



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

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA
(*Matricaria recutita* [L.] RAUSCHERT) POR DIFERENTES MÉTODOS:
DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR,
EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS E
EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

NANCI PINHEIRO POVH
Engenheira Química (UEM)
Msc Engenharia Química (USP)

Prof. Dra. MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES
Orientadora

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Nancy Pinheiro Povh, aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de outubro de 2000.

Campinas, 20 de outubro de 2.000

Profa. Dra. Maria Angela de A. Meireles
Presidente da Banca

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS.

Campinas – São Paulo

Outubro/2000



19034

UNIDADE Be
 N.º CHAMADA: UNICAMP
P869o
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 43202
 PROC. 16-278100
 C ☐ D ☒
 PREC. R\$ 11,00
 DATA 15/12/00
 N.º CPD

unicamp.
P869o

CM-00153965-3

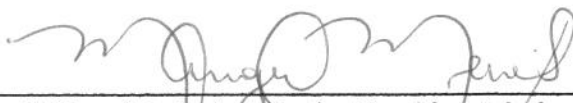
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

P869o Pinheiro, Nanci Povh
 Obtenção do óleo essencial da camomila (*Matricaria recutita* [L.] Rauscheri) por diferentes métodos: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO₂ supercrítico / Nanci Pinheiro Povh. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

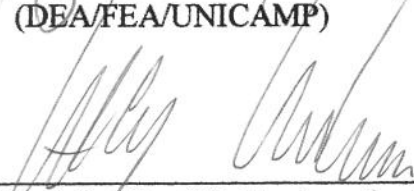
Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles
 Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Extração por solventes. 2.Essencias e óleos essenciais. 3.Destilação. 4.Cinética química. 5.Modelagem. I.Meireles, Maria Angela de Almeida. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

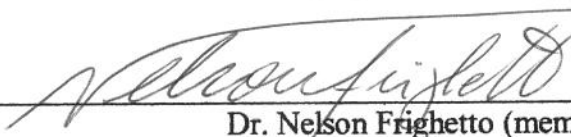
BANCA EXAMINADORA



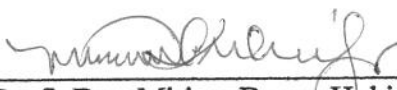
Prof.^a Dra. Maria Angela de Almeida Meireles (orientadora)
(DEA/FEA/UNICAMP)



Prof. Dr. Adley Forti Rubira (membro)
(DQI/CCE/UEM)



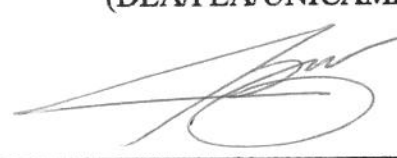
Dr. Nelson Frighetto (membro)
(CPQBA/UNICAMP)



Prof.^a Dra. Miriam Dupas Hubinger (membro)
(DEA/FEA/UNICAMP)

Prof.^o Dr. Fernando Antonio Cabral (membro)
(DEA/FEA/UNICAMP)

Prof.^a Dra. Fernanda X. Murr (suplente)
(DEA/FEA/UNICAMP)



Prof.^o Dr. Martín Aznar (suplente)
(DPQ/FEQ/UNICAMP)

Campinas, ____ de ____ de 2000.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Deus,

Obrigada por dar-me serenidade,

Para aceitar as coisas

Que não posso mudar...

Coragem,

Para mudar as coisas que posso,

E sabedoria

Para saber a diferença!

Dedico

***Aos meus filhos Fabrício e Fábio,
Com todo meu amor e carinho,
E peço perdão
Pelos momentos ausentes.***

Ao Osvaldo pelo apoio e incentivo.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Dedico

***Ao meu pai com saudades,
À minha mãe pela compreensão e fé,
Às minhas irmãs pela confiança,
Meu eterno agradecimento.***

Agradeço

À Prof^a Dra. Maria Angela de Almeida Meireles,

Pela coragem,

Confiança,

Apoio,

Incentivo,

E orientação,

Durante a realização deste trabalho,

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dra. Miriam Dupas Hubinger pelo auxílio quando do meu ingresso como aluna do Programa de Pós-graduação da Faculdade de Alimentos da UNICAMP.

Aos "meninos" da oficina-DEQ: Donizete Aparecido Frota, Sebastião Paschoal Guerra, Fernando Franco Queiroz, pela paciência e ajuda durante a montagem do equipamento de extração supercrítica.

Ao engenheiro químico do DEQ: Pedro Rebola pela ajuda durante a montagem do equipamento de extração supercrítica.

À Dra. Márcia O. M. Marques do Centro de Genética, Biologia Molecular e Fitoquímica do Instituto Agronômico de Campinas pela ajuda na identificação das substâncias e pelas valiosas sugestões.

À técnica Clarice Amorim Garcia da UEM pela ajuda nas análises cromatográficas.

À Prof.^a Dra. Terezinha Aparecida Guedes, pela valiosa colaboração nas análises estatísticas, realizadas neste trabalho.

Aos (às) amigos (as) e colegas que compartilharam comigo as alegrias e tristezas. Enfim, à todos aqueles que de uma forma direta ou indireta, muito ou pouco contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

ÍNDICE GERAL

Resumo	xvii
Abstract	xxi
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO GERAL	1
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	9
Capítulo 3 – EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR	33
Capítulo 4 – EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA PELO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS	73
Capítulo 5 – EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA PELO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ SUPERCRÍTICO	127
Capítulo 6 - CONCLUSÃO GERAL	211

TESE DE DOUTORADO

Autor: Eng. Mestre: **Nanci Pinheiro Povh**

Título: **Obtenção do Óleo Essencial de Camomila (*Matricaria Recutita* [L.] Rauschert) por diferentes processos: Destilação por arraste a vapor, Extração com solventes orgânicos e Extração com CO₂ supercrítico.**

Orientador: Prof.^a Dra. **Maria Angela de Almeida Meireles**

Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA– UNICAMP – Outubro/2000

RESUMO

A camomila (*Matricaria chamomilla* L.), planta da família das *Compositae*, à qual recentemente teve sua nomenclatura botânica modificada para *Matricaria recutita* [L.] Rauschert, é uma planta selecionada pelo Projeto de Fitoterapia da Secretaria de Saúde do Paraná - SUDS, dentre 21 espécies, para uso medicinal na rede pública de saúde. Esta espécie é a planta medicinal com maior área de plantio e com maior envolvimento de produtores rurais no País. Portanto, o potencial de ampliação da área cultivada com camomila, especialmente na região sul do Estado do Paraná, justifica a realização de estudos de diferentes métodos de extração do óleo essencial da camomila e, em especial, o método de extração com CO₂ supercrítico.

Com o objetivo geral de contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico do Brasil, mais especificamente do Paraná, estudou-se a obtenção do óleo essencial de camomila por três métodos diferentes: (i) Destilação por arraste a vapor, (ii) Extração com etanol e isopropanol, (iii) Extração com CO₂ supercrítico. Já o objetivo específico de cada método foi estudar os efeitos das variáveis do processo, sobre o rendimento e a qualidade do extrato, permitindo desta forma otimizar as condições do processo e recomendar qual o mais adequado para a extração do óleo essencial da camomila, do ponto de vista de obtenção das duas substâncias α -bisabolol e matricina (camazuleno).

Para o método de destilação por arraste a vapor, foi estudado o efeito das variáveis: pressão de operação (PO), tempo de extração (TE) e vazão de condensado (VC), no

rendimento e composição do extrato. A média do rendimento foi de 0,08% e o coeficiente de correlação, $r^2=96,92$, significando que aproximadamente 96,92% da variação no rendimento é explicada pelos fatores experimentais (PO, TE e VC). O tempo de extração (TE) e a vazão de condensado (VC) apresentaram efeitos significativos no rendimento ($p=0,0001$ e $p=0,0002$), havendo uma interação entre eles ($p=0,0002$), enquanto a pressão de operação apresentou um efeito de $p=0,0060$.

Já para o método de extração com etanol e isopropanol, foi estudado o efeito das variáveis: tipo de solvente (TS), tempo de extração (TE), temperatura (T) e relação sólido/solvente (RSS), no rendimento e composição do extrato. O tempo de extração não foi tão significativo ($p=0,0735$) quanto a interação entre a relação sólido/solvente e a temperatura ($p=0,0478$). Já a temperatura, o tipo de solvente e a relação sólido/solvente tiveram uma influência significativa no rendimento do processo ($p=0,0001$, $p=0,0001$ e $p=0,0210$, respectivamente), com um rendimento médio de 2,73% e um coeficiente de correlação, $r^2=0,9746$, significando que aproximadamente 97,46% da variação no rendimento é explicada pelos fatores experimentais (TS, RSS e T). Da mesma maneira que na análise de variância anterior, as variáveis independentes tipo de solvente, tempo de extração, temperatura e relação sólido/solvente estão relacionadas linearmente com a variável dependente, pois F é significativa para $p=0,0001$.

Finalmente, para o método de extração com CO₂ supercrítico usou-se um planejamento fatorial fracionado (4x2x2) com três variáveis: pressão de operação (PO), vazão de CO₂ (VS) e temperatura (T), sendo que os coeficientes de regressão dos parâmetros (PO e VS) foram estatisticamente significantes ($p=0,0001$ e $p=0,0015$, respectivamente), enquanto que o coeficiente de regressão da temperatura não foi significativo ($p=0,2246$). Pode-se observar que a pressão (PO) é a que apresenta o maior coeficiente ($p=0,0001$), portanto é ela que mais influencia no processo. De acordo com o coeficiente de correlação, $r^2=0,8904$, aproximadamente 89,04% da variação no rendimento é explicada pelos fatores experimentais (VS e PO). A análise da variância indicou que as variáveis independentes (PO e VS) estão relacionadas linearmente com a variável dependente (F é significativa para $p=0,0001$ ou $\alpha=0,01$)

Como os extratos (óleo essencial + graxas) são substratos complexos formados por substâncias de diferentes classes químicas, foi preciso determinar a composição do extrato, obtido pelos três métodos de extração, através de análises cromatográficas e espectrometria de massas, além de quantificar o óleo essencial por gravimetria. Os maiores rendimentos dos extratos foram obtidos pelo processo de extração com etanol e isopropanol, seguido pelo processo de extração com CO₂ supercrítico e por último pelo processo de hidrodestilação.

As principais substâncias obtidas do óleo essencial e do extrato de camomila foram: β -farneseno, acetato de linalila, γ -cadineno, α -farneseno, óxido de bisabolol B, α -bisabolol, camazuleno, óxido de α -bisabolol A e chamo espiroeter (cis e trans-dicicloeter-PM 200). No entanto, nas extrações com solventes orgânicos o acetato de linalila é obtido em uma concentração muito pequena, enquanto que nas extrações com CO₂SC o acetato de linalila é obtido na forma do respectivo óxido. Por outro lado, tanto nas extrações com solventes orgânicos quanto nas extrações com CO₂SC, verificou-se que o camazuleno está na forma de pró-camazuleno matricina, enquanto que nas destilações por arraste a vapor, só aparece o composto camazuleno, devido a temperatura mais alta utilizada no processo.

Palavras chaves: 1. Essências e óleos essenciais. 2. Extração por solventes. 3. Destilação. 4. Extração com dióxido de carbono supercrítico. 5. Cinética química. 6. Modelagem.

DOCTORATE THESIS

Author: **Nancy Pinheiro Povh**

Title: **Production of Essential Oil and Oleoresin from Chamomile (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) by Different Techniques: Steam Distillation, Extraction with Organic Solvents, and Extraction with Supercritical CO₂.**

Major Professor: **Maria Angela de Almeida Meireles, Ph.D.**

Department of Food Engineering – FEA – UNICAMP – October/2000

ABSTRACT

In spite of the Brazilian flora wealth with about 55 thousand species and of the wide use of medicinal plants by the population, there is consent about the inadequacy of the scientific studies on phytotherapy applications.

The chamomile (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) is one of the plants selected by the Paraná's Health Clerkship Phytotherapy Project - SUDS, among 21 species, for medicinal use in the public health network. The essential oil extracted from the chamomile flowers is a mixture formed by several compounds among them the most well-known are: matricine or chamazulene, α -bisabolol, besides flavonoids, proteins, sugars, lipids, mineral elements, etc. The dark blue color of the chamomile essential oil is due to the presence of chamazulene. This substance is formed from matricine during the steam distillation process in a reaction catalyzed by temperature. The applications of the α -bisabolol and the matricine (chamazulene) in the phytotherapy are due to the anti-inflammatory, anti-spasmodic, anti-flogistic, sedative, anti-allergic, and vermifuge properties, among others.

The aim of this work was to identify the best process conditions to maximize the yield of essential oil and oleoresin as well as their content of α -bisabolol and matricine (or chamazulene). Three processes were studied: steam distillation, extraction with organic solvents (ethanol and isopropanol), and extraction with carbon dioxide.

The effects of the operating pressure (OP), condensate flow rate (CFR), and distillation time (DT) were the variable studied for the steam distillation process. The

results showed that the process variables OP, DT, and CFR exert a significant effect on the yield ($p = 0.0060$, $p = 0.0001$, $p = 0.0002$, respectively). The yield was also strongly affected by the interaction between DT and CFR ($p = 0.0002$) while the interactions of OP with those two variables were not significant ($p = 0.8443$ and $p = 0.4120$). At low CFR and low DT the effect of the operating pressure is negligible. On the other hand, the increase in DT appreciably increased the yield. At a CFR of 60 mL/min. the effect of the pressure in the yield is evident at the higher operating pressure. At the lower level of both DT and CFR, the yield was marginally affected by the OP. The highest yield [0.11%, wt] was obtained at 0.98 bar, distillation time of 60, and condensate flow rate of 30 or 60 mL/min. The same result was obtained decreasing the distillation time to 45 min and using a condensate flow rate of 60 mL/min.

The oleoresin was obtained by both extraction with ethanol and isopropanol using an agitated extractor. The effects on the oleoresin yield of temperature (T), solvent to feed ratio (SFR), extraction time (ET), as well as the type of solvent (ST) were all significant. The largest yield [4.10%, wt] was obtained using ethanol at 40°C with a solvent to feed ratio of 6 and an extraction time of 4 hours. The statistical analysis (ANOVA) showed that temperature (T), solvent type (ST), solvent to feed ratio (SFR), and extraction time (ET) significantly affected the extraction yields ($p = 0.0001$, $p = 0.0001$, $p = 0.0210$, $p = 0.0735$, respectively). The interaction between SFR and T was also significant ($p = 0.0478$).

Finally, for the extraction with CO₂SC, the effects of the following variables were studied: operation pressure (OP), CO₂ flow rate (FR), and temperature (T). The effects of pressure and solvent flow rate were significant ($p = 0.0001$, $p = 0.0015$) while the temperature did not significantly affect the yield ($p = 0.2246$).

The major compounds of the essential oil and of the oleoresin were β -farnesene, linalool acetate (dihydro), γ -cadinene, α -farnesene, bisabolol oxide B, α -bisabolol, matricine (or chamazulene), α -bisabolol oxide A, trans-dicycloether (MW 200), butyl phthalate.

Keywords: Chamomile, Essential oils, Solvent Extraction, Steam Distillation, Supercritical Extraction, Mass Transfer, Modeling

CAPÍTULO 1

ÍNDICE DO CAPÍTULO 1

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO GERAL	5
1.1 – INTRODUÇÃO	5
1.2 – OBJETIVOS	7
1.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8

1.1 - INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais não são substâncias puras, mas sim misturas contendo proporções variáveis de ésteres, éteres, álcoois, fenóis, aldeídos, ácidos, cetonas e hidrocarbonetos de estrutura aromática ou terpênica.

Quanto a sua origem, podem ser obtidos a partir de vegetais, a grande maioria, e alguns poucos de origem animal. Os óleos essenciais no reino vegetal encontram-se difundidos na planta toda (essência de gerânio, essência de lavanda, essência de menta, etc.) ou em uma determinada parte da planta como:

nas flores (essência de rosa, essência de jasmim, essência de camomila, etc.)

nas folhas (essência de eucalipto, essência de manjerição, essência de capim-limão, etc.)

nos frutos (essência de limão, essência de laranja, etc.)

nas raízes (essência de vetiver, essência de angélica, etc.)

nos lenhos (essência de sassafráz, essência de pau-rosa, etc.)

nas sementes (essência de cominho, essência de coentro, essência de cravo, etc.)

As aplicações dos óleos essenciais são inúmeras, dentre as quais podemos citar as baseadas no odor, utilizadas na indústria da perfumaria, as que se fundamentam no sabor, utilizadas nas indústrias de bebidas e alimentos, as essências ou componentes de óleos essenciais usados nas indústrias química e farmacêutica e produtos de transformação.

Com os recentes avanços na área de biologia molecular e com o crescente interesse das grandes corporações farmacêuticas pelo potencial de mercado dos produtos naturais, mostrou-se importante a atenção direcionada pelas principais agências públicas envolvidas no aprimoramento do conhecimento científico, do desenvolvimento tecnológico e da produção industrial de fitofármacos. Essas ações foram representadas por instituições como a FINEP e o CNPq, sendo selecionadas 21 espécies, tais como quebra-pedra, funcho, maracujá, capim-cidrão, espinheira-santa, alho, hortelã, artemísia, jambolão, camomila, etc. [BARATA, 1998].

A camomila (*Chamomilla recutita* L.) é uma planta da família das *Compositae*, tendo recentemente sua nomenclatura botânica modificada para *Matricaria recutita* (L.) Rauschert. Esta espécie é a planta medicinal com maior área de plantio e com maior envolvimento de produtores rurais no País [CORRÊA JUNIOR, 1994].

Devido a utilização de técnicas inadequadas de produção e beneficiamento da camomila, os produtos obtidos eram de baixa qualidade. No entanto, na tentativa de melhor atender os requisitos de qualidade, quantidade e preço, desenvolveram-se estudos nas mais variadas áreas: melhoramento genético e técnicas culturais das espécies vegetais e desenvolvimento de metodologia de extração [CORRÊA JUNIOR, 1994].

Os estudos sobre o efeito da matéria orgânica e outras fontes de adubos, na camomila do Brasil, são escassos. Mas, segundo a Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER-PR, os produtores de camomila no Estado do Paraná utilizam adubos orgânicos em pequenas proporções e os fertilizantes químicos de uma forma bastante generalizada.

A já significativa área cultivada e o potencial de ampliação da área cultivada com camomila, especialmente na região Sul do Estado do Paraná, justificou a realização de estudos de diferentes métodos de extração do óleo essencial da camomila e, em especial, o método de extração com CO₂ supercrítico.

Algumas tecnologias têm sido investigadas, no sentido de se obter produtos com alta pureza e estabilidade. No entanto, o potencial de cada processo é limitado pelo compromisso entre custos e seletividade da operação. Para grandes volumes de produção, a tendência é optar pela destilação por arraste a vapor e pela extração com solventes, pois requerem equipamentos convencionais, mas tendem a promover alterações no produto final. Por outro lado, a extração com CO₂ supercrítico exige um investimento maior, mas é extremamente específica em sua atuação e, portanto, mais indicada para produtos naturais.

A extração com fluidos supercríticos é reconhecidamente uma importante alternativa aos métodos convencionais de extração de analitos de matrizes sólidas, semi-

sólidas e líquidas. A força de solvatação, diretamente relacionada à densidade, o grande poder de difusão e as baixas viscosidade e tensão superficial são propriedades que tornam os fluidos supercríticos interessantes como fluidos extratores [TAYLOR, 1996].

1.2 - OBJETIVOS

Neste trabalho estudou-se o processo de extração do óleo essencial da camomila, utilizando três diferentes métodos de extração:

- (a)- O processo de hidrodestilação ou destilação por arraste a vapor, comercialmente o mais usado no Brasil e no mundo.
- (b)- O processo de extração com solventes.
- (c)- O processo de extração com dióxido de carbono supercrítico.

Para o método de hidrodestilação estudou-se três fatores: pressão de operação (PO); vazão do condensado (VC) e tempo de extração (TE). Enquanto que, para o método de extração com solventes, estudou-se quatro fatores: relação sólido/solvente (RSS); tempo de extração (TE); tipo de solvente (TS) e temperatura (T). Finalmente, para o método de extração com dióxido de carbono supercrítico (CO₂ SC) estudou-se três fatores: temperatura (T); pressão (P) e vazão do solvente (VS).

O estudo dos efeitos das variáveis mencionadas anteriormente, sobre o rendimento e a qualidade do extrato, permitiram selecionar as condições do processo mais adequadas para a extração do óleo essencial da camomila, do ponto de vista da qualidade do produto. Foi empregado um planejamento fatorial fracionado para selecionar as variáveis que apresentaram influências significativas na resposta, bem como para verificar se uma variável apresentava um efeito positivo ou negativo na resposta quando a mesma passasse de um nível para outro e se as variáveis eram independentes ou se apresentavam interações.

Por outro lado, como os óleos essenciais são misturas complexas formadas geralmente, por substâncias das classes químicas dos monoterpenos, sesquiterpenos, monoterpenos oxigenados e sesquiterpenos oxigenados, foi necessário determinar a composição do óleo extraído, pelas diferentes técnicas de extração, através de análises

cromatográficas e espectrometria de massas, para a caracterização da composição do produto obtido.

Este trabalho está estruturado em capítulos. No capítulo 2 foi apresentada uma revisão bibliográfica geral sobre a camomila e dados sobre os dois constituintes mais importantes do óleo essencial de camomila, o α -bisabolol e o camazuleno, obtido pelo processo de destilação por arraste a vapor, além de dados sobre a composição do óleo essencial e graxas cuticulares, obtidos pelo processo de extração com CO₂ supercrítico.

Os capítulos 3, 4 e 5 referem-se aos processos de destilação por arraste a vapor, extração com etanol e isopropanol e extração com dióxido de carbono supercrítico, respectivamente, contendo desde a introdução, passando pela revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões, referências bibliográficas e apêndices. Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões e comparação dos rendimentos obtidos pelos três processos estudados e também a análise das duas substâncias principais do óleo essencial de camomila, o α -bisabolol e a matricina e/ou camazuleno.

1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARATA, E. S. L., FERREIRA, S. H., SALLES, S. L. M., QUEIROZ, S. R. R., HELUY NETO, N. E., CORAZZA, R. & FARIAS, R. C., 1998. **Medicamentos - a partir de plantas medicinais no Brasil**. Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro
- CORRÊA JUNIOR, C. Influência das adubações orgânica e química na produção de camomila (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) e do seu óleo essencial. Jaboticabal, 1994. 110 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e de Veterinárias, Campus de Jaboticabal – UNESP.
- TAYLOR, L. T. 1996. **Supercritical Fluid Extraction**. New York, John Wiley & Sons.

CAPÍTULO 2

ÍNDICE DO CAPÍTULO 2

ÍNDICE DE TABELAS	11
NOMENCLATURAS	11
 Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	 13
2.1 – Classificação Botânica E Morfologia	13
2.2 – Aspectos Agronômicos E Fitoquímicos	14
2.2.1 – Aspectos agronômicos: fert. do solo e nutrição da camomila	15
2.3 – Composição Química	16
2.4 – Aspectos Farmacológicos	25
2.5 - Referências Bibliográficas	27

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Teor % do óleo essencial na camomila produzido no Brasil e no exterior	20
Tabela 2.2 - Teor % do camazuleno e α -bisabolol na camomila produzidos no Brasil e no exterior	21
Tabela 2.3 - Composição da graxa cuticular da camomila extraída com CO ₂ SC	23
Tabela 2.4 - Composição do óleo essencial da camomila extraído com CO ₂ SC	24

NOMENCLATURAS

CO₂ SC - dióxido de carbono supercrítico

ha - área (hectares)

kg - quilos

mm - milímetros

t - toneladas

T - temperatura (°C)

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

A produção mundial de camomila em 1985 foi de aproximadamente 6.500 t, sendo o maior consumidor e importador a Alemanha, com 3.200 t originárias de cultivos da Argentina, Egito, Bulgária, Hungria e pequenas quantidades da Espanha, Rússia e da produção da própria Alemanha [SCHILCHER, 1987].

A Argentina é provavelmente o maior produtor e exportador mundial de camomila. Aproximadamente 98% da produção é destinada ao mercado externo, sendo os principais países importadores a Alemanha, Itália e Estados Unidos a um preço médio de US\$ 2,50/kg. No ano de 1988, cultivou-se uma área de 17.600 ha, com uma produção de 8.800 t de capítulos florais secos e uma produtividade média de 500 kg/ha [ISHIKAWA *et al.*, 1992].

Na América do Sul, o Brasil é considerado como um médio produtor e grande consumidor. Os demais países produzem apenas para consumo próprio. O Chile e Peru possuem empresas que produzem exclusivamente para exportação [CORRÊA JUNIOR & TANIGUCHI, 1991].

A camomila foi introduzida no Brasil, na região sul do país, pelos imigrantes europeus há mais de 100 anos. No Paraná, especialmente na região de Curitiba, os imigrantes poloneses, alemães, italianos, ucranianos, etc., trouxeram de seus países o hábito do consumo, as primeiras sementes e as técnicas de cultivo. O maior produtor de camomila é o município de Mandirituba-PR, seguido do município vizinho de São José dos Pinhais-PR, com uma área de 480 ha e uma produção de 240 t do produto seco, tendo aproximadamente 300 produtores na atividade [CORRÊA JUNIOR, 1995].

2.1- Classificação Botânica e Morfologia

A palavra camomila é derivada do grego *chamos* (terra) e *melos* (maçã), referindo-se à planta pelo seu baixo porte e pelo fato de que os botões florais frescos cheiram a maçã, [FOSTER, 1990]. Ou ainda, a palavra “khamaimelon”, que vem do grego, como sendo literalmente maçã da terra [MASADA, 1976].

É denominada manzanilla em castelhano, camomille allemande (matricarie) em francês, german chamomille em inglês, feldkamillen ou Kamille em alemão, camomila vulgare em italiano e camomila em português. No Brasil, é também conhecida por muitos nomes populares: camomila, camomila alemã, camomila comum, camomila da Alemanha ou dos alemães, camomilinha, camomila vulgar, marcela, maçãnilha, marcela galega, matricária, dentre outros [CORRÊA JUNIOR *et al.*, 1991-a, 1991-b].

A denominação da camomila está baseada na nomenclatura botânica de Linnaeus's *Species Plantarum* [1753]. Linnaeus deu duas denominações: *Matricaria chamomilla* e *Matricaria recutita*. Os dois nomes têm sido aplicados a toda planta conhecida como camomila alemã e, por mais de 200 anos, a planta foi conhecida como *Matricaria chamomilla*. Em 1972, pesquisadores europeus decidiram que a planta merecia um gênero próprio e a renomearam *Chamomilla recutita*. No entanto, 7 anos depois, os botânicos ingleses reinterpretaram o código e concluíram que o nome corrente para esta planta seria *Matricaria recutita* [CORRÊA JUNIOR, 1994].

A camomila é uma planta anual, monóica, ereta, muito ramificada, com aproximadamente 60 cm de altura. Apresenta folhas alternadas, bipinatissectas e tripinatissectas, com os segmentos lineares, agudos, verde-claros, lisos na parte superior. Inflorescência em capítulos, com dois tipos de flores, agrupadas em corimbos. Flores centrais hermafrodita, actinomorfas, de corola tubulosa, amarela, flores marginais femininas, zigomorfas, de corola ligulada, branca, lígula tridentada no ápice, de até 1 cm de comprimento por 3 mm de largura, flores agrupadas sobre receptáculo cônico, ôco. O fruto é do tipo aquênio, cilíndrico, truncado no ápice [BUSTAMANTE, 1987; BOX-MADUENO, 1973].

2.2– Aspectos Agronômicos e Fitoquímicos

As vantagens e desvantagens da fertilização mineral de plantas medicinais, frente à “Bio-agricultura”, são relatadas na literatura [VÖMEL, 1984; BALTASAR *et al.*, 1985; MING, 1992], onde os autores concluem que as plantas medicinais e especiarias têm

melhor qualidade quando coletadas em áreas nativas ou se produzidas em solos fertilizados unicamente com matéria orgânica.

Por outro lado, quantidades crescentes de extratos vegetais são requeridas pelo mercado. Estas, segundo os autores, necessitam da aplicação adicional de fertilizantes minerais, para obter uma melhor concentração e produção de princípios ativos. Para tanto, deve-se levar em conta a relação de nutrientes nos adubos químicos e solo, qualidade da planta, necessidades da planta, além de outros parâmetros como a melhoria na linha genética [CORRÊA JUNIOR, 1994].

O ciclo da cultura é de aproximadamente 180 dias. O clima ideal para a *Matricaria recutita* (L.) Rauschert é subtropical úmido. Apresenta florescimento contínuo, exigindo em média uma colheita a cada 8-10 dias, com uma média de três colheitas, podendo ocorrer até mais de seis colheitas. O capítulo floral desta cultivar é menor ou no máximo igual às demais cultivares ou tipos comparadas, com um diâmetro médio de 16 mm e uma altura média de 5,2 mm. A melhor época de plantio é nos meses de maio a junho [CORRÊA JUNIOR, 1995].

2.2.1 – Aspectos agronômicos: Fertilidade do solo e nutrição da camomila

Dentre os vários fatores que afetam a produção da camomila, a adubação é um ponto importante e tem sido alvo de estudos para a produção de biomassa e produção de metabólitos secundários.

Estudos com o fósforo e o potássio revelaram efeitos desprezíveis na produção de biomassa, bem como no óleo essencial da camomila [EL-HAMIDI, 1965]. O mesmo autor relata que a maior percentagem de óleo por planta e o maior rendimento de óleo por área foram obtidos aos 79 e aos 143 dias após o transplante, respectivamente. O conteúdo de camazuleno foi reduzido com o passar do ciclo da cultura. Verificou também que, aplicações de 40 kg/ha de nitrogênio, na forma de sulfato de amônio, proporcionaram significativos aumentos na produção de flores frescas e óleo essencial. Neste caso, o solo estava com pH alcalino.

CHANDRA & KAPPOR [1971] recomendaram, para o plantio de camomila na Índia, a aplicação de 10 t/ha de esterco animal. Em um experimento, a aplicação de 45 kg/ha de fertilizante nitrogenado influenciou o aumento na produção de flores frescas e no rendimento de óleo; por outro lado, a aplicação de 90 kg/ha de fosfato na forma de P_2O_5 e 202 kg/ha de potássio na forma de K_2O , tiveram um efeito pequeno sobre a produção de flores. Os resultados obtidos, pela média de 4 colheitas, quando da aplicação de 45 kg/ha de fertilizante nitrogenado, mostrou que a produção aumentou de 4.000 a 6.000 kg/ha de peso de biomassa e o conteúdo de óleo essencial variou de 0,35% a 0,88%.

DONALÍSIO [1972] recomenda para a camomila uma adubação orgânica de 20 a 50 t/ha de esterco de curral e uma adubação mineral, de acordo com os níveis de fósforo e potássio, ou seja, um plantio com 30 kg/ha de nitrogênio, 20 a 120 kg/ha de P_2O_5 e 20 a 80 kg/ha de K_2O ; em cobertura, 60 kg/ha de nitrogênio, parcelado aos 30 e 60 dias após o plantio.

SCHILCHER [1987] relata que a qualidade do solo não tem muita influência sobre a composição do óleo essencial. O teor de nitrogênio, potássio e fósforo, principalmente a relação N:P e N:K possuem naturalmente uma influência sobre o desenvolvimento da planta, bem como a floração e a produção de flores. Adubações com doses crescentes de nitrogênio provocam atraso na floração e isto reflete indiretamente no óleo essencial. O autor chama a atenção para o fato de que a composição do óleo essencial modifica-se quantitativamente e/ou qualitativamente, principalmente pela temperatura e pela influência da luz.

2.3 – Composição Química

O maior interesse das indústrias que exploram as plantas medicinais, aromáticas e condimentares é adquirir um produto com a maior concentração possível de princípios ativos.

Enquanto em algumas culturas espera-se uma quantidade maior de biomassa verde ou seca, grãos, etc., na cultura de plantas medicinais a preocupação fundamental é também com relação à composição química.

Da camomila são utilizados os capítulos florais, dos quais é extraído o óleo essencial. Os capítulos florais apresentam em sua composição: camazuleno, matricina, bisabolol, flavanóides, colina, cumarina, ácido málico, proteínas, açúcares, lipídios e elementos minerais, conforme citado nos trabalhos relacionados na Tabela 2.1.

Em 1981, TAKAHASHI *et al.* determinaram que na amostra do óleo de camomila azul continha germacreno D (2,07%) e sulfito (0,027%).

SCHILCHER [1987] caracterizou os quimiotipos da camomila baseado na composição do óleo essencial e observou que a maior parte da camomila européia é do tipo óxido de bisabolol A (tipo A); no tipo em que predomina o óxido de bisabolol B (tipo B) enquadra-se a camomila Argentina; o tipo C também denominado tipo (-)- α -bisabolol ou simplesmente bisabolol refere-se às flores de camomila cujo óleo essencial é composto de aproximadamente 50% de α -bisabolol, e é originária principalmente da Espanha. O autor enquadra a camomila brasileira como um quimiotipo D, também chamada tipo uniforme. Neste tipo o óleo essencial contém uma mistura de óxido de bisabolol A e B, bem como de α -bisabolol, em teores aproximadamente iguais. O conteúdo de óleo essencial da camomila brasileira é em torno de 0,60% e sua composição é de aproximadamente 1,91% de camazuleno; 16,20% de óxido bisabolol A; 25,83% de óxido bisabolol B e 16,05% de α -bisabolol.

Em 1988, RAMASWAMI *et al.* usaram um CG/EM e determinaram o índice de Kovats de alguns hidrocarbonetos sesquiterpênicos em duas colunas capilares de diferentes polaridades confirmando a presença, no óleo essencial de camomila, dos seguintes compostos: camazuleno, (E)- β -farneseno e (E,E)- α -farneseno.

No mesmo ano, SAVIN *et al.* [1988] compararam o teor dos principais compostos (camazuleno e α -bisabolol) de 16 espécies diferentes da *Matricaria recutita* selvagens, oriunda da Iugoslávia, com um rendimento em óleo essencial de 0,26% a 0,66%.

No ano de 1989, RETAMAR *et al.* identificaram alguns compostos do óleo essencial da camomila nativa da Argentina, tais como: mirceno (0,3%); 1,8-cineole (0,6%); linalool (0,1%); α -terpineol (0,3); borneol (0,2%); pulegone (1,0%); β -cariofileno (1,1%); farneseno ou farnesol (15,4%); 2-metil-5,7-decadienal (1,2%); nerolidol (2,0%); α -patchouleno (9,5%); α -bisabolol + óxido α -bisabolol e camazuleno (1,1%).

Analisando a composição química do óleo essencial da camomila produzida no Brasil, cultivada em Brasília - DF, MATOS *et al.*, [1988] evidenciaram a presença de 15 constituintes, dos quais foram identificados apenas 8, cujo teor total corresponde a aproximadamente 70% do óleo. O camazuleno representa 3,59% do óleo essencial; notou-se ausência de α -bisabolol que parece ter sido substituído por seus óxidos. Portanto, torna-se evidente a necessidade de avaliações quanto ao controle de qualidade da camomila brasileira.

VALFRÉ [1990] e SOUZA [1991] referindo-se ao uso da camomila na fitocosmética, quanto a sua composição química, descrevem o óleo essencial como de cor azul com cheiro característico e sabor amargo. A essência deve a sua cor ao azuleno, que se encontra na planta sob a forma de pró-camazuleno matricina, que durante a destilação transforma-se no camazulenogênico (ácido camazulênico, instável) e por fim, em camazuleno. Os autores citam também, outros componentes encontrados na camomila, tais como bisabolol, apigenina, etc...

Os constituintes químicos da planta e em especial do óleo essencial, que está localizado nos canais secretos e glândulas multicelulares individuais nas flores e receptáculos, implicam em variados usos e um largo efeito curativo. Na camomila, cerca de 120 substâncias químicas foram identificadas: 28 terpenóides (os mais importantes entre eles são: o (-)- α -bisabolol, camazuleno, óxido bisabolol, etc.); 36 flavanóides (apigeninas, etc.) e 52 outras substâncias orgânicas (ácidos orgânicos, cumarins, colina, etc.) [CORRÊA JUNIOR, 1994]. As estruturas de algumas substâncias identificadas em extratos obtidos da camomila podem ser visualizadas no Apêndice 3-D do Capítulo 3.

Ao estudar a influência das adubações orgânica e química na produção de camomila (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) e do seu óleo essencial, CORRÊA JUNIOR [1994] verificou que a percentagem maior de camazuleno foi obtida no tratamento com adubo verde (*Mucuna aterrina* + *Crotalaria Spectabilis*), os demais compostos do óleo essencial não apresentaram diferenças significativas. Constatou-se, também, uma correlação entre o camazuleno e α -bisabolol durante as seis colheitas consecutivas. Enquanto a percentagem do camazuleno aumentou, a percentagem do α -bisabolol diminuiu, no decorrer das colheitas. O ciclo de cada cultura, na área experimental, foi de 144 dias.

As Tabelas 2.1 e 2.2, apresentam o conteúdo percentual do óleo essencial e a percentagem de duas substâncias encontradas nas camomilas, produzidas no Brasil e no exterior, pelo processo de destilação por arraste a vapor.

Tabela 2.1 – Conteúdo percentual de óleo essencial da camomila (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) produzidas no Brasil e no exterior.

País/Pesquisador/Variedade	% de óleo
BRASIL:	
. DONALÍSIO [1985]	0,43
. SCHILCHER [1987]	0,60
. MATOS <i>et al.</i> [1993]	0,51
. CORRÊA JUNIOR [1994] ⁽¹⁾	0,85
ITÁLIA: [BEZZI <i>et al.</i>, 1991-a, 1991-b]:	
. variedades: Argentina	0,58
. Bona	0,54
. Egito	0,45
. Offstein	0,44
. Budakalasz	0,40
. Olanda	0,34
HUNGRIA: [SVÁB, 1983]	0,60 a 0,80
FINLÂNDIA: [GALAMBOSI <i>et al.</i>, 1991]:	
. variedades: Budakalasz 2	1,07
. Degumille	1,16
. Csömöri	1,02
. Bona	0,99
ARGENTINA: [RUBIO, 1992]	0,24
IUGOSLÁVIA:	
KRTIC-PAVLOVIC & DZAMIC [1984]	0,15 a 0,46
. Variedade tetraplóide [GASIC <i>et al.</i> , 1986]	0,41 a 0,64
	0,41 a 1,14
. Nativa [SAVIN <i>et al.</i> , 1988]	0,26 a 0,66
RUSSIA [DOVIDAITITE <i>et al.</i>, 1986]	
. variedades: Nativa	0,28
. Podomoskovmaya	0,58
ESLOVÁQUIA [SALAMON, 1992-a]:	
. variedades: Bohemia	0,55
. Bona	1,10
. Kosice-1	1,42
. Kosice-2	1,34
CANADÁ [LETCHAMO & MARQUARDT, 1993]	0,80
EGITO [SALEH, 1973]	0,40 a 0,88
ÍNDIA	
. CHANDRA & KAPPOR [1971]	0,59 a 0,64
. ATAL & KAPUR [1982]	0,30 a 1,00
. BRADU <i>et al.</i> [1993]:	
. variedades: Alemanha	0,08 a 1,10
. Kashmir	0,4 a 0,8

⁽¹⁾ – Média de 6 colheitas

Tabela 2.2 – Conteúdo percentual de duas substâncias da camomila (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) produzidas no Brasil e no exterior

País/Pesquisador/Varietade	% de Camazuleno e α -Bisabolol no óleo	
	Camazuleno	α -Bisabolol
BRASIL		
. Analisada por SCHILCHER [1987]	1,91	16,05
. Analisada por MATOS <i>et al.</i> [1993]	8,19	13,15
. Analisada por CORRÊA JUNIOR [1994] ⁽¹⁾	35,02	7,31
HUNGRIA		
. Analisada por SVÁB <i>et al.</i> [1967]	7,42	-
. variedades: Diplóide: [SVÁB, 1983]	7,00	-
. tetra (BK2): [SVÁB, 1983]	17,50	6,00
FINLÂNDIA [GALAMBOSI & EZEKENI 1992] ⁽²⁾ :	12,00 a 17,60	1,25 a 3,33
. variedades: Budakalasz 2	17,80 a 20,15	34,60 a 40,93
. Degumille	10,75 a 18,25	32,40 a 57,56
. Csömöri	11,56 a 21,75	33,35 a 60,10
. Bona		
ARGENTINA		
. Analisada por RETAMAR <i>et al.</i> [1989] ⁽²⁾	1,1	52,5
. Analisada por RUBIO [1992]	1,05	-
EGITO		
. Analisada por SALEH [1973]	8,40	-
. Analisada por SHAATH & AZZO [1993]	3,43	6,55
IUGOSLÁVIA		
. Analisada por GASIC <i>et al.</i> [1983]	4,05	-
REPÚBLICA CHECA		
. analisada por HYVÖNEN <i>et al.</i> [1991]	12,00	6,0
CANADÁ		
. An. por LETCHAMO & MARQUARDT [1993]	15,75	37,30
ESLOVÁQUIA [SALAMON, 1992-a]:		
. variedades: Bohemia	8,80	1,40
. Bona	18,60	54,30
. Kosice-1	13,30	1,80
. Kosice-2	23,90	24,10
[SALAMON & HONCARIV, 1994]:		
. variedades: Bona	16,4	57,3
. Goral	14,8	31,7
. espécie simples – 1	2,3	4,1
. espécie simples – 2	2,6	5,3
. espécie simples – 3	2,3	4,2
[SALAMON, 1994] ⁽³⁾ :		
. variedades: Bracovce	9,8 a 20,5	40,7 a 69,9
. Kosice	8,3 a 18,7	51,1 a 62,9

continuação da Tabela 2...		
ESLOVÁQUIA [SALAMON, 1994] ⁽³⁾ :		
. Nova Lubevna	5,5 a 21,4	47,1 a 64,4
ESPANHA		
. Analisada por MALINSKAS <i>et al.</i> [1985]	-	5,00
ÍNDIA [BRADU <i>et al.</i> 1993]:		
. variedades: Alemanha	15	10
. Kashmiri	20	80
. Analisada por ATAL & KAPUR [1982]	7,50	50,0
ITÁLIA		
Analisada por [MANO & BICHI, 1991]		
. variedades: Egito	2,30	2,82
. Argentina	9,12	7,36
. Budakalasz/Hungria	16,98	5,82
. Offstein/Alemanha	48,11	1,99
. Holanda	2,99	3,00
. Bona /Eslováquia	14,47	61,55
. Tetra/Iugoslávia	15,65	0,98
. Anal. por [PICCAGLIA & MAROTTI, 1993]		
. . variedades: Egito	2,7	2,9
. Argentina	10,3	6,8
. Budakalasz/Hungria	19,7	5,9
. Offstein/Alemanha	7,6	1,6
. Holanda	3,5	2,8
. Bona /Eslováquia	17,5	58,5
. Tetra/Iugoslávia	15,8	1,7

⁽¹⁾ Média de 6 colheitas: β -Cariofileno (18,91%); Dihidrobisabolol (20,98%)

⁽²⁾ Média de 3 colheitas:

⁽³⁾ Valores obtidos em três regiões da Eslováquia em diferentes estações.

Por outro lado, o produto obtido das extrações com CO₂ SC [REVERCHON & SENATORE, 1994] e analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM), apresentou um extrato formado de óleo essencial e graxa cuticular. As composições da graxa cuticular e do óleo essencial são mostradas nas Tabela 2.3 e 2.4, respectivamente.

Tabela 2.3 – Composição da graxa cuticular da camomila, obtida pela separação fracionada do extrato com CO₂SC a P = 90 bar e T = 40°C [REVERCHON & SENATORE, 1994]

Compostos	Tempo de retenção (min)	Área (%)
Hexadeceno	13,12	0,44
Octadeceno	17,43	2,17
Docoseno	26,82	0,83
Tricosano	29,59	1,64
Tetracosano	32,09	0,31
Pentacosano	34,65	10,50
Hexacosano	36,98	1,52
Metilhexacosano	38,73	0,26
Heptacosano	39,74	17,56
Octacosano	41,78	2,74
Metilheptacosano	43,07	0,85
Nonacosano	43,94	24,12
Triacotano	45,54	2,86
Entriacotano	47,73	19,71
Metiltriacotano	49,24	1,26
Dotriacotano	49,80	1,54
Metilentiactano	51,39	1,16
Tritriacotano	52,57	9,46
Metildotriactano	54,70	1,13

Tabela 2.4 – Composição do óleo essencial da camomila, obtida pela extração com CO₂SC a P = 90 bar e T = 40°C [REVERCHON & SENATORE, 1994]

Compostos	Tempo de retenção (min)	Área (%)
6 metil-5-hepteno-2-one	20,02	0,07
Ocimeno	25,33	0,11
Linalool	28,26	0,57
Isoborneol	33,07	0,10
Mentol	33,43	(*)
4-Terpineol	34,02	0,07
α -Terpineol	35,00	0,09
n.identificado C ₁₀ H ₁₆ O	38,25	0,11
Nerol	39,58	0,65
Geraniol	41,07	0,24
Metil acetato	45,13	0,17
n. identificado C ₁₂ H ₂₆ O ₂	48,10	0,17
β -elemeno	49,17	(*)
β -cariofileno	51,01	0,13
β -farneseno	53,33	1,53
Trans-nerolidol	60,07	0,42
Espatulenol	60,53	0,65
Óxido cariofileno	63,18	0,17
n. identificado C ₁₅ H ₂₆ O	64,03	0,39
T-cadinol	64,39	0,36
Óxido bisabolol B	65,38	16,88
α -bisabolol	66,14	0,35
Óxido bisaboleno	67,09	7,76
Matricina (camazuleno)	69,39	3,52
Óxido A-bisabolol	70,53	50,42
n. identificado C ₁₅ H ₂₆ O	71,43	0,34
n. identificado	72,09	0,56
n. identificado C ₁₅ H ₂₆ O	74,07	0,18
Cis-dicicloeter MW 200	77,46	9,64
Trans-dicicloeter MW 200	78,23	3,33
Trans-farnesol	79,02	0,32
Cis, trans-farnesol	79,55	0,42
Cis-dicicloeter MW 214	79,92	(*)
Trans-dicicloeter MW 214	81,18	(*)

(*) – picos com áreas menores que 0,05%.

2.4 – Aspectos Farmacológicos

Uma variedade de trabalhos foi realizada por pesquisadores, no sentido de averiguar as atividades farmacológicas da camomila e de seus compostos. Os extratos de camomila são utilizados terapeuticamente em atividades anti-espasmódicas e anti-inflamatórias, bem como no tratamento de várias infecções microbianas.

BREINLICH & SCHARNAGEL [1968] demonstraram que os dicicloeteres contidos na flor da camomila, têm propriedades farmacológicas quanto às atividades anti-inflamatória e anti-espasmolíticas, por isso devem ser resguardados como constituintes valiosos do óleo essencial.

Em 1980, ISAAC & KRISTEN descobriram que a camomila possui um bom efeito bacteriostático sobre bactérias Gram positivas e um efeito bacteriostático menos intenso sobre bactérias Gram negativas. Também possui efeitos fungistáticos sobre alguns fungos mais comuns.

No ano seguinte, REDAELLI *et al.* [1981] descobriram que dois compostos cumarinóides presentes na camomila: herniarina e umbelifereno, estão em concentrações suficientemente altas para serem usados em atividade anti-espasmolítica.

MARDEROSIAN & LIBERTI [1988] atribuíram o efeito anti-inflamatório e anti-espasmódico da *Matricaria chamomilla* a compostos contidos no óleo essencial azul que constitui cerca de 0,5% dos capítulos florais. O camazuleno, um produto formado a partir de constituintes do óleo essencial durante a sua destilação por arraste a vapor, resultado da oxidação da matricina, compreende cerca 5% do óleo essencial. O teor do α -bisabolol, compreende, em algumas variedades, mais de 50% do óleo essencial, variando de acordo com a origem geográfica e o genótipo.

Dois anos depois, DELLA LOGGIA *et al.*, [1990], avaliaram a atividade anti-inflamatória (AAI) no extrato de camomila (obtido por extração com solvente). Os autores descobriram que a AAI no extrato era, consideravelmente, mais alta do que no óleo

essencial da camomila. Eles concluíram que este fato era devido à uma lacuna da AAI, porque o óleo essencial estava isento de substâncias hidrofílicas, tais como a matricina e apigenina. Para efeito de comparação, o AAI do apigenina foi 10 vezes maior que a da matricina que, por sua vez, foi 10 vezes maior que do camazuleno.

A camomila tem sido usada por séculos como um chá ameno, benigno, que ajuda no relaxamento para dormir, no tratamento para febre, constipações (resfriados), doenças estomacais e como um anti-inflamatório [FOSTER, 1990].

Segundo SALAMON, [1992-b] o óleo essencial de camomila aumenta o número de contrações do coração e dilata os vasos cerebrais.

Em 1993, PICCAGLIA *et al.*, utilizaram duas amostras do óleo contendo camazuleno contra 25 linhagens diferentes de bactérias. O óleo utilizado continha os componentes: α -bisabolol (5-5,9%) e camazuleno (3-20%). Concluíram que o óleo examinado possuía uma atividade microbiana moderada e uma boa atividade antioxidante.

Um ano mais tarde, SAFAYHI *et al.* [1994] demonstraram a AAI in vitro do camazuleno e de seu precursor a matricina, contudo a origem da AAI teve início com o composto camazuleno.

A pesquisa científica nos últimos 20 anos tem confirmado muitos dos tradicionais usos desta planta e sugerido os mecanismos farmacológicos de suas atividades, incluindo atividades anti-pépticas e anti-espasmódica. Em complemento ao uso medicinal, a camomila possui largo uso, especialmente na Europa e EUA, como uma bebida refrescante e como ingrediente em numerosos cosméticos e preparados externos. Estima-se que mais de 1 milhão de copos de chá de camomila são ingeridos mundialmente a cada dia [LAWRENCE & TOBACCO, 1996].

2.5- Referências Bibliográficas

- ATAL, C. K. & KAPUR, B. M. Cultivation and utilization of aromatic plants. **Chamomille**, v.4, pp.736-737, 1982.
- BALTASAR, B. M. C. Adubação Orgânica – Nova síntese e novo caminho para a agricultura. São Paulo: Ícone, 1985, 104p.
- BARATA, E. S. L., FERREIRA, S. H., SALLES, S. L. M., QUEIROZ, S. R. R., HELUY NETO, N. E., CORAZZA, R. & FARIAS, R. C., 1998. **Medicamentos - a partir de plantas medicinais no Brasil**. Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro.
- BEZZI, A.; AIELLA, N. & GHIDINI, G. La coltivazione della camomilla nell'Italia settentrionale; Vari tipi di camomilla comune coltivati in Trentino-Alto adige. **L'Informatore Agrário**, n.19, pp.27-32, 1991-a.
- BEZZI, A. NICOLA, A. & GUERRA, A. Coltivazione della camomilla comune in diversi regioni Italiani. Ambiente prealpino. **L'Informatore Agrário**. Verona, v.39, pp.57-60, 1991-b.
- BOX-MADUENO, M., 1973. **Cultivo de plantas medicinales**. Madrid, 490p.
- BRADU, L.; SARIN, Y. K. & GUPTA, S. C. Kashmir matricaria rich in α -bisabolol and its oxides. **Parfum. Kosmetic**, n.74, pp.500-503, 1993.
- BREINLICH, J. & SCHARNAGEL, K. Pharmacological Properties of EN-IN-Dicycloether from Matricaria Chamomilla (German). **Arzneim Forsch.** v.18, pp.429-431, 1968.
- BUSTAMANTE, F. M. L. Plantas medicinales y aromaticas: Estudio, cultivo y processado. Madri: **Mundi**, 1987, 366 p.
- CHANDRA, V. & KAPPOR, L. D. Cultivation of *Matricaria Chamomilla* [L.] in India. **Anais Acad. Bras. Ciências**. Rio de Janeiro, v.44, pp.114-116, 1971.
- CORRÊA JUNIOR, C.; LIN, C. M. & SCHEFFER, M. C. A importância dos cultivo de plantas medicinais, aromáticas e condimentares. **SOB Informa**, v.9, n.2, pp.23-24, 1991-a.
- CORRÊA JUNIOR, C.; LIN, C. M. & SCHEFFER, M. C. Cultivo de plantas medicinais, aromáticas e condimentares. Curitiba: EMATER-PR, 1991-b, 158 p.
- CORRÊA JUNIOR, C. & TANIGUCHI, E. Aspectos da Cultura de Camomila no Estado do Paraná. **Horticultura Brasileira**, v.10, n.1, p.52, 1991 (Resumo 28).

- CORRÊA JUNIOR, C. Influência das adubações orgânica e química na produção de camomila (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) e do seu óleo essencial. Jaboticabal, 1994. 110 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal – UNESP.
- CORRÊA JUNIOR, C. 'MANDIRITUBA': Nova Cultivar Brasileira de Camomila. **Horticultura brasileira**, Brasília, v.13, n.1, p.61, 1995.
- DELLA LOGGIA, R.; CARLE, R.; SOSA, S. & TUBARO, A. Evaluation of the anti-inflammatory activity of chamomile preparations. **Planta Médica**, v.56, pp.657-658, 1990.
- DONALÍSIO, M. G. R. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. Instituto Agrônomo de Campinas, 1972, 107 p. (Boletim Técnico, 100).
- DONALÍSIO, M. G. R. Determinações preliminares do teor de óleo essencial em camomila cultivada no Brasil. **Bragantia**, Campinas, v.44, n.1, p.407, 1985.
- DOVIDAITITE, D. Biological characteristics of chamomile, cultivar Podmonsikovnaya, grown in the Botanic Garden of IBAN Lithuanian SSP. **Kaunas, Russian**, pp.16-17, 1986.
- EL-HAMIDI, A. The effect of fertilizer levels on growth, yield and oil production of *Matricaria Chamomilla* [L.] **Lloydia**, v.28, n.4, pp.245-251, 1965.
- FOSTER, S. Chamomille: *Matricaria recutita* & *Chamaemelum nobile*. **Botanical Serie**, [S.I.], n.307, pp.3-7, 1990.
- GALAMBOSI, ZS. SZEBERI-GALAMBOSI, M.; REPCA, M. & CERNAJ, P. Variation in the yield and essential oil of four chamomile varieties grown in Finland in 1985-1988. **Journal Agricultural Science Finland**, n.63, pp. 403-410, 1991.
- GALAMBOSI, ZS. & GALAMBOSI-SZEBENI, Z. Experiments on elaborating growing technics for chamomile in Finland. **Acta Horticulturae: Medicinal & Aromatics Plants**, Wageningen, n.306, pp.408-420, 1992.
- GASIC, O.; LUKIC, V. & NIKOLIC, A. Chemical study of *Matricaria chamomilla* L. – II. **Fitoterapia**. Milano, v.54, n.2, pp.51-55, 1983.
- GASIC, V. LUKIC & ADAMOVIC, D. Variation in the content and the composition of the essential oils in flower heads of *Matricaria chamomilla* [L.] during its ontogenetically development. **Acta Pharmaceutica Hungarica**. Budapest, v.56, pp.283-288, 1986.

- GASIC, V. LUKIC & ADAMOVIC, D. The influence of sowing and harvest time on the essential oils of *Chamomile recutita* [L.] Rauschert. **Journal of Essential Oil Research**, n.3, pp.295-302, 1991.
- HYVÖNEN, H.; TORKKELI, V. M. A.; HÄKKINEN, M. L. RIEKKOLA & LEHTONEN, P. J. Two-dimensional separation of the essential oil of chamomile oil by on-line HPLC-HRGC. **Acta Pharmaceutica Fennica**, v.100, pp.269-273, 1991.
- ISAAC, O. & KRISTEN, G. Alte un neue der Kamillentherapie. Die Kamille als Beispiel für moderne Arzneipflanzenforschung. **Medizinische Welt**, v.31, pp. 1145-1149, 1980.
- ISHIKAWA, R.; JUAREZ, A. M. & MIZRAHI, I. Estadísticas argentinas sobre superficie cultivada com especies aromaticas y de la produccion, exportacion y importacion de aceites esenciales y drogas crudas vegetales aromaticas y medicinales. **Anales de SAIPA**. Buenos Aires, n.9/10, pp.176-192, 1992.
- KRSTIC-PAVLOVIC, N. & DZAMIC, R. Contribution to the investigation of the influence of fertilization on the yield and quality of cultivated camomile (*Matricaria chamomilla* L.) in the region of northern Banat. **Agrohemija**. Belgrade, n.3, pp. 207-215, 1984.
- LAWRENCE, M. B. & TOBACCO, R. J. R. Progress in Essential Oil. **Perfumer & Flavorist**, v.21, may/june, pp.55-68, 1996.
- LETCHAMO, W. & MARQUARDT, R. The pattern of active substances accumulation in chamomile genotypes under different growing conditions and harvesting frequencies. **Acta Horticulturae**. Wageningen, n.331, pp.357-361, 1993.
- MALINSKAS, O. A. G.; SANTI, M. M. & RETAMAR, J. A. Essential oil of *Matricaria chamomilla* [L.] (Manzanilla). **Agrumari**, Espanha, v.55, n.01, pp. 52-61, 1985.
- MANO, G. & BICCHI, C. Analisi degli oli essenziali de vari tipi o cv. Di camomilla in diversi regioni d'Italia. **L'Informatore Agrario**. Verona, v.39, pp.77-78, 1991.
- MARDEROSIAN-DER, A. H & LIBERTI, L. E. Natural product medicine: a scientific guide to foods, drugs, cosmetics. **Philadelphia**: Georg. F. Stickley, pp. 271-273, 1988.
- MASADA, Y. *Chamomile Oil*. In: **Analysis of Essential oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry**. New York: John & Sons, 1976, pp. 7-9.
- MATOS, F. J. A. MACHADO, I. L. & CRAVEIRO, A. A. Composição química do óleo essencial da camomila cultiva no Brasil. Fortaleza: UFC, 1988, 3 p.

- MATOS, J. A.; MACHADO, I. L.; ALENCAR, J. W. & CRAVEIRO, A. A. Constituents of Brazilian chamomile oil. **Journal of Essential Oil Research** n.5, pp.337-339, 1993.
- MING, L. C. Influência de diferentes níveis de adubação orgânica na produção de biomassa e teor de óleo essenciais de *Lippia alba*. Curitiba: UFPR, 1992, 206 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Agronomia) – Setor de Ciências Agrárias, UFPR.
- PEROZIN, M. M. Projeto de Fitoterapia do SUDS: Plantas medicinais nos serviços públicos. Curitiba: SESA/FCMR, 1989.
- PICCAGLIA, M.; MAROTI, G.; GIOVANELLI, S. G. DEANS & EAGLESHAM E. Antibacterial and antioxidant properties of Mediterranean aromatic plants. **Industry Crops Products**, v.2, pp.47-50, 1993
- RAMASWAMI, S. K.; BRISCESE, P.; GARGIULLO, R. J. & GELDERN, T. Von. Sesquiterpene hydrocarbons: From mass confusion to orderly line-up. In: **Flavors and Fragrances: A World Perspective**. Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam, pp.951-980, 1988.
- REDAELLI, C.; FORMENTINI, L.; SANTANIELLO, E. & BONOMELLI, P. A. High pressure liquid chromatographic determination of coumarins in *Matricaria chamomilla*. **Planta Médica**, v.43, pp.412-413, 1981.
- RETAMAR, J.; MALINSKAS, G. & SANTI, M. Essential oil of *Matricaria recutita* 2^a communication. **Essenze Der. Agrum.**, n.59, pp.40-43, 1989.
- REVERCHON, E. & SENATORE, F. Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile essential oil and its analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, pp.154-158, 1994.
- RUBIO, H. S. Cultivo, Industrialización y comercialización de la manzanilla (*Matricaria recutita* [L.]) In: **Anales de SAIPA**, Buenos Aires, n.9/10, pp. 154-174, 1992.
- SAFAYHI, H.; SABIERAJ, J.; SAILER, E. R. & AMMON, H. P. T. Chamazulene: An antioxidant-type inhibitor of leukotriene B₄ formation. **Planta Médica**, v.60, pp.410-413, 1994.
- SALAMON, I. Production of chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) in Slovakia. **Journal of Herbs Spices Medicinal Plants**, n.1, pp.37-45, 1992-a.
- SALAMON, I. Chamomile: A medicinal plant. **The Herb, Spice and Medicinal Plant Digest**. Czechoslovakia, v.10, n.1, pp.1-4, 1992-b.

- SALAMON, I. Chamomile production in Czechoslovakia. **Focus on herbs**. v.10, pp.2-8, 1992-c.
- SALAMON, I. Growing conditions and the essential oil of chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert). **Journal of Herbs Spices Medicinal Plants**, v.2, n.2, pp.31-37, 1994.
- SALAMON, I & HONCARIV, R. Growing condition and breeding of chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) regarding the essential oil qualitative-quantitative characteristics in Slovakia. **Herba Polonica**, v.40, n.1/2, pp.68-74, 1994.
- SALEH, M. Effects of light upon quality and quantity of *Matricaria Chamomilla* oil. Preliminary study of light intensity effects under controlled conditions. **Planta Médica**, v.24, n.4, pp.337-340, 1973.
- SAVIN, K.; IVANIC, R. & LEMAJIC, L. Essential oil medicinal ingredients in Yugoslav chamomile. **Acta Pharmaceutica Yugoslavia**, n.38, pp.79-82, 1988.
- SCHILCHER, H. Die Kamille. In: **Handbuch für Ärzte, Apotheker und andere Naturwissenschaftler**. Stuttgart: W.V.G., 1987, 152 p.
- SHAATH, A. & AZZO, N. R. Essential oils of Egypt. In: **Food Flavors, Ingredients and Composition**. Edit., G. Charalambous, Elsevier Sci. Publ. B.V. Amsterdam, 1993, pp.591-603.
- SOUZA, M. P. Constituintes químicos ativos de plantas medicinais brasileiras. Fortaleza: Edições UFC, 1991, 416p.
- SVÁB, J.; EL-DIN-AWAAD, C. & FAHMY, F. The influence of highly different ecological effects on the volatile oil content and composition in the chamomile. **Herba Hungárica**. Budakalasz. v.6, n.2, pp.177-188, 1967.
- SVÁB, J. Results of chamomile cultivation in scale production. **Acta horticulturae: Medicinal & Spice Plants**, Wageningen, n.132, pp.43-47, 1983.
- TAKAHASHI, S. MURAKI & YOSHIDA, T. Synthesis and distribution of (-)-mintsulphide, a novel sulfur-containing sesquiterpene. **Agricultural Biological Chemistry**, v.45, pp.129-131, 1981.
- TAYLOR, L. T. 1996. **Supercritical Fluid Extraction**. New York, John Wiley & Sons.
- VALFRÉ, H. Fitocosmética. **Cosmetics & Toiletries**, v.2, pp.19-20, 1990.

VÖMEL, A. Problems and advantages of mineral fertilization in medicinal plants. **Acta Horticulturae**, Wageningen, n.144, pp.115-121, 1984.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 3

ÍNDICE DO CAPÍTULO 3

ÍNDICE DE FIGURAS	36
ÍNDICE DE TABELAS	37
NOMENCLATURAS	37

Capítulo 3: EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR

3.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	39
3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
3.2.1 - Influência dos Parâmetros na Destilação do Óleo Essencial	43
3.2.1.1 - Hipótese da hidrodifusão	43
3.3 – MATERIAIS E MÉTODOS	
3.3.1- Matéria Prima	46
3.3.2 - Metodologias	
3.3.2.1 - Umidade	46
3.3.3 – Processo de Destilação por Arraste a Vapor	47
3.3.3.1 – Operação de extração	49
3.3.4 - Planejamento Experimental	49
3.3.5 – Variáveis do Processo	
3.3.5.1 – Pressão de operação	50
3.3.5.2 – Vazão de condensado	50
3.3.5.3 – Tempo de Extração	50
3.3.6 – Análise dos Dados	
3.3.6.1 – Rendimento do processo	50
3.3.6.2 – Propagação de erros	50
3.3.7 – Caracterização e Quantificação do Óleo Essencial	50

3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.4.1 – Experimentos	53
3.4.1.1 – Determinação do fator de resistência à difusão	60
3.4.2 - Caracterização do Óleo Essencial de Camomila	61
3.5 – CONCLUSÕES	65
3.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
3.7 - APÊNDICES	
3.7.1 - Apêndice 3-A - Resultados da Propagação de Erros	67
3.7.2 - Apêndice 3-B - Resultados dos Ensaios de Hidrodestilação	68
3.7.3 - Apêndice 3-C – Caracterização do Óleo Essencial	69
3.7.4 - Apêndice 3 D - Estrutura Química das Substâncias	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Aparelho experimental para determinação de umidade	47
Figura 3.2 - Aparelho experimental de destilação por arraste a vapor	48
Figura 3.3 - Relação entre as massas de óleo essencial e de H ₂ O condensada (Grupo 1)	54
Figura 3.4 - Relação entre as massas de óleo essencial e de H ₂ O condensada (Grupo 2)	54
Figura 3.5 - Relação entre as massas de óleo essencial e de H ₂ O condensada (Grupo 3)	55
Figura 3.6 - Relação entre as massas de óleo essencial e de H ₂ O condensada (Grupo 4)	55
Figura 3.7 - Variação do rendimento com a pressão de operação	56
Figura 3.8 - Cromatograma do experimento 8(PO=0,74bar, TE=45min, VC=60 mL/min)	62
Figura 3.9 - Percentagens do camazuleno e do α -bisabolol	63
Figura 3.10 - Relação entre as massas de óleo essencial, α -bisabolol e camazuleno	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Quantidade de óleo essencial retido na H ₂ O de condensação	43
Tabela 3.2 - Resultados do planejamento 3x2x2	58
Tabela 3.3 - Estimativa dos parâmetros principais e de interação	58
Tabela 3.4 - Estimativa dos parâmetro principais	59
Tabela 3.5 - Análise da variância dos experimentos	59
Tabela 3.6 - Relação das substâncias principais do óleo essencial da camomila	62
Tabela 3-A.1 - Resultados da propagação de erros	67
Tabela 3-B.1 - Resultados do ensaios de hidrodestilação	68
Tabela 3-C.1 - Tempo de retenção e %de área do camazuleno e α -bisabolol	69
Tabela 3-C.2 - Percentagens do α -bisabolol e camazuleno	70

NOMENCLATURAS

g - gramas

kg - quilos

mL - mililitros

min - minutos

PO - pressão de operação (bar)

R - fator de resistência à difusão

R - rendimento do óleo essencial de camomila (%)

TE - tempo de extração (min)

VC - vazão de condensado (mL/min)

$Y^{2/3}$ - fator de variação da vazão de vapor na extração de hidrodestilação

Z - relação entre o tempo de extração de dois experimentos

DEQ/CTC/UEM - Depart. de Eng. Química/Centro de Tecnologia/Univ. Est. de Maringá

DQI/CCE/UEM - Depart. de Química/Centro de Ciências Exatas/Univ. Est. de Maringá

CG/EM - Cromatografia Gasosa acoplada ao espectro de massas.

3.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma série de processos têm sido investigados, para obter o óleo essencial da camomila. Entre os processos convencionais de extração do óleo essencial, destaca-se o processo de destilação por arraste a vapor. Pode ser subdividido em três categorias: destilação com água, destilação com água e vapor e destilação com vapor direto. As três categorias envolvem vários processos físico-químicos e estão sujeitas às mesmas considerações teóricas: hidrodifusão, hidrólise de certos componentes do óleo essencial e decomposição ocasionada pelo calor.

Neste trabalho fez-se a extração do óleo essencial da camomila por destilação com vapor direto, sendo o vapor gerado por uma autoclave.

A extração do óleo essencial da camomila pelo processo de destilação por arraste a vapor teve como objetivo:

- (a) estudar os efeitos das variáveis pressão de operação (PO), vazão de condensado (VC) e tempo de extração (TE) sobre o rendimento e a composição do produto obtido.
- (b) verificar quais os fatores que mais influenciaram no processo foi usado um planejamento experimental do tipo 3x2x2.

3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA [GUENTHER, 1972]

Os óleos essenciais, em sua maioria, são obtidos por destilação a vapor ou, no sentido mais geral, por hidrodestilação. Os óleos voláteis são vaporizados quando o material que os contém é submetido a uma corrente de vapor e a mistura dos vapores de óleo e água, ao condensar, separa-se em camadas, pela diferença de densidade.

A hidrodestilação pode ser subdividida em três categorias:

- a. destilação com água;
- b. destilação com água e vapor;
- c. destilação com vapor direto

Os três métodos envolvem vários processos físico-químicos e estão sujeitos às mesmas considerações teóricas. Quando é empregado o método de destilação com água, o material a ser destilado é colocado diretamente em contato com a água em ebulição. O material pode ficar submerso ou na superfície, dependendo da sua densidade. A água pode ser aquecida de várias maneiras: fogo direto, camisa de vapor, serpentina com vapor ou fluido aquecido. Este método é recomendado para matérias-primas que formam uma torta compacta, não deixando o vapor penetrar. Após o aquecimento da água, o vapor que se forma carrega os óleos voláteis que, por sua vez, são resfriados por meio de um condensador.

No segundo método, o material a ser destilado é colocado sobre uma placa perfurada, a uma certa distância do fundo do extrator. A parte inferior é preenchida com água até a placa perfurada. A água é então aquecida e o vapor, que carrega os óleos voláteis, são condensados, através de um condensador e separados em decantadores apropriados.

As características destes métodos são: no primeiro, a corrente gasosa está saturada e nunca superaquecida; já no segundo, o material está em contato com o vapor d'água e não com a água em ebulição. Finalmente, no terceiro método, conhecido como destilação por arraste a vapor, o vapor é gerado por meio de caldeiras ou autoclaves, podendo ser saturado ou superaquecido e, freqüