4656	2,97	490	1,1226
165	2,98	524	1,4863	3,14	538	1,1376
180	3,05	569	1,4986	2,93	566	1,1624
195	3,00	615	1,5086	2,80	616	1,1804
210	3,01	663	1,5095	3,00	668	1,1901

Tabela 4.B11: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 250 bar

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,03	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,67	52,01	0,1059	3,18	47,00	0,0817
30	3,50	102,00	0,2369	3,19	97,00	0,1712
45	3,00	150,10	0,3683	3,19	139,00	0,3298
60	3,04	205,00	0,5447	3,60	239,00	0,5354
75	3,10	257,00	0,7371	3,41	292,00	0,6973
90	2,89	304,00	0,8435	3,05	344,00	0,8094
105	2,75	349,25	0,9361	3,00	394,00	0,8925
120	3,00	400,30	1,0015	2,95	443,00	0,9686
135	3,00	452,02	1,0561	3,00	493,00	1,0215
150	3,05	505,05	1,0988	3,00	543,00	1,0615
165	3,10	550,50	1,1384	2,85	590,00	1,0895
180	3,55	610,00	1,1454	2,99	640,00	1,0985
195	3,10	660,10	1,1494	3,13	688,00	1,1061
210	3,10	710,00	1,1514	3,07	739,00	1,1101

**Tabela 4.B12: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 250 bar
(replicata)**

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min) ±0,09	Massa de CO ₂ (g) ±0,5	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,06	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,50	53,00	0,1448	3,14	48,00	0,1150
30	3,20	102,00	0,3112	3,36	94,00	0,2393
45	3,00	150,00	0,5099	3,28	143,00	0,4578
60	3,06	206,00	0,7098	3,38	192,00	0,6595
75	3,06	254,00	0,9687	3,40	238,00	0,8644
90	3,15	296,00	1,1557	3,49	288,00	1,1508
105	3,00	336,00	1,4213	3,34	337,00	1,3561
120	2,99	379,00	1,6267	2,90	383,0	1,5643
135	2,97	434,00	1,8551	3,25	436,00	1,7569
150	3,10	480,00	2,1332	3,30	490,00	1,9445
165	3,04	524,00	2,1950	3,00	538,00	2,1031
180	3,00	569,00	2,2500	3,35	566,00	2,1431
195	3,41	615,00	2,3040	3,18	616,00	2,1529
210	3,35	663,00	2,3223	2,98	668,00	2,1607

**Tabela 4.B13: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 250 bar
(replicata)**

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,02	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	2,87	42,00	0,0910	2,98	47,00	0,0817
30	3,60	102,00	0,1979	2,90	97,00	0,1787
45	3,41	150,00	0,3462	2,96	139,00	0,3090
60	3,47	205,00	0,4909	3,50	239,00	0,4202
75	3,28	257,00	0,6480	3,30	292,00	0,5004
90	3,46	304,00	0,8115	3,60	344,00	0,6778
105	3,44	349,00	0,9776	3,61	394,00	0,7962
120	3,43	400,00	1,1378	2,65	443,00	0,9705
135	3,56	452,00	1,3039	3,60	493,00	1,1290
150	3,27	505,00	1,4496	3,68	543,00	1,2600
165	3,43	550,00	1,5980	3,18	590,00	1,3869
180	3,35	610,00	1,7234	3,20	640,00	1,4854
195	3,08	660,00	1,8328	3,19	688,00	1,5514
210	3,67	710,00	1,9042	3,13	739,00	1,6042
225	3,72	760,00	1,9465	3,30	785,25	1,6265
240	3,56	810,50	1,9532	3,22	831,05	1,7104

Tabela 4.B14: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 250 bar
(triplicata)

Tempo (min)	40°C			30°C		
	Vazão (g/min) ±0,02	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,01	Vazão (g/min) ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,54	53,10	0,1510	3,33	50,00	0,1150
30	3,23	102,00	0,3300	3,46	104,00	0,2393
45	3,20	150,00	0,5203	2,63	158,00	0,3878
60	3,73	206,00	0,7058	3,14	210,00	0,5495
75	3,20	254,00	0,8969	3,36	260,00	0,7069
90	3,29	296,00	1,1003	3,44	314,00	0,9044
105	3,73	336,00	1,3033	3,15	364,00	1,0608
120	3,61	379,00	1,4918	3,35	414,00	1,2461
135	3,20	434,00	1,6738	3,23	461,00	1,5343
150	2,91	480,00	1,8594	3,22	509,00	1,7464
165	2,71	524,00	2,0157	3,20	557,00	1,8445
180	2,56	569,00	2,1243	3,34	607,00	2,0031
195	2,45	615,00	2,2113	3,52	659,00	2,0531
210	2,39	663,00	2,2783	3,55	713,00	2,0712
225	2,44	718,00	2,2904	3,34	763,00	2,0931
240	2,44	770,00	2,3012	3,44	814,00	2,1062

**Tabela 4.B15: Resultados para Experimentos Cinéticos a Pressão de 250 bar
(triplicata)**

Tempo (min)	20°C			16°C		
	Vazão (g/min) ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,01	Vazão (g/min) ±0,08	T = 16°C Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0
15	3,65	54,00	0,0910	3,78	56,00	0,0817
30	3,80	116,00	0,1979	3,25	114,00	0,1729
45	3,78	169,00	0,3462	3,32	165,00	0,2927
60	3,37	219,00	0,4909	3,80	222,00	0,4081
75	3,31	268,00	0,6280	3,80	279,00	0,5254
90	3,36	318,25	0,7715	3,68	336,00	0,6548
105	3,41	370,00	0,9576	3,65	389,00	0,7873
120	3,80	417,40	1,0878	3,63	443,00	0,9459
135	3,29	466,95	1,2539	3,73	498,00	1,0959
150	3,36	506,20	1,3996	3,95	559,00	1,2474
165	3,26	554,80	1,5480	3,35	609,00	1,3869
180	3,36	604,00	1,6634	3,32	668,00	1,5069
195	3,29	662,00	1,7628	3,35	718,00	1,5792
210	3,29	708,00	1,8342	3,67	773,00	1,6000
225	3,50	760,00	1,8765	3,40	824,00	1,6280
240	3,24	801,75	1,8831	3,67	879,00	1,6308

APÊNDICE 4.C

Experimentos para Medida de Solubilidade

4.C1 Representação Gráfica para Obtenção da Solubilidade

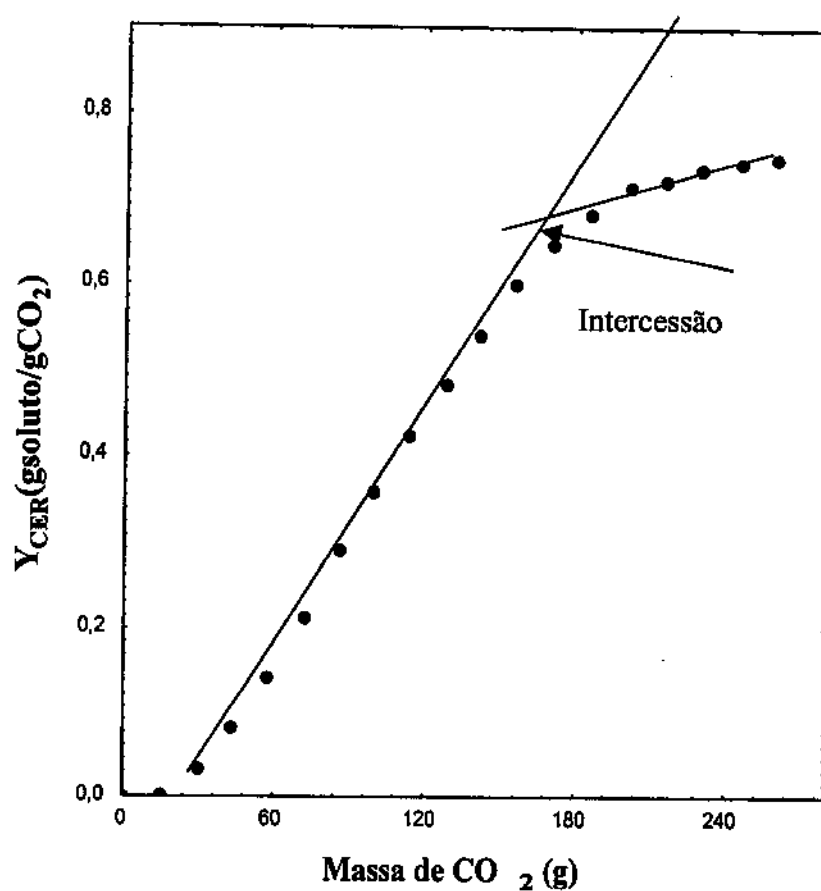


Figura 4.C1: Curva de extração com regressão para o período CER

Tabela 4.C1: Medidas de solubilidade operacional a pressão de 150 bar

Tempo (min)	40°C			30°C			vazão g/min ±0,09	20°C	
	vazão g/min ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001		Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0,94	14,15	0,0030	0,99	14,95	0,0022	0,95	14,25	0,001
30	1,02	29,50	0,0288	0,94	28,05	0,0259	0,93	28,20	0,0025
45	1,00	43,55	0,0626	0,93	41,00	0,0553	0,93	42,15	0,0233
60	1,02	58,80	0,1038	1,03	57,95	0,0855	1,06	58,10	0,0545
75	1,03	72,05	0,1647	1,05	73,75	0,1339	0,94	72,20	0,0903
90	0,98	86,30	0,2314	0,99	87,70	0,1841	0,93	86,15	0,1324
105	0,95	100,45	0,3117	0,99	101,65	0,2352	0,92	100,00	0,1882
120	0,94	114,40	0,4051	0,94	115,75	0,2995	0,95	114,20	0,2570
135	0,93	128,70	0,5010	0,99	129,70	0,3892	0,94	128,30	0,3309
150	0,95	142,95	0,6053	0,98	143,05	0,4805	0,93	142,25	0,4055
165	0,93	156,15	0,7054	0,98	157,85	0,5677	0,94	156,35	0,4776
180	0,92	170,80	0,7910	0,91	171,45	0,6529	0,94	170,45	0,5438
195	0,98	184,67	0,8611	0,96	185,35	0,7240	0,94	184,55	0,6067
210	0,93	198,62	0,9133	0,95	199,55	0,7842	0,91	198,20	0,6606
225	0,95	212,57	0,9637	0,99	213,50	0,8377	0,98	212,85	0,7108
240	0,93	226,22	1,0149	0,92	227,22	0,8869	0,90	226,20	0,7530
255	0,95	240,45	1,0654	0,93	241,52	0,9223	0,94	240,32	0,7928
270	0,94	254,60	1,1057	0,95	255,77	0,9426	0,96	254,72	0,8186
285	0,99	268,00	1,1414	0,98	269,00	0,9519	0,94	268,08	0,8380
300	0,99	282,05	1,1615	1,03	282,75	0,9552	1,02	281,98	0,8514
315	0,90	298,35	1,17126				0,97	296,53	0,8623
330	1,00	311,95	1,17473				0,93	310,48	0,8710

Tabela 4.C2: Medidas de solubilidade operacional a pressão de 150 bar.

Tempo (min)	40°C			30°C			20°C		
	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min ±0,08	Massa de oleoresin a (g) ±0,0001	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	vazão g/min ±0,05
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	14,00	0,0020	1,00	13,95	0,0020	0,99	14,95	0,0012	0,96
30	28,22	0,0195	0,96	28,15	0,0200	0,94	27,90	0,0050	1,03
45	42,74	0,0426	0,95	42,00	0,0408	0,93	42,15	0,0320	1,10
60	56,80	0,0803	0,95	56,90	0,0813	1,03	56,00	0,0724	0,95
75	70,05	0,1500	0,89	70,75	0,1127	1,05	70,00	0,0100	0,99
90	84,30	0,2012	1,02	84,03	0,1743	0,99	84,15	0,1245	1,03
105	98,45	0,3017	1,10	98,15	0,2500	0,99	98,00	0,1790	0,93
120	112,40	0,4111	1,06	113,25	0,3012	0,94	113,90	0,2389	0,94
135	126,70	0,5022	0,97	126,50	0,3930	0,99	127,00	0,2905	0,94
150	140,05	0,6203	0,90	141,00	0,5003	0,98	141,25	0,3900	0,94
165	154,00	0,7300	0,96	155,05	0,6073	0,98	155,35	0,4865	0,91
180	168,10	0,8005	0,93	169,45	0,7000	0,91	169,45	0,5752	0,98
195	182,15	0,8992	0,94	183,15	0,7955	0,96	184,05	0,6600	0,90
210	196,20	0,9800	0,90	197,00	0,8590	0,95	198,00	0,7490	0,94
225	210,50	1,0534	0,99	210,95	0,8843	0,99	212,15	0,7960	0,96
240	223,95	1,0876	1,10	224,00	0,9146	0,92	226,00	0,8453	0,98
255	235,26	1,1054	1,03	238,20	0,9209	0,93	240,20	0,8709	0,99
270	249,10	1,1200	0,91	252,05	0,9300	0,95	254,35	0,8807	1,03
285	263,00	1,1290	0,96	266,00	0,9379	0,98	268,00	0,8914	1,00
300	277,05	1,1326	0,93						

Tabela 4.C3: Medidas de solubilidade operacional a pressão de 200 bar

Tempo (min)	40°C				30°C			20°C	
	vazão g/min ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min ±0,05	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0,98	14,7	0,0030	0,98	14,75	0,0022	0,99	14,95	0,0018
30	0,98	26,55	0,0336	0,90	28,25	0,0296	0,92	28,75	0,0242
45	0,92	40,35	0,0738	1,04	43,90	0,0620	0,94	42,85	0,0473
60	0,97	55,15	0,1335	0,95	58,15	0,1083	1,00	57,95	0,0834
75	0,94	70,16	0,1966	0,94	72,35	0,1647	0,90	71,45	0,1299
90	0,88	83,95	0,2753	0,99	101,30	0,2335	0,94	85,50	0,1864
105	0,96	98,00	0,3724	0,94	115,40	0,2956	0,93	99,45	0,2411
120	0,95	112,95	0,4731	0,95	131,65	0,3723	0,97	113,95	0,3072
135	0,90	126,57	0,5785	1,06	146,60	0,4608	1,01	129,09	0,3770
150	1,05	141,00	0,6792	0,98	160,25	0,5500	0,99	143,85	0,4569
165	0,98	155,80	0,7762	0,96	175,90	0,6183	0,95	158,15	0,5278
180	1,00	170,55	0,8658	0,98	189,25	0,6838	0,97	172,70	0,5877
195	1,01	185,55	0,9556	0,97	203,60	0,7422	1,01	188,50	0,6431
210	0,95	200,75	1,0253	1,02	218,80	0,7936	0,94	202,55	0,6980
225	0,97	214,95	1,0932	0,97	233,35	0,8434	1,04	218,15	0,7524
240	1,02	229,50	1,1524	1,05	248,60	0,8897	0,99	233,04	0,8015
255	0,94	244,75	1,1994	1,00	261,65	0,9309	1,02	248,41	0,8418
270	0,94	258,80	1,2356	0,98	275,35	0,9676	0,95	262,66	0,8735
285	0,99	271,85	1,2669	0,93	288,00	0,9981	0,90	276,06	0,9024
300	1,07	285,05	1,2816	0,99	302,03	1,0274	1,03	290,15	0,9269
315	1,00	299,98	1,29147	0,96	315,68	1,0476	1,05	304,75	0,9372
330	1,03	313,00	1,29887	1,03	329,57	1,0591	1,00	318,95	0,9459
345				1,06	343,50	1,0690	0,98	331,60	0,9512
360				0,97	357,07	1,0764			

Tabela 4.C4: Medidas de solubilidade operacional a pressão de 200 bar

Tempo (min)	40°C				30°C			20°C	
	vazão	Massa	Massa de	vazão	Massa	Massa de	vazão	Massa	Massa de
	g/min ±0,01	de CO ₂ (g) ±0,05	oleoresina (g) ±0,0001		de CO ₂ (g) ±0,05	oleoresina (g) ±0,0001		de CO ₂ (g) ±0,05	oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	1,08	13,95	0,0020	0,90	14,65	0,0010	1,00	14,50	0,0010
30	1,10	26,45	0,0309	1,05	28,50	0,0205	1,09	28,75	0,0207
45	0,96	40,55	0,0689	0,98	42,15	0,0590	0,96	43,45	0,0409
60	0,93	54,15	0,1007	1,00	55,90	0,0797	0,98	58,10	0,0750
75	0,95	68,16	0,1666	1,01	68,95	0,1298	1,00	71,95	0,1300
90	0,98	82,95	0,2653	0,95	82,50	0,2078	0,97	85,30	0,1798
105	0,98	98,15	0,3824	0,97	96,45	0,2800	0,96	99,40	0,2500
120	1,03	112,05	0,4931	1,02	110,05	0,3698	1,00	113,65	0,3200
135	0,89	126,70	0,5948	0,94	124,09	0,4706	0,97	127,60	0,3865
150	0,98	141,10	0,6800	1,00	138,45	0,5500	1,01	141,25	0,4397
165	0,99	156,00	0,7962	0,98	152,15	0,6618	0,95	155,10	0,4875
180	1,02	174,55	0,8908	0,98	166,70	0,7405	0,97	168,25	0,5300
195	0,92	184,55	0,9756	0,98	179,50	0,8088	1,00	182,60	0,5899
210	0,98	198,50	1,0453	0,92	193,55	0,8614	1,02	196,80	0,6395
225	0,92	212,15	1,1032	0,97	207,15	0,9100	0,96	210,35	0,7428
240	0,97	226,90	1,1588	0,95	221,89	0,9554	0,96	224,60	0,7863
255	1,04	240,85	1,2000	0,89	235,41	0,9998	0,99	238,65	0,8280
270	0,95	254,80	1,2356	0,96	250,60	1,0403	0,97	251,95	0,8507
285	0,90	268,85	1,2532	0,98	263,55	1,0563	0,95	266,10	0,8786
300	0,95	282,05	1,2757	0,97	277,15	1,0698	0,99	280,03	0,8900
315	0,90	296,65	1,2845	1,05	291,75	1,0736	1,00	294,68	0,9109
330	1,05	310,20	1,2907						

Tabela 4.C5: Medidas de solubilidade operacional a pressão de 250 bar

Tempo (min)	40°C				30°C			20°C	
	vazão g/min ±0,07	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	vazão g/min ±0,01	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0,97	0	0	0	0
15	0,90	14,15	0,0404	14,95	0,93	0,0196	0,99	14,25	0,0022
30	0,98	29,50	0,0834	28,05	0,95	0,0514	1,10	28,2	0,0134
45	0,96	43,55	0,1420	41,00	1,00	0,0924	0,98	42,15	0,0479
60	0,95	58,80	0,2116	57,95	1,02	0,1494	0,97	58,1	0,0964
75	1,02	72,05	0,2927	73,75	1,00	0,2068	0,98	72,2	0,1517
90	0,93	86,30	0,4015	87,7	0,98	0,2842	0,98	86,15	0,2138
105	0,95	100,45	0,5107	101,65	0,95	0,3721	1,00	100,00	0,2875
120	1,05	114,40	0,6385	115,75	1,02	0,4616	0,90	114,2	0,3728
135	1,10	128,70	0,7633	129,7	0,93	0,5690	0,96	128,3	0,4642
150	0,99	142,95	0,8782	143,05	0,95	0,6649	0,94	142,25	0,5609
165	1,02	156,15	0,9705	157,85	1,05	0,7484	1,00	156,35	0,6461
180	1,05	170,80	1,0599	171,45	1,10	0,8309	1,09	170,45	0,7090
195	0,99	184,67	1,1397	185,35	0,99	0,9055	0,99	184,55	0,7761
210	0,97	198,62	1,2119	199,55	1,02	0,9762	0,95	198,2	0,8373
225	0,98	212,57	1,2777	213,5	1,05	1,0367	0,95	212,85	0,8877
240	0,97	226,22	1,3429	227,22	0,99	1,0878	0,97	226,2	0,9382
255	0,93	240,45	1,3994	241,52	0,97	1,1324	0,98	240,32	0,9884
270	0,95	254,60	1,4517	255,77	0,98	1,1558	0,99	254,72	1,035
285	1,00	268,17	1,4852	269,00	0,97	1,1782	1,00	268,19	1,0692
300	1,02	281,35	1,4956	283,53	0,93	1,188	1,03	282,00	1,0794
315	1,07	294,50	1,5052				0,97	296,55	1,0867
330	1,00	308,04	1,5086						

Tabela 4.C6: Medidas de solubilidade operacional a pressão de 250 bar

Tempo (min)	40°C				30°C			20°C	
	vazão g/min ±0,01	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001	vazão g/min	Massa de CO ₂ (g) ±0,05	Massa de oleoresina (g) ±0,0001
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	1,13	13,95	0,0504	1,07	14,00	0,0106	1,07	14,25	0,0013
30	1,06	27,90	0,0734	1,09	28,19	0,0414	1,09	28,2	0,0150
45	0,97	40,00	0,152	1,04	42,00	0,0824	0,99	42,15	0,0373
60	0,93	54,09	0,2100	1,08	57,15	0,1504	0,98	58,1	0,0640
75	0,95	68,05	0,3020	1,00	74,00	0,2120	1,07	72,2	0,1407
90	1,00	82,30	0,4116	1,06	88,07	0,2754	0,99	86,15	0,2218
105	1,02	95,95	0,5000	1,03	102,65	0,3820	0,95	100	0,2885
120	1,07	109,40	0,6303	1,02	115,00	0,4810	0,93	114,2	0,3790
135	1,00	123,70	0,7655	0,98	129,70	0,5800	1,00,	128,3	0,4802
150	0,96	137,80	0,8820	0,99	143,05	0,6789	0,98	142,25	0,5819
165	0,95	151,15	0,9905	1,00	157,05	0,7788	1,00	156,35	0,6510
180	1,02	165,06	1,0376	1,07	170,99	0,8500	1,04	170,45	0,7290
195	0,93	174,67	1,1188	0,98	184,35	0,9345	0,97	184,55	0,7900
210	0,95	188,20	1,2220	0,98	198,95	0,9862	0,96	198,2	0,8287
225	1,05	204,54	1,2543	0,98	214,5	1,0167	0,99	212,85	0,8700
240	1,10	218,00	1,3320	0,97	228,02	1,0578	0,96	226,2	0,9108
255	0,99	232,65	1,3589	1,00	241,52	1,0904	0,95	240,32	0,9640
270	1,02	244,60	1,4379	0,99	255,77	1,1310	0,96	254,72	1,0050
285	1,05	262,17	1,4550	0,95	269,00	1,1582	0,90	268,19	1,0498
300	0,99	276,85	1,4665	1,06	283,53	1,1660	0,91	282,00	1,0504
315		290,50	1,4790	1,00			0,99	296,55	1,0607
330									

APÊNDICE 4.D

Correlação para Sherwood

Tabela 4.D1: Propriedades do solvente puro e da mistura

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	ρ solvente (kg/m ³)	ρ mistura (kg/m ³)	μ (kg/m.s) 10 ⁵	$D_{AB} \times 10^6$ (m ² /s)
20	150	910	922	2,52	3,18
30	150	830	859	2,29	3,61
40	150	748	787	2,13	3,93
20	200	940	948	3,45	2,29
30	200	890	911	3,13	2,32
40	200	850	877	3,00	2,82
20	250	960	969	4,42	1,51
30	250	920	933	4,01	1,66
40	250	880	897	3,74	1,83

Tabela 4.D2: Velocidade intersticial do solvente

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	vazão (gCO ₂ /min)	velocidade intersticial (m/s) x 10 ⁴	tempo de residência (min)
20	150	3,48±0,02	1,37	45,51
20	150	3,03±0,05	1,34	52,27
30	150	3,58±0,01	1,55	40,35
30	150	3,22±0,02	1,39	44,86
40	150	3,45±0,02	1,66	37,73
40	150	3,17±0,04	1,52	41,07
20	200	3,00±0,05	1,15	54,53
20	200	3,09±0,07	1,18	52,94
30	200	2,99±0,02	1,21	51,80
30	200	3,04±0,07	1,23	50,95
40	200	3,02±0,06	1,28	48,98
40	200	3,41±0,01	1,44	43,38
20	250	3,05±0,01	1,14	54,78
20	250	3,63±0,05	1,36	46,03
30	250	3,13±0,03	1,22	51,16
30	250	3,15±0,03	1,23	50,83
40	250	3,58±0,01	1,46	42,78
40	250	3,24±0,06	1,32	47,27

Tabela 4.D3: Densidade do solvente, densidade da mistura e número de Grashof e Reynolds

Temperatura $\pm 0,5$ °C	Pressão $\pm 0,5$ bar	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	$\rho_{mistura}$ (kg/m ³)	$\Delta\rho$ (kg/m ³)	Re	Grm x10 ⁻⁴	Grm/Re ² x10 ⁻³
20	150	910	897	12	5,07	11,30	7,05
20	150	910	897	12	4,96	11,30	7,37
30	150	830	933	29	5,75	7,83	14,60
30	150	830	933	29	5,16	7,83	18,10
40	150	748	969	39	5,93	4,65	19,20
40	150	748	969	39	5,47	4,65	22,60
20	200	940	877	8	4,19	2,68	3,80
20	200	940	877	8	5,02	2,68	2,64
30	200	890	911	13	3,52	2,01	16,20
30	200	890	911	13	3,58	2,01	15,70
40	200	850	948	17	3,68	6,65	19,80
40	200	850	948	17	4,18	6,65	15,40
20	250	960	787	9	2,54	67,70	7,24
20	250	960	787	9	3,02	67,70	5,09
30	250	920	859	21	2,89	48,30	9,37
30	250	920	859	21	2,87	48,30	9,53
40	250	880	922	27	3,52	18,10	9,09
40	250	880	922	27	3,18	18,10	11,10

Tabela 4.D4: Adimensionais Schmitd, e Sherwood experimental e calculado

Temperatura $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Pressão $\pm 0,5\text{ bar}$	$Sc \times 10^2$	$Sh_{exp} \times 10^2$	$Sh_{a1(calc)} \times 10^2$	$Sh_{a3(calc)} \times 10^2$
20	150	3,04	1,38	1,22	1,66
20	150	3,04	1,46	1,35	1,87
30	150	2,63	3,97	2,58	4,80
30	150	2,63	3,97	3,85	3,60
40	150	2,32	9,32	8,09	7,33
40	150	2,32	9,16	8,90	7,15
20	200	1,60	2,96	2,44	4,37
20	200	1,60	2,65	2,83	3,65
30	200	1,52	3,96	3,85	5,89
30	200	1,52	3,58	4,90	5,78
40	200	1,25	6,70	6,50	6,54
40	200	1,25	7,14	6,36	5,62
20	250	0,87	5,45	6,46	7,23
20	250	0,87	5,25	5,27	7,86
30	250	0,76	6,60	5,69	4,80
30	250	0,76	5,75	5,74	6,93
40	250	0,72	6,81	6,08	7,36
40	250	0,72	6,64	6,85	7,15

APÊNDICE 4.E

Propriedades da Oleoresina de Gengibre e Dióxido de Carbono

Tabela 4.E1: Propriedades críticas dos componentes da oleoresina de gengibre

Componentes	PM	Tb	Tc	Pc	Vc	ω^a
neral	152,54	484,94	675,97	25,25	462,50	0,527
geranial	152,54	484,94	675,97	25,25	462,50	0,527
ar-curcumeno	202,34	525,53	752,13	19,28	742,50	0,428
cariofileno	204,36	529,15	786,07	18,84	709,50	0,437
α -zingibereno	204,36	560,24	762,52	18,56	768,50	0,523
β -sesquifalendreno	204,36	559,79	769,26	18,37	753,50	0,508
zingerona	194,23	720,67	858,41	26,38	502,50	0,734
cis-6-shogaol	294,39	877,46	930,89	19,95	764,93	0,812
trans-6-shogaol	276,00	764,93	970,34	19,12	901,05	0,923
6-gingerol	294,39	892,25	1083,14	17,62	923,25	0,978
8-gingerol	322,00	810,69	1101,14	18,27	952,17	0,987
metil-8-gingerol	336,00	923,25	1107,00	18,58	856,45	0,997
10-gingerol	350,00	960,00	1116,00	18,02	961,50	1,080
ácido palmítico	270,00	720,67	894,00	13,11	1011,50	0,432
farnesenol	222,00	646,90	826,00	17,44	835,50	0,679

^a calculado pelo método de contribuição de grupo de Constantinou et al.[1995].

Tabela 4.E2: Propriedades da oleoresina para cada condição de operação

Temperatura ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$)	Pressão ($\pm 0,5$ bar)	PM (kg/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm^3/mol)	ρ (kg/m ³) oleoresina
16	150	228,41	640,31	831,68	18,74	758,80	754,11
20	150	226,69	635,12	823,55	18,39	779,25	737,46
30	150	224,69	637,16	825,28	18,35	789,10	718,54
40	150	228,44	641,12	837,44	18,18	783,09	712,24
16	200	223,63	628,00	811,10	18,69	770,53	730,55
20	200	221,07	638,97	819,23	18,68	761,17	729,58
30	200	220,43	637,19	817,17	18,81	766,08	729,57
40	200	227,35	658,67	829,91	18,46	781,69	727,17
16	250	227,33	660,10	841,15	18,18	792,36	732,00
20	250	226,60	657,55	821,45	18,25	782,68	732,19
30	250	227,01	653,00	839,18	18,25	783,63	728,63
40	250	231,19	658,13	843,31	18,14	788,87	728,18

Tabela 4.E3: Propriedades do CO₂

PM (kg/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	ω
44,01	194,50	304,2	73,80	0,225

Capítulo 5. Composição Química da Oleoresina

5.1. Introdução

A oleoresina de gengibre é composta por componentes voláteis, pertencentes a classe dos monoterpenos e sesquiterpenos e por gingeróis e shogaois. Os componentes voláteis são os maiores responsáveis pelo aroma da oleoresina e os gingeróis são responsáveis pela pungência ou sabor picante, do gengibre fresco. Os shogaois, são produtos derivados dos gingeróis obtidos por processamento térmico ou longos períodos de estocagem do gengibre e são também responsáveis pela característica pungente [BARTLEY & FOLEY, 1994].

As especiarias de um modo geral apresentam variações em sua composição química devido a alguns fatores. O gengibre, em particular, dependendo da região de origem, da hibridação natural e das variações agro-climática pode apresentar diferença na sua composição química o que provoca também variação no rendimento e no aroma da oleoresina [BARTLEY & FOLEY, 1994]. DATTA *et al.* [1962], citado por ARAÚJO [1993], verificaram através de análises cromatográficas, diferenças na composição das oleoresinas de algumas especiarias provenientes de diferentes origens geográficas.

Este capítulo apresentará a composição química do óleo essencial e oleoresina de gengibre originário do estado de São Paulo, colhido em setembro de 1996, congelado e seco a 30°C. Os extratos foram obtidos com dióxido de carbono líquido e supercrítico a pressões que variaram de 150 a 250 bar e temperatura entre 16 a 40°C.

5.2. Material e Métodos

5.2.1. Matéria Prima

O gengibre foi comprado no município de Juquiá (Vale do Ribeira -SP) da primeira safra de 1996, foi colhido e conduzido em caixas ao LASEFI (Laboratório de Separações Físicas) em setembro de 1996. O material foi limpo, colocado em sacos plástico de 10kg, fechados e armazenados em *freezer* (marca METALFRIO, modelo double action) a aproximadamente -5°C. O gengibre congelado foi triturado e seco a 30°C durante 60 minutos. O material seco foi embalado em sacos plástico de 2kg e armazenado em geladeira a 10°C. Conforme descrito no Capítulo 2, item 2.2.1.1

5.2.2. Extração do Óleo Volátil

A extração dos componentes voláteis da oleoresina de gengibre foi feito através de destilação por arraste a vapor. O óleo essencial foi coletado durante 120 minutos e o extrato obtido foi analisado por CG-EM. A extração da oleoresina com CO₂ supercrítico foi realizada conforme descrito no Capítulo 4 item 4.2.4, usando a Figura 4.1.

5.2.3. Análise Cromatográfica

A análise da composição química do extrato obtido nas diversas experiências de extração foi realizada no Centro de Genética, Biologia Molecular e Fitoquímica do Instituto Agronômico de Campinas, através de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (SHIMADZU, modelo QP-5000) usando coluna capilar DB-1 (30m x 0,25mm x 0,25µm), hélio como gás de arraste (1,7ml/min), temperaturas de injetor e detector: 240°C e 230°C e o seguinte programa de temperatura: 50°C (5min) -180°C, 5°C/min; 180 C - 280°C, 10°C/min; 280°C (6 min,). A identificação dos constituintes químicos foi efetuada através de análise comparativa dos espectros de massas das substâncias com o banco de dados do sistema CG-EM (Wiley 139. Lib); ii) dados da literatura [McLAFFERTY *et al.* 1989] e, iii) índice de retenção.

5.3. Resultados

5.3.1. Comparação dos Componentes Voláteis Obtidos por Destilação por Arraste a Vapor e CO₂ Supercrítico

A Tabela 5.1 apresenta a composição química da oleoresina obtida por destilação por arraste a vapor (E-dV) e da obtida com dióxido de carbono a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C. Os extratos obtidos com dióxido de carbono foram denominados de E1-CO₂ para os extratos capturados na coluna de captura. Comparando-se os três extratos, observa-se que os componentes da classe dos monoterpenos (MT) estão presentes somente em E1-CO₂ e E-dV, em maior proporção, com 16,71% para a amostra E1-CO₂. Para o extrato E-dV, os monoterpenos representam 14,41% do total, sendo o β -pineno a substância mais abundante, nos dois casos. Para a amostra E2-CO₂ os componentes desta classe estão quase que totalmente ausentes, exceto pela presença do β -pineno. Os hidrocarbonetos aromáticos (HA), estão presentes somente no extrato E1-CO₂ com 26,96%, sendo o meta-dietilbenzeno a substância presente em maior proporção. Os monoterpenos oxigenados (MTO) estão presentes em todas as amostras. Apresentam um perfil semelhante em termos de componentes tanto para E1-CO₂ quanto para E2-CO₂ e E-dV. Porém, as proporções são diferentes com 2,75% para E1-CO₂, 4,08% para E2-CO₂ e 11,80% para o E-dV. Para os sesquiterpenos os extratos E1-CO₂ e E-dV apresentam maiores proporções relativas, com 40,10% e 45,18% respectivamente. Os extratos E2-CO₂ apresentam menores proporções com 38,94%. O α -zingibereno é a substância mais abundante em todos os extratos.

No Apêndice 5.A encontram-se os cromatogramas da composição química dos extratos obtidos por destilação por arraste a vapor (E-dV), coluna de captura (E1-CO₂) e do extrato coletado no frasco (E2- CO₂). Para o tempo de retenção entre 5 e 15 minutos estão presentes a classe dos monoterpenos para os extratos E-dV e E1-CO₂. Para o tempo de retenção entre 15 e 25 minutos, encontram-se os componentes da classe dos sesquiterpenos, presentes nos três extratos. Para o tempo de retenção entre 30 e 50 minutos, encontram-se

os componentes que dão as características pungentes a oleoresina, gingeróis e shogaios, presentes nos extratos E1-CO₂ e E2-CO₂.

Tabela 5.1: Composição química do óleo essencial obtido por destilação por arraste a vapor e CO₂ supercrítico, a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C

Substâncias	Extratos		
	E-dV %	E1-CO ₂ %	E2-CO ₂ %
MT			
α-pineno	1,46	1,87	-
canfeno	3,96	5,00	-
β-mirceno	1,23	1,11	-
β-pineno	6,35	7,83	0,35
limoneno	1,16	0,90	-
α-terpinoleno	0,25	-	-
HA			
meta-dietilbenzeno	-	19,36	-
orto-dietilbenzeno	-	7,54	-
MTO			
neral	6,05	0,74	1,36
geranial	5,75	2,01	2,72
ST			
β-elemeno	1,15	-	-
β-farneseno	0,66	-	-
ar-curcumeno	9,43	5,89	6,33
cariofileno	1,52	0,85	0,81
α-zingibereno	14,12	17,27	17,4
α-farneseno	9,18	8,39	7,58
β-sesquifelandreno	9,12	7,70	6,82
STO			
elemol	1,58	-	-
trans-nerolidol	1,85	-	-
β-eudesmol	1,32	-	-
CP¹	-	8,37	34,55
Outros			
2-undecanona	2,02	-	-
não identificado	21,86	5,17	18,35

¹ CP: componentes pungentes

A alta proporção dos monoterpenos e sesquiterpenos nos extratos obtidos com CO₂ supercrítico indica a não degradação térmica destes componentes durante o processo de extração do óleo essencial. Por outro lado, a presença do α -curcumeno em todas as amostras, sugere a decomposição oxidativa do α -zingibereno, pois segundo BARTLEY & FOLEY [1994], a alta proporção deste componente pode ser resultante da decomposição oxidativa do zingibereno. A composição química da fração de voláteis para a oleoresina obtido com dióxido de carbono é semelhante a literatura [BARTLEY & FOLEY, 1994; YONEI *et al.*, 1995]. A presença dos componentes da classe dos monoterpenos e sesquiterpenos em proporções elevadas, indica a habilidade deste solvente para extrair os componentes voláteis da oleoresina de gengibre.

5.3.2. Influência das Variáveis de Processo na Composição química da Oleoresina

5.3.2.1. Influência da Temperatura

A composição química da oleoresina de gengibre obtido com CO₂ supercrítico a diferentes temperaturas e pressão de 200 bar, está apresentada na Tabela 5.2. Para os extratos E1-CO₂ tem-se o seguinte perfil: os componentes da classe dos monoterpenos (MT) diminuem com aumento da temperatura, passando de 21,01% a temperatura de 16°C para 16,71% a 40°C, exceto para a temperatura de 20°C (23,93%). O β -pineno é a substância majoritária, em todos os extratos E1-CO₂. Dentre os hidrocarbonetos aromáticos (HA) o meta-dietilbenzeno é a substância presente em maior proporção. Os monoterpenos oxigenados (MTO) estão presentes em maior proporção para a temperatura de 30°C (3,93%) e menor para 40°C (2,75%). Para a classe dos sesquiterpenos (ST) apresenta maior proporção (45,01%) foi observada a temperatura de 20°C, e a menor proporção (40,10%) a temperatura de 40°C. Para os extratos E2-CO₂, observa-se o seguinte perfil: os monoterpenos (MT) estão quase que totalmente ausentes, exceto pela presença do β -pineno. Os hidrocarbonetos aromáticos (HA) estão presentes somente nos extratos E1-CO₂. a proporção relativa dos sesquiterpenos (ST) decresce de 45,16% a temperatura de 16°C

para 38,94% a temperatura de 40°C. A zingerona, componente proveniente da degradação térmica do gingerol, esta presente em todas as amostras, apresentando uma maior proporção para os extratos E2-CO₂. Os gingeróis e shogaois que dão a características pungente à oleoresina, estão presentes em maior abundância nos extratos E2-CO₂, aumentando com aumento da temperatura, de 27,23% a 16°C para 41,81% a 40°C. E apresentam o seguinte perfil: o 6-gingerol é o componente majoritário em todas as temperaturas com maior proporção a 40°C (10,52%). Dos shogaois o *trans*-6-shogaol está presente em maior proporção a temperatura de 40°C (7,95%).

Tabela 5.2: Influência da temperatura na composição química da oleoresina a 200 bar

Substâncias	Extratos							
	E1-CO ₂	E2-CO ₂	E1-CO ₂	E2-CO ₂	E1-CO ₂	E2-CO ₂	E1-CO ₂	E2-CO ₂
	16°C		20°C		30°C		40°C	
MT	%	%	%	%	%	%	%	%
α-pineno	1,93	-	2,75	-	2,29	-	1,87	-
Canfeno	4,06	-	5,60	-	4,89	-	5,00	-
β-mirceno	1,49	-	1,91	-	1,22	-	1,11	-
β-pineno	9,57	0,63	10,07	0,50	8,17	0,41	7,83	0,35
limoneno	3,96	-	3,60	-	0,90	-	0,90	-
HA								
m-dietil-benzeno	15,69	-	14,19	-	15,56	-	15,36	-
o-dietil-benzeno	11,84	-	10,06	-	7,0	-	7,54	-
MTO								
neral	0,81	0,97	0,93	1,01	1,46	1,19	0,74	1,36
geranial	2,34	1,53	2,15	2,73	2,18	2,74	2,01	2,72
ST								
ar-curcumeno	7,01	8,61	9,23	7,72	8,64	8,07	5,89	6,33
cariofileno	-	0,15	0,42	0,52	0,70	0,76	0,85	0,81
α-zingibereno	17,68	15,98	16,86	16,73	16,06	17,31	17,27	17,40
farneseno	9,21	9,22	9,17	8,92	9,56	9,73	8,39	7,58
β-sesquifelandreno	8,37	10,20	9,33	8,20	8,16	9,47	7,70	6,82
CP								
zingerona	1,44	4,24	1,13	4,31	1,64	5,86	2,05	3,92
cis-6-shogaol	-	0,89	-	1,02	-	1,25	-	1,31
trans-6-shogaol	0,62	5,22	0,75	5,14	1,49	5,92	2,34	7,95
6-gingerol	1,01	9,61	1,01	8,64	1,72	10,26	3,67	10,52
8-gingerol	-	2,39	-	2,39	-	2,44	-	2,51
metil-8-gingerol	-	1,79	-	1,81	-	1,92	-	2,10
10-gingerol	-	1,25	-	3,80	-	4,08	-	4,61
metil-10-gingerol	-	-	-	0,94	-	1,60	-	1,84
MGS²	-	6,08	-	7,90	-	9,17	-	10,97
Outros								
farnesol	-	0,39	-	0,58	-	0,77	-	2,79
ácido palmítico	-	0,43	-	0,66		0,84	0,31	1,89
não identificados	2,41	20,42	0,84	16,48	8,36	6,21	9,17	6,19

² MGS: mistura de gengerois e shogaois

5.3.2.2. Influência da Pressão

A composição química da oleoresina de gengibre para as pressões de 150, 200 e 250 bar, a temperatura de 40°C encontra-se na Tabela 5.3. A classe dos monoterpenos apresenta proporção semelhantes para todas as pressões, apresentando o seguinte perfil: nos extratos E1-CO₂ os monoterpenos (MT) apresentam maior abundância (18,05%) para a pressão de 150 bar; 16,71% e 17,75% para as pressões de 200 e 250 bar, respectivamente, com o β -pineno sendo a substância majoritária. O meta dietil-benzeno, classe dos hidrocarbonetos aromáticos (HA), foi a substância mais abundante em todas as pressões. Os monoterpenos oxigenados (MTO), estão presentes em todos os extratos. Os sesquiterpenos, nos extratos E1-CO₂, variam de 40,10% para a pressão 200 bar até 35,02% para 250 bar. Nos extratos E2-CO₂, observa-se a ausência tanto dos monoterpenos, exceto pela presença do β -pineno, quanto dos hidrocarbonetos aromáticos. Os monoterpenos oxigenados (MTO), estão presentes em todos os extratos. Nos extratos E2-CO os sesquiterpenos (ST) estão presentes nas seguintes proporções: 41,45% a 150 bar; 39,94% e 38,46% a 200 e 250 bar, respectivamente. Para os componentes que dão as características pungentes a oleoresina, a proporção é semelhante, com 41,31% para a pressão de 150 bar; 41,28% e 42,26% a pressão de 200 e 250 bar, respectivamente. Para esta classe de compostos, o 6-gingerol é a substância majoritária em todas os extratos E2-CO₂. Dentre todas as classes de substâncias, o α -zingibereno é o mais abundante em todas as condições de pressão e temperatura.

Tabela 5.3: Influência da pressão na composição química da oleoresina a temperatura de 40°C

Substâncias	Extratos					
	E1-CO ₂ 150 bar	E2-CO ₂ 150 bar	E1-CO ₂ 200 bar	E2-CO ₂ 200 bar	E1-CO ₂ 250 bar	E2-CO ₂ 250 bar
MT	%	%	%	%	%	%
α-pineno	2,35	-	1,87	-	2,42	-
canfeno	6,12	-	5,00	-	5,33	-
β-mirceno	1,30	-	1,11	-	1,33	-
β-pineno	7,26	0,41	7,83	0,35	7,66	0,50
limoneno	1,02	-	0,90	-	1,01	-
HA						
m-dietil-benzeno	16,15	-	17,36	-	16,77	-
o-dietil-benzeno	6,38	-	7,54	-	7,87	-
MTO						
neral	0,87	1,18	0,74	1,36	1,32	1,06
geranial	1,34	1,29	2,01	1,82	2,17	1,44
ST						
ar-curcumeno	6,24	7,07	5,89	6,33	4,92	6,17
cariofileno	-	0,59	0,85	0,81	0,41	0,71
α-zingibereno	16,07	18,41	17,27	17,40	16,50	16,30
farneseno	8,16	7,17	8,39	7,58	6,84	7,93
β-sesquifelandreno	7,71	8,21	7,70	6,82	6,35	7,35
CP						
zingerona	1,15	2,08	2,05	3,92	2,44	2,84
cis-6-shogaol	-	1,44	-	1,31	-	1,40
trans-6-shogaol	1,75	7,60	2,34	7,95	3,58	7,68
6-gingerol	2,76	11,77	3,67	10,52	5,91	11,79
8-gingerol	-	2,83	-	2,51	-	2,51
metil-8-gingerol	-	2,38	-	2,10	-	2,20
10-gingerol	-	3,39	-	4,61	-	4,40
metil-10-gingerol	-	1,75	-	1,64	-	1,78
MGS²	-	10,17	-	10,64	-	11,90
Outros						
farnesol	-	2,17	-	2,79	-	0,93
ácido palmítico	-	3,33	0,31	1,89	-	3,95
2-undecanona	2,21	2,47	-	tr	-	tr
não identificados	12,31	4,29	10,07	7,65	7,18	6,10

5.3.2.3. Influência da Vazão do Solvente

A Tabela 5.4 apresenta a composição química da oleoresina de gengibre obtida a diferentes vazões a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C. Os perfis de composição química da oleoresina de gengibre são semelhantes para a classe dos monoterpenos (MT) para o extrato E1-CO₂: 15,15% (5,67 gCO₂/min); 15,89% (3,12 gCO₂/min) e 14,84% (1,05 gCO₂/min). Os sesquiterpenos (ST) estão presentes em maior proporção (39,72%) para a vazão de 1,05 gCO₂/min e menor para 5,67 gCO₂/min (26,67%). Os hidrocarbonetos aromáticos (HA) estão presentes em maior proporção para vazão mais baixa (23,90%) e para vazões maiores apresenta proporção aproximada (20,37% para 5,67% e 20,95 gCO₂/min para 3,12 gCO₂/min). Nota-se porém, que as substâncias mais voláteis, pertencentes a classe dos monoterpenos (MT) estão quase que totalmente ausentes dos extratos E2-CO₂, sendo arrastados pela escoamento do CO₂, quando este passa pelo frasco coletor. Isto ocorreu em todas os extratos coletados, independente das condições operacionais utilizadas. O mesmo comportamento foi observado por MONTEIRO *et al.* [1998]. Os autores não puderam afirmar se os componentes tinham sido totalmente esgotados ou arrastados pelo CO₂, pois a coluna com adsorvente foi mantida somente durante os 30 minutos iniciais de operação. Para comprovar se os componentes mais voláteis haviam sido perdidos ou esgotados, adaptou-se a coluna de captura, com porapak Q, durante a operação de extração. Verificou-se neste trabalho que os voláteis são arrastados pelo escoamento do solvente e não esgotados. Pode-se concluir então, que na etapa de pré tratamento [MONTEIRO *et al.* 1998] estas substâncias foram perdidas. Para os extratos E2-CO₂, a classe dos sesquiterpenos (ST) apresentam maior proporção para vazão mais baixa (39,27% para 1,05 gCO₂/min), apresentando comportamento semelhante ao observado para o extrato E1- CO₂. Para vazões maiores apresentam proporções próximas: 34,09% (3,12 gCO₂/min) e 35,92% (35,67 gCO₂/min).

Os componentes pungentes apresentam maior proporção (43,38%) para os extratos obtidos com vazão de 1,05 gCO₂/min e proporção semelhante (39,67 e 39,05%) para as vazões de 5,67 e 3,12 gCO₂/min, respectivamente para os extratos E2-CO₂.

Tabela 5.4: Influência da vazão do solvente na composição química da oleoresina a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C

Extratos						
Substâncias	E1-CO ₂ 5,67 g CO ₂ /min	E2-CO ₂	E1-CO ₂ 3,12 g CO ₂ /min	E2-CO ₂	E1-CO ₂ 1,05 g CO ₂ /min	E2-CO ₂
	%	%	%	%	%	%
MT						
canfeno	4,92	-	7,57	-	5,00	-
β-mirceno	2,05	-	1,79	-	1,11	-
β-pineno	7,05	0,48	7,03	0,59	7,83	0,35
limoneno	1,13	-	1,50	-	0,90	-
HA						
m-dietil-benzeno	14,07	-	12,42	-	16,36	-
o-dietil-benzeno	6,30	-	8,53	-	7,54	-
MTO						
neral	0,96	0,99	0,73	0,97	0,74	1,36
geranial	1,42	1,17	1,01	1,09	1,01	1,82
ST						
farneseno	-	0,31	-	0,33	-	0,33
ar-curcumeno	3,26	3,99	3,50	3,66	5,89	6,33
cariofileno	-	0,79	-	0,72	0,50	0,81
α-zingibereno	15,23	17,04	16,01	16,73	17,24	17,40
α-farneseno	4,29	7,12	4,24	6,41	8,39	7,58
β-sesquifelandreno	3,89	6,67	4,16	6,24	7,70	6,82
CP						
zingerona	-	4,35	-	4,27	2,05	3,92
cis-6-shogaol	-	1,28	-	1,42	-	1,31
trans-6-shogaol	2,18	5,09	2,02	5,50	2,34	5,95
6-gingerol	3,54	8,79	3,50	9,94	3,67	10,52
8-gingerol	-	3,86	-	3,95	-	4,37
metil-8-gingerol	-	2,49	-	2,46	-	2,50
10-gingerol	-	1,98	-	1,80	-	2,39
metil-10-gingerol	-	1,83	-	1,73	-	1,78
MGS	-	10,00	-	7,98	-	9,90
Outros						
farnesol	-	2,26	-	2,94	-	2,79
2-undecanona	-	0,55	-	0,53	-	-
ácido palmítico	-	0,97	-	0,98	0,31	0,89
não identificados	22,71	17,99	20,99	19,76	11,92	10,31

5.3.2.4. Influência do Tempo de Extração

O comportamento da composição química da oleoresina de gengibre com o tempo, está apresentado nas Tabela 5.5 e 5.6. Para o extrato E1-CO₂ (Tabela 5.5), a proporção dos monoterpenos (MT) mantém-se próxima no intervalo entre 15 e 135 minutos, decrescendo para o tempo de 150 minutos (15,81%). Para a classe dos sesquiterpenos (ST) ocorreu um aumento de 15 (28,80%) a 135 minutos (28,80%), decrescendo para 150 minutos (33,50%). Os componentes pungentes, gingeróis e shogaóis, apresentam-se em baixa proporções, quando comparados com os extratos E2-CO₂. Para os extratos E2-CO₂ (Tabela 5.6) a classe dos monoterpenos oxigenados (MTO) aumentam de 15 (2,19%) a 90 minutos (3,51%), decrescendo para 2,42% no tempo de 150 minutos, conforme observado na Figura 5.1. Os sesquiterpenos apresentam um comportamento irregular, variando de 33,31% para 15 minutos de extração até 38,54% para o tempo de 60 minutos, decrescendo para 33,33% no tempo de 150 minutos. Por outro lado, os componentes pungentes aumentam com o tempo de extração de 39,51% para o tempo de 15 minutos e 50,92% para o tempo de 150 minutos, conforme mostrado pela Figura 5.1. Este comportamento foi observado por YONEY *et al.* [1995].

Tabela 5.5: Comportamento da composição química da oleoresina com o tempo de extração no extrato E1-CO₂ a 200 bar e temperatura de 40°C

Substâncias	Tempo (min)									
	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
MT	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
α-pineno	2,48	2,39	2,49	2,50	2,64	2,60	2,50	2,37	2,30	2,25
canfeno	6,34	6,34	6,30	6,39	6,35	5,00	5,02	6,22	7,05	4,62
β-mirceno	1,49	1,48	1,40	1,41	1,40	1,42	1,41	1,31	1,29	1,11
β-pineno	7,83	7,80	7,80	7,53	7,53	8,77	8,81	9,60	9,60	6,82
limoneno	1,02	1,08	1,06	1,10	0,90	0,95	1,05	1,02	1,00	1,01
HA										
m-dietil benzeno	16,55	15,00	18,56	18,50	18,20	18,36	18,29	16,10	16,67	16,67
o-dietil benzeno	10,70	11,01	11,64	11,00	7,54	6,92	6,39	6,85	6,50	6,17
MTO										
neral	0,70	0,70	0,80	0,85	0,88	0,98	0,95	0,77	0,70	0,66
geranial	1,08	1,10	0,97	1,10	1,26	1,76	1,42	1,32	1,30	1,27
ST										
ar-curcumeno	5,47	5,50	5,89	5,60	5,15	5,03	4,98	4,90	4,80	4,10
α-zingibereno	12,10	15,50	15,97	15,22	17,27	17,20	17,63	17,60	17,10	17,93
α-farneseno	6,18	6,17	8,39	7,61	7,60	7,61	7,60	7,51	7,50	5,17
β-sesquifelandreno	5,05	5,17	6,36	7,10	7,70	7,18	7,10	7,07	6,98	6,30
CP										
zingiberona	1,23	1,26	2,07	2,10	2,05	2,10	2,60	2,69	2,62	2,12
trans-6-shogaol	1,58	1,60	2,71	2,74	2,84	3,13	3,10	2,83	2,80	2,85
6-gingerol	1,50	2,24	2,30	2,67	2,70	3,66	3,70	3,35	3,38	3,41
não identificados	18,70	15,66	5,29	6,58	7,99	7,33	7,45	8,49	8,41	17,54

Tabela 5.6: Comportamento da composição química da oleoresina com o tempo de extração no extrato E2-CO₂ a 200 bar e temperatura de 40°C

Substâncias	tempo (min)									
	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MTO										
neral	0,97	1,04	1,09	1,36	1,43	1,49	1,39	1,32	1,24	1,15
geranial	1,12	1,31	1,56	1,82	1,91	2,02	1,85	1,81	1,61	1,27
ST										
ar-curcumeno	5,03	6,00	6,73	6,32	6,33	5,90	5,60	5,43	5,28	5,37
α -zingibereno	14,18	14,34	14,79	15,88	16,42	16,40	17,63	16,18	17,04	17,12
α -farneseno	6,10	7,98	7,58	7,45	7,07	6,35	5,18	5,20	5,24	4,80
β -sesquifelandreno	8,00	8,04	8,11	8,89	7,56	7,35	7,18	6,92	6,82	5,98
zingerona	2,89	3,47	4,50	4,40	4,53	4,15	4,14	3,92	3,80	3,54
cis-6-shogaol	1,40	1,38	1,41	1,39	1,31	1,37	1,39	1,41	1,35	1,25
trans-6-shogaol	5,16	5,26	5,32	5,71	5,95	6,93	6,62	6,87	6,14	5,92
6-gingerol	9,12	9,19	9,23	9,25	10,00	11,50	11,60	12,81	12,87	13,01
8-gingerol	3,61	3,56	3,91	4,02	4,37	4,98	4,87	4,92	4,76	4,61
Metil-8-gingerol	2,95	3,69	3,66	3,68	3,69	3,63	3,60	3,61	3,64	3,60
10-gingerol	4,60	4,65	4,69	4,70	4,65	4,68	4,68	4,69	4,70	4,71
Metil-10-gingerol	0,85	0,85	1,72	1,73	1,70	1,72	1,79	1,78	1,79	1,75
MGS ²	8,93	9,67	10,35	10,60	10,61	10,58	10,63	10,66	10,65	10,68
não identificados	25,09	18,57	16,35	12,80	13,47	10,95	12,94	12,53	12,48	15,18

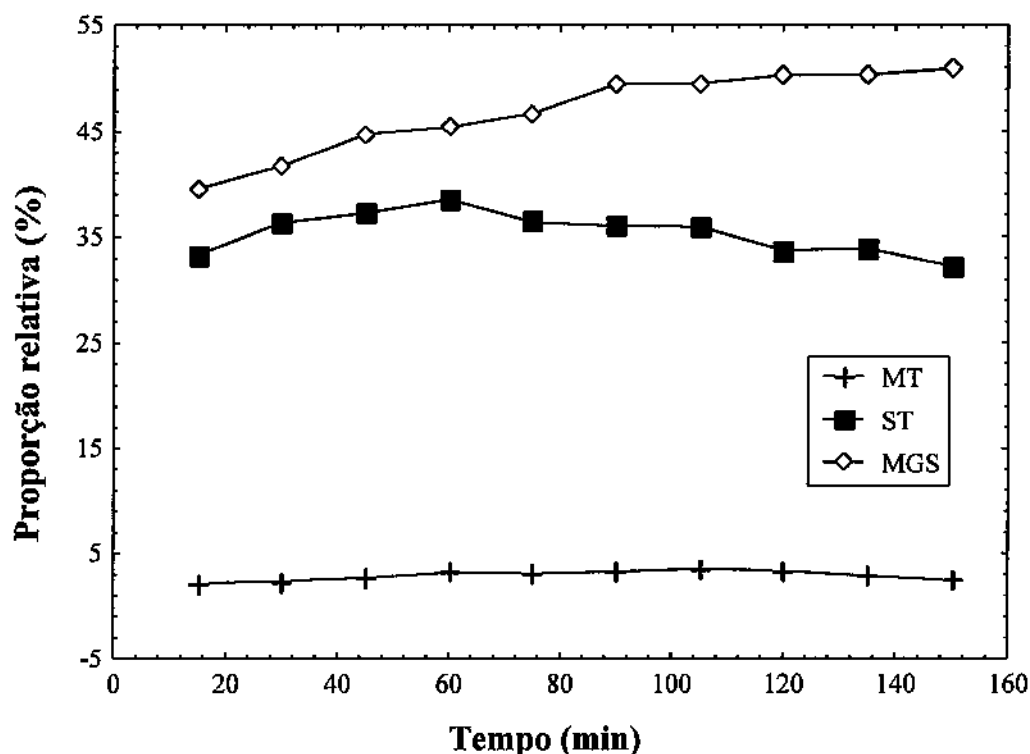


Figura 5.1: Comportamento da composição química da oleoresina com o tempo de extração

5.3.3. Características da Oleoresina

Segundo a literatura [BATLEY & FOLEY, 1994; MIYAZAWA & KAMEOKA, 1988 e CHEN & TO, 1986], a oleoresina de gengibre para ser considerada de boa qualidade tem que apresentar entre seus componentes voláteis o ar-curcumeno, α -zingibereno, α -farneseno e β -sesquifelandreno, pois eles também são responsáveis pelo aroma do gengibre quando “in natura”. Sendo assim, pode-se considerar que a oleoresina obtido neste trabalho com CO₂ subcrítico e supercrítico apresenta as características aromatizantes do gengibre fresco. Nota-se também a presença do 6-gingerol e *trans*-6-shogaol como componentes majoritários da oleoresina, considerados os mais significativos para as características pungentes do extrato. A presença zingerona e 2-undecanona sugere a degradação oxidativa durante o processo de análise da oleoresina, do gingerol. Segundo CHEN *et al.* [1988], o grupo β -hidroxicetona do gingerol pode sofrer decomposição retro-aldol no injetor do CG

se a temperatura for maior que 200°C, gerando aldeídos e zingerona. A Figura 5.2 representa o esquema da transformação do gingerol em seus análogos e outros componentes pungentes.

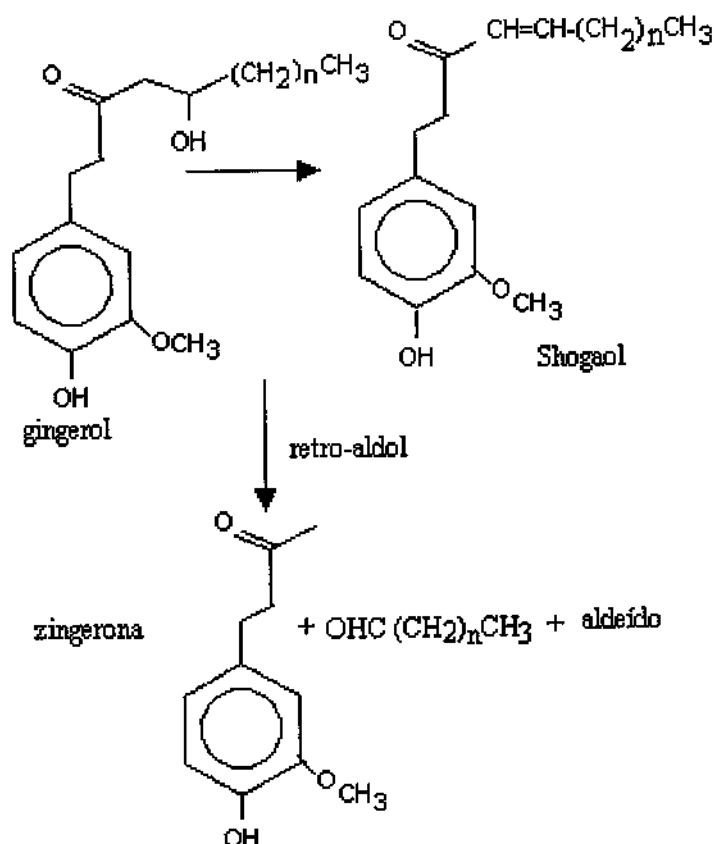


Figura 5.2: Relação entre os compostos pungentes do gengibre [CHEN, 1986]

5.4. Conclusões

O óleo volátil obtido por E-dV e dióxido de carbono (E1-CO₂) apresentou um perfil semelhante em termos de componentes, sendo o CO₂ considerado um solvente adequado para extração de componentes voláteis de sólido natural, como o gengibre.

A influência da temperatura na composição química da oleoresina de gengibre apresenta o seguinte perfil: E1-CO₂ a classe dos monoterpenos (MT) diminuiu com aumento da temperatura, exceto para temperatura de 30°C. A classe dos sesquiterpenos apresenta o mesmo comportamento nos extratos E1-CO₂ e E2-CO₂, diminuindo com aumento da temperatura. Por outro lado, os componentes pungentes, aumentam com aumento da temperatura e estão presentes em maior abundância nos extratos E2-CO₂.

Nas diferentes pressões de operação empregada, a composição química da oleoresina de gengibre, apresenta um perfil semelhante para a classe dos monoterpenos, nas diferentes. Os monoterpenos oxigenados estão presentes em todas as pressão. Os sesquiterpenos apresentaram variam com a pressão para os extratos E1-CO₂, apresentando a maior proporção a pressão de 150 bar. Para os extratos E2-CO₂ apresenta maior proporção a pressão de 150 bar e diminui a pressão de 200 e 250 bar, onde tem proporção semelhante. Os componentes pungentes apresentam perfil semelhante em todas as pressões.

A classe dos monoterpenos e hidrocarbonetos aromáticos estão ausente dos extratos coletados no frasco coletor (E2-CO₂). Os componentes desta classe de compostos foram arrastados pelo escoamento do CO₂ durante todo o tempo de extração, sendo aprisionados na coluna de captura.

A composição da oleoresina de gengibre diminuiu o teor de voláteis com aumento do tempo de extração a partir do 150 minutos e teve um aumento gradativo com o tempo de extração para os componentes mais pesados como a zingerona , gingeróis e shogaois.

O β -pineno é a substância mais abundantes da classe do monoterpenos, o meta-dietil benzeno para os hidrocarbonetos aromáticos em todas os extratos E1-CO₂. O sesquiterpeno, α -zingibereno, é o componente majoritário para os extratos E1-CO₂ e E2-CO₂ e E-dV. O 6-gingerol e o componente mais abundante dos componentes pungentes.

5.5. Referências Bibliográficas

1. ARAUJO, M. E. **Determinação de dados de equilíbrio de fases na extração de oleoresina de gengibre com etanol.** Campinas, 1993. P.45 Exame de Qualificação Geral para o Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
2. BARTLEY, J. P. & FOLEY, P. Supercritical fluid extraction of australian-grown ginger (*zingiber officinale*) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.66, n.3, p.365-371, 1994.
3. BARTLEY, J. P. A New method for the determination of pungent compoust in ginger (*zingiber officinale*) **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.68, p.215-222, 1995.
4. CHEN, CHU-CHIN; ROSEN, R. T. & HO, CHIN-TANG. Chromatographic analyses of gingerol compounds in ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquids carbon dioxide. **Journal of Chromatography**, v.360, p.163-173, 1986.
5. CHEN, CHU-CHIN; ROSEN, R. T. & HO, CHIN-TANG. Chromatographic analyses of isomeric shogaol compounds derived from isolated gingerol compounds of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Extracted by Liquids Carbon Dioxide. **Journal of Chromatography**, v.360, p.175-184, 1986.
6. CHEN, CHU-CHIN; KUO, MAY-CHIEN; WU, CHUNG-MAY & HO, CHI-TANG. Pungent compounds of ginger (*zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquid

carbon dioxide, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.34, n.3, p.477-480, 1986.

7. CHEN, CHU-CHIN & HO, CHIN-TANG. Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil (*zingiber officinale* Roscoe) extracted with liquid carbon dioxide, **Journal of the Science Agriculture**, v.36, n.2, p.322-328, 1988.
8. HE, XIAN-GUO; BERNART, M. W.; LIA, LI-ZHI & LIN, LONG-ze. High-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of pungent constituents of ginger. **Journal of Chromatography**, v. 796, p.327-334, 1998.
9. McLEFFERTY, F. W.; STAUFFER, D. The Wiley/NBS Registry of mass spectral data. John Wiley Sons, New York, 1989.
10. MIYAZAWA, M. ; KAMEOKA, H. Volatile flavor components of zingiberis rhizoma (*Zingiber officinale* Roscoe) **Agricultural Biological Chemistry**. v. 52, p. 29, 1988.
11. MONTEIRO, A. R. MEIRELES. M. A. A. & MARQUES, M. O. M. Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) essential oil and oleoresin extraction with pressurized CO₂: an evaluation of pretreatment and process variables in oil composition. **Anais do 5º Meeting of Supercritical Fluid**, v.2, p. 515-520, 1998.
12. YONEI, Y.; OHINATA, H.; YOSHIDA, R.; YUKIO, S. & YOKOYAMA, C. Extraction of ginger flavor with liquid or supercritical carbon dioxide, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.8, n.2, p.156-161, 1995.

APÊNDICE 5A

Cromatogramas da Composição Química da Oleoresina

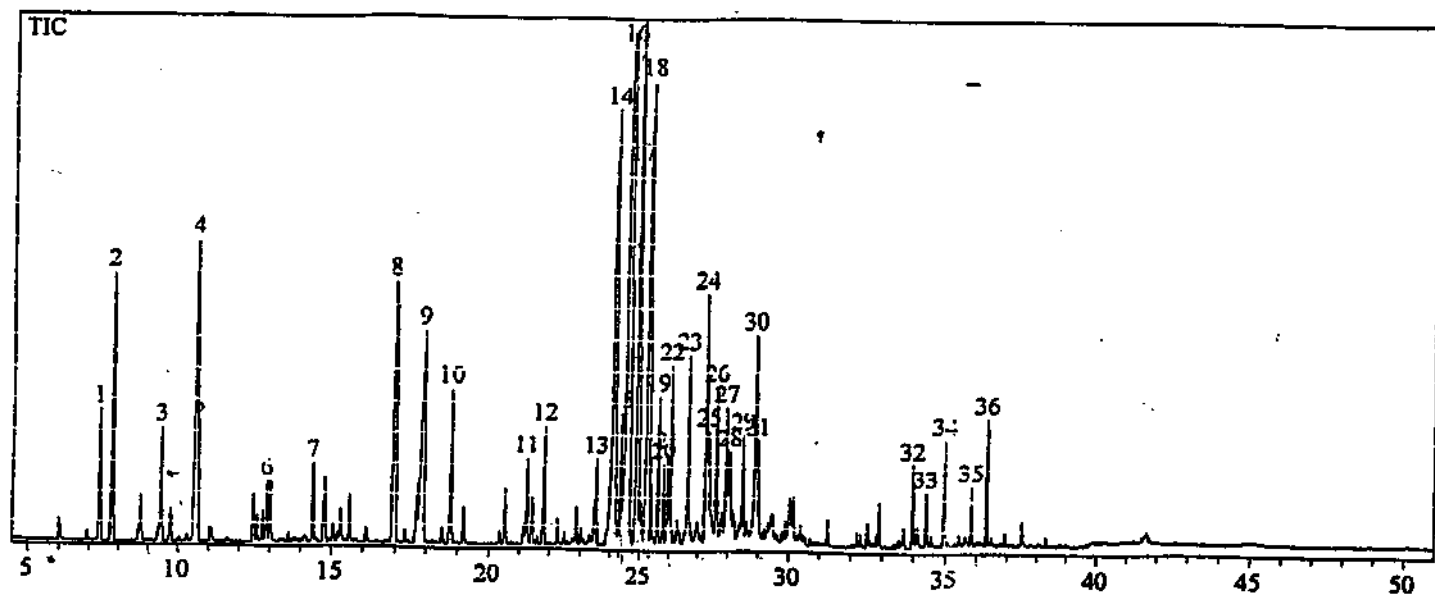


Figura 5.A1: Cromatograma do extrato obtido por destilação por arraste a vapor (Ed-V)

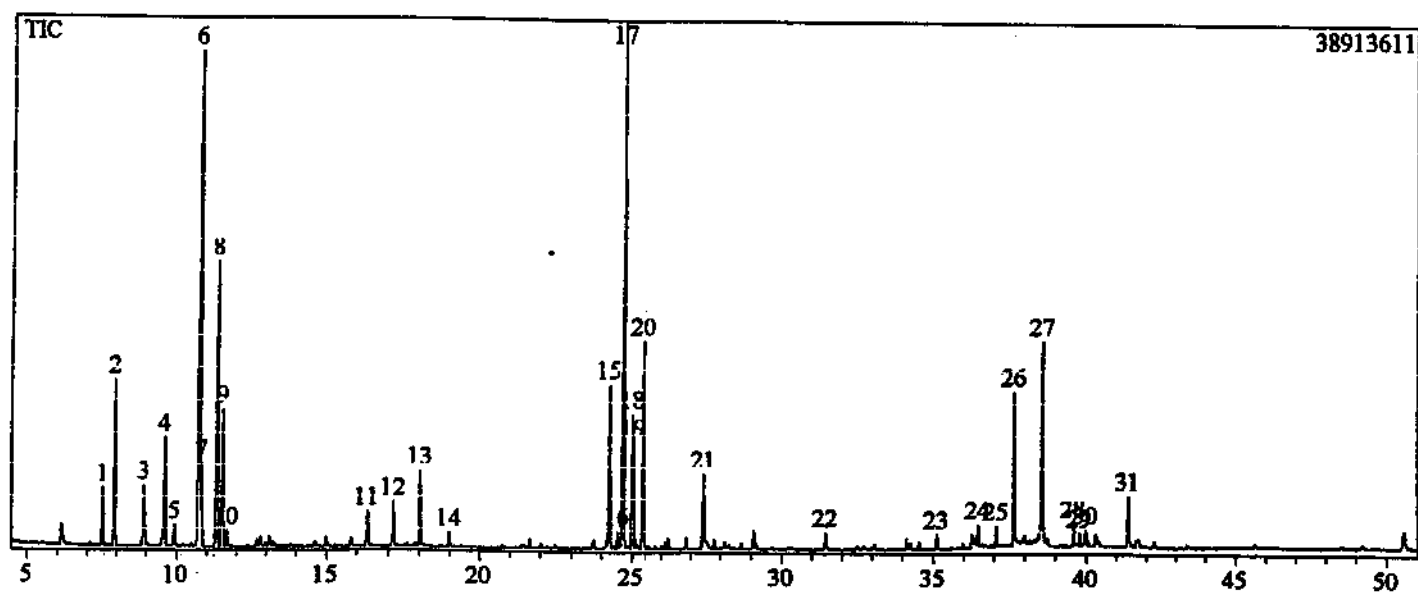
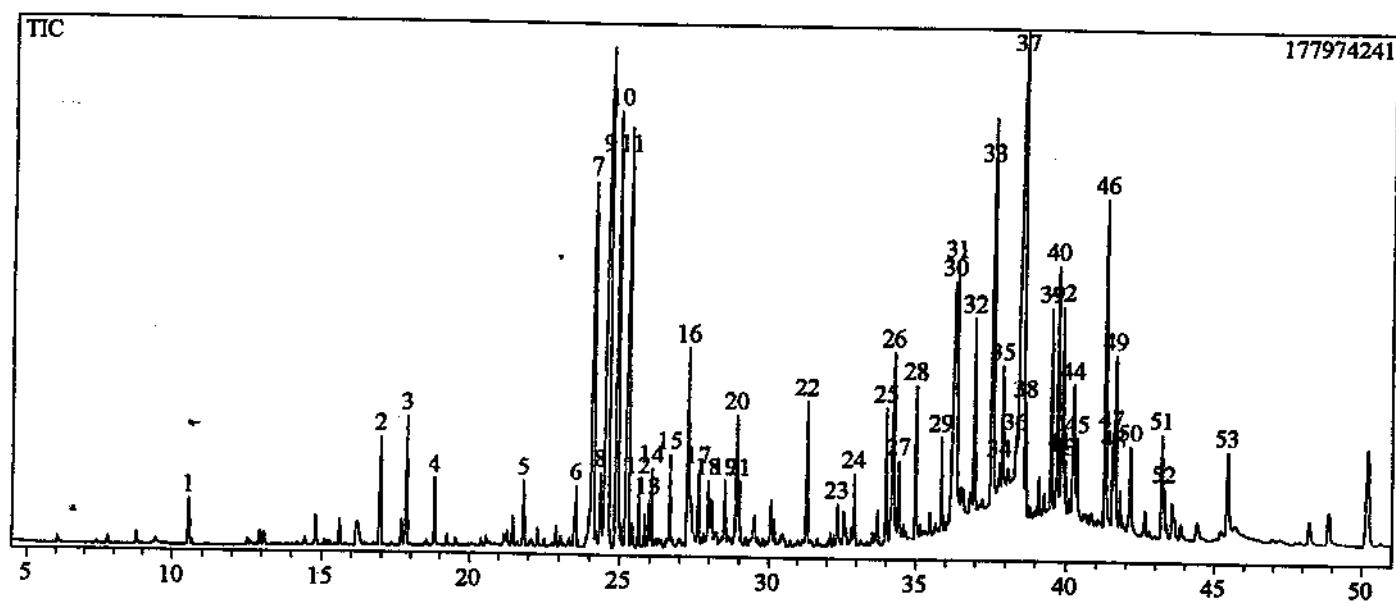


Figura 5.A2: Cromatograma do extrato obtido por CO₂ Supercrítico (E1-CO₂)



**Figura 5.A3: Cromatograma do extrato obtido por CO₂ Supercrítico
(E2-CO₂)**

APÊNDICE 5B

Tabelas de Composição Química da Oleoresina

Tabela 5.B1: Composição química da oleoresina de gengibre a pressão de 150 bar

Substâncias	Extrato							
	E1-CO ₂ E2-CO ₂		E1-CO ₂ E2-CO ₂		E1-CO ₂ E2-CO ₂		E1-CO ₂ E2-CO ₂	
	16°C		20°C		30°C		40°C	
MT	%	%	%	%	%	%	%	%
canfeno	2,07	-	2,29	-	3,12	-	2,35	-
1,6 octadieno	5,50	-	5,69	-	6,14	-	6,12	-
β-mirceno	1,32	-	1,26	-	1,30	-	1,30	-
β-pineno	8,01	0,35	8,29	0,31	7,44	0,39	7,26	0,41
limoneno	0,92	-	0,89	-	0,90	-	1,02	-
HA								
m-dietil-benzeno	18,91	-	15,02	-	16,59	-	16,15	-
o-dietil-benzeno	8,22	-	7,46	-	5,64	-	6,38	-
MTO								
neral	0,86	1,08	0,68	1,11	1,14	1,25	0,87	1,18
geranial	1,19	1,47	1,12	1,66	1,42	1,38	1,34	1,29
ST								
farneseno	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
ar-curcumeno	6,39	6,57	6,59	6,57	6,89	6,41	6,24	7,07
cariofileno	-	0,40	-	0,88	-	0,89	-	0,59
α-zingibereno	15,7	16,57	16,01	17,59	16,19	18,28	16,07	18,41
α-farneseno	7,57	11,26	7,92	8,23	6,88	7,53	8,16	7,17
β-sesquifelandreno	7,18	9,10	7,03	8,76	8,08	7,23	7,71	8,21
CP								
zingerona	-	2,61	-	2,91	1,10	2,89	1,15	2,08
cis-6-shogaol	-	1,26	-	1,32	-	1,35	-	1,44
trans-6-shogaol	1,05	4,26	1,07	4,67	1,13	5,05	1,75	7,60
6-gingerol	1,08	9,68	1,13	9,54	1,16	9,57	2,76	11,77
8-gingerol	-	0,84	-	0,98	-	1,87	-	2,83
metil-8-gingerol	-	-	-	0,56	-	1,48	-	2,38
10-gingerol	-	1,25	-	3,04	-	3,18	-	3,39
metil-10-gingerol	-	1,38	-	1,75	-	1,64	-	1,78
MGS	-	8,79	-	9,49	-	9,10	-	10,17
Outros								
farnesol	-	0,58	-	1,89	-	2,15	-	2,17
ácido palmítico	-	1,24	-	2,79	-	2,84	-	3,33
2-undecanona	2,05	2,55	1,80	2,77	2,56	2,63	2,21	2,47
não identificados	11,98	18,76	18,76	13,18	12,32	12,89	11,16	4,26

Tabela 5.B2: Composição química da oleoresina de gengibre a pressão de 200 bar

Substâncias	Extrato							
	E1-CO ₂	E2-CO ₂	E1-CO ₂	E2-CO ₂	E1-CO ₂	E2-CO ₂	E1-CO ₂	E2-CO ₂
	16°C		20°C		30°C		40°C	
	%	%	%	%	%	%	%	%
MT								
canfeno	1,93		2,75	-	2,29	-	1,87	-
1,6 octadieno	4,06		5,60	-	4,89	-	5,00	-
β-mirceno	1,05		1,91	-	1,22	-	1,11	-
β-pineno	9,57	0,63	10,07	0,50	8,17	0,41	7,83	0,35
limoneno	3,96		3,60	-	0,90	-	0,90	-
HA								
m-dietil-benzeno	17,69	-	16,19		17,56		15,36	-
o-dietil-benzeno	11,84	-	10,06		70,0		7,54	-
MTO								
neral	0,81	0,97	0,93	1,01	1,46	1,19	0,74	1,36
geranial	2,34	1,53	1,55	1,73	2,78	1,84	1,01	1,82
ST								
farneseno	-	tr	-	Tr	-	tr	-	tr
ar-curcumeno	7,01	8,61	9,23	7,72	8,64	8,07	5,89	6,33
cariofileno	-	0,15	0,42	0,52	0,70	0,76	0,85	0,81
α-zingibereno	17,68	15,98	16,86	16,73	16,06	17,31	17,27	17,4
α-farneseno	9,21	9,22	9,17	8,92	9,56	9,73	8,39	7,58
β-sesquifelandreno	8,37	10,12	10,33	8,20	8,16	9,47	7,70	6,82
CP								
zingerona	1,44	4,24	1,13	4,31	1,64	5,86	2,05	3,92
cis-6-shogaol	-	0,89	-	1,02	-	1,25	-	1,31
trans-6-shogaol	0,62	5,22	0,75	5,14	1,49	5,92	2,34	7,95
6-gingerol	1,01	9,61	1,01	8,64	1,72	10,26	3,67	10,52
8-gingerol	-	2,39	-	2,39	-	2,44	-	2,51
metil-8-gingerol	-	1,79	-	1,81	-	1,92	-	2,1
10-gingerol	-	1,25	-	3,80	-	4,08	-	4,61
metil-10-gingerol	-	-	-	0,94	-	1,60	-	1,64
MGS	-	6,08	-	7,90	-	9,17	-	10,64
outros								
farnesol	-	0,39	-	0,58	-	0,77	-	2,79
ácido palmítico	-	0,43	-	0,66	-	0,84	0,31	1,89
2-undecanona ³	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
não identificados	2,41	20,50	0,44	17,48	5,76	8,11	11,17	7,32

³ tr<0,30

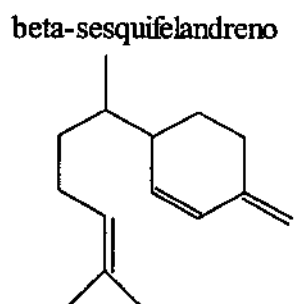
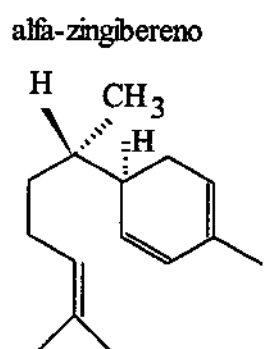
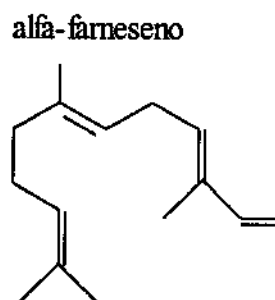
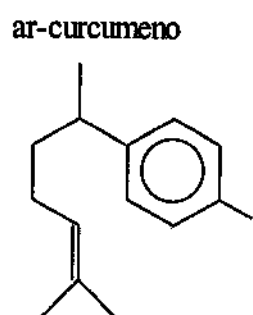
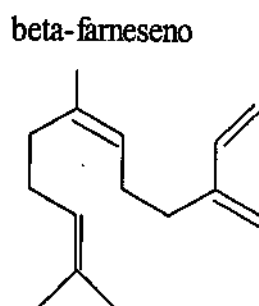
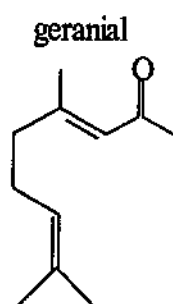
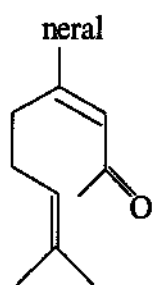
Tabela 5.B3: Composição química da oleoresina de gengibre a pressão de 250 bar

Substâncias	Extrato							
	E1-CO ₂ E2-CO ₂		E1-CO ₂ E2-CO ₂		E1-CO ₂ E2-CO ₂		E1-CO ₂ E2-CO ₂	
	16°C		20°C		30°C		40°C	
	%	%	%	%	%	%	%	%
MT								
canfeno	2,42	-	1,55	-	2	-	2,42	-
1,6 octadieno	4,33	-	4,11	-	5,13	-	5,33	-
β-mirceno	1,33	-	0,89	-	1,07	-	1,33	-
β-pineno	8,79	0,41	8,60	0,43	8,23	0,45	7,66	0,5
limoneno	1,00	-	0,82	-	0,91	-	1,01	-
HA								
m-dietil benzeno	16,12	-	15,43	-	16,07	-	16,77	-
o-dietil benzeno	7,78	-	7,12	-	7,77	-	7,87	-
MTO								
neral	0,84	0,96	0,67	1,04	0,67	1,18	1,32	1,06
geranial	1,4	1,26	1,00	1,29	0,92	1,70	2,17	1,44
ST								
farneseno	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
ar-curcumeno	5,02	6,25	6,08	8,84	4,14	6,15	4,92	6,17
cariofileno	0,37	0,68	0,41	1,04	0,32	0,67	0,41	0,71
α-zingibereno	15,67	15,41	15,77	16,1	16,12	16,01	16,5	16,3
α-farneseno	8,81	7,22	7,72	9,83	6,40	7,74	6,84	7,93
β-sesquifelandreno	8,31	6,72	7,26	8,83	6,14	7,15	6,35	7,35
CP								
zingerona	1,31	3,74	0,85	2,73	0,89	2,64	2,44	2,84
cis-6-shogaol	-	1,37	-	1,37	-	1,39	-	1,4
trans-6-shogaol	2,04	6	0,91	6,42	1,41	7,3	3,58	7,68
6-gingerol	-	10,97	1,69	9,13	3,46	10,87	5,91	11,79
8-gingerol	-	2,39	-	2,41	-	2,45	-	2,51
metil-8-gingerol	-	1,97	-	2,04	-	2,10	-	2,20
10-gingerol	-	3,89	-	4,38	-	4,38	-	4,4
metil-10-gingerol	-	1,7	-	1,77	-	1,77	-	1,78
MGS	-	6,17	-	6,43	-	8,19	-	11,02
outros								
farnesol	-	0,89	-	0,96	-	0,89	-	0,93
ácido palmítico	-	4,03	-	2,63	-	3,01	-	3,95
2-undecanona	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
não identificados	14,46	17,97	19,12	12,33	18,35	13,96	7,17	8,04

tr<0,30

ANEXO 1

Estruturas Químicas dos Componentes da Oleoresina



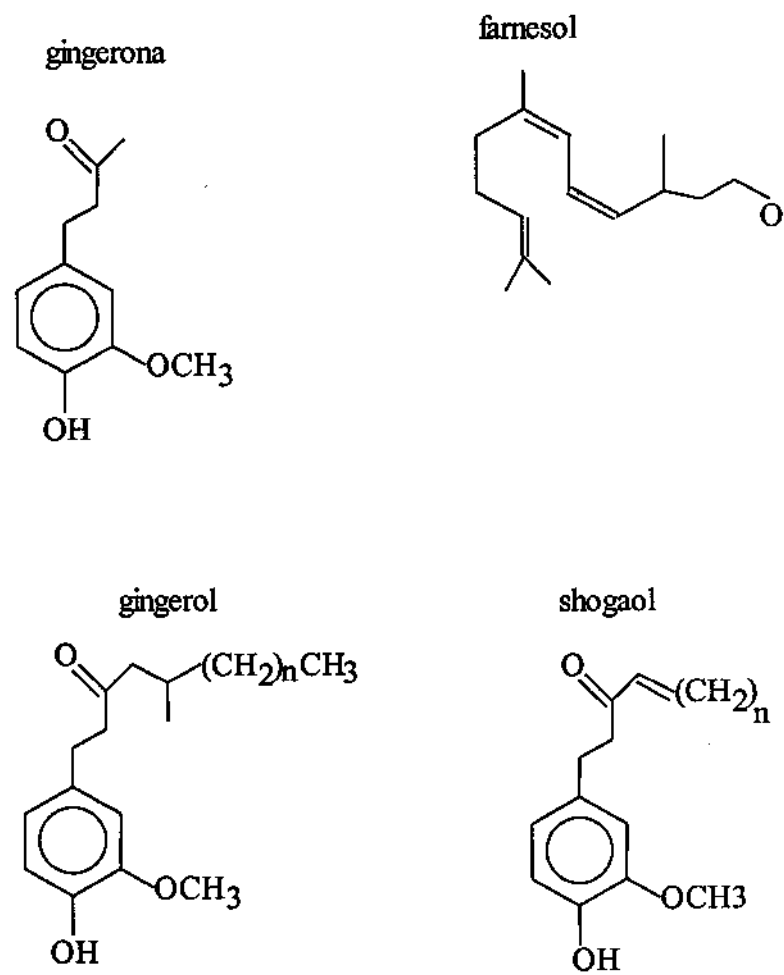


Figura 5.1.1: Estruturas de alguns componentes da oleoresina

Conclusão Geral

A temperatura de secagem influenciou na composição do óleo essencial de gengibre. A classe dos monoterpenos, apresenta maior proporção a temperatura mais baixa (25°C). O maior rendimento da oleoresina, na etapa de pré-tratamento, foi obtido para as partículas média e fina. Demonstrando, a importância da difusão para as partículas de maior tamanho (grossa). Conforme mostrado no Capítulo 2.

Nos experimentos cinéticos (Capítulo 4) com período estático, o tempo para o período constante de extração (t_{CER}) foi maior do que nos ensaios sem período estático. Observa-se, que o período de taxa constante de extração prolonga-se até aproximadamente 195 minutos, tendendo a um comportamento crescente no período difusional.

O efeito da pressão e temperatura foram significativo na taxa de transferência de massa, no período constante de extração, não sendo influenciada pela vazão. Porém, o efeito da pressão, foi mais significativo. O rendimento do extrato obtido aumentou com aumento da pressão e da temperatura. Obtendo-se maiores rendimentos a pressão de 250 bar e a pressão de 70 bar, obteve-se os rendimentos mais baixos.

A solubilidade da oleoresina de gengibre para a pressão de 150, 200 e 250 bar e temperatura de 20, 30 e 40°C, foi medida num intervalo de vazão de 0,35 a 1,15 gCO₂/min. Os resultados mostraram que a vazão de 0,90 a 1,10 gCO₂/min, foi adequada para a medida de solubilidade. Este fato foi comprovado, quando a vazão neste intervalo não influenciou significativamente nos valores da concentração do soluto na saída do extrator, no período de taxa de extração constante, conforme mostrado no Capítulo 4.

Os valores de Grm/Re² foram da ordem de 10⁻⁴, permitindo correlacionar Sherwood, usando equações envolvendo o efeito da convecção natural e forçada. O erro apresentado foi

de 3%, para a correlação que engloba o efeito das duas correntes de convecção em todo o processo, conforme mostrado no Capítulo 4.

A composição química da oleoresina de gengibre apresenta em sua composição a classe dos monoterpenos e sesquiterpenos, que dão as características do aroma do óleo essencial e os gingeróis e shogaios que dão as características pungentes à oleoresina. O β -pineno foi a substância presente em maior proporção, para a classe dos monoterpenos, o α -zingibereno a substância majoritária para a classe dos sesquiterpenos e o 6-gingerol a substância majoritária para os componentes pungentes.

A classe dos monoterpenos diminui com aumento da temperatura, para os extratos E1-CO₂, exceto para temperatura de 30°C. O mesmo comportamento foi observado para a classe dos sesquiterpenos, nos extratos E1-CO₂ e E2-CO₂. A mistura de gingeróis e shogaios, aumentam com aumento da temperatura e estão presentes em maior abundância nos extratos E2-CO₂.

Nas diferentes pressões de operação empregada, os componentes da classe dos monoterpenos, diminuem com aumento da pressão. O mesmo comportamento, foi observado para os componentes da classe dos sesquiterpenos. A mistura de gingeróis e shogaios, apresentam perfil semelhante em todas as pressões.

Os componentes pertencentes a classe dos monoterpenos, estão quase que totalmente ausente dos extratos E2-CO₂. Constatou-se que estes componentes foram arrastados pelo escoamento do dióxido de carbono e capturados na coluna de porapak Q,. Conforme mostrado no Capítulo 5.

Recomendações

- estudar o efeito do tamanhos de partículas, para diferentes condições de operação.
- imergir em um banho a válvula micrométrica, para melhor controle da temperatura na saída do soluto.
- Estudar a influencia do tempo de estocagem do gengibre seco na composição da oleoresina
- Estudar a composição química da oleoresina de gengibre de diferentes regiões do país.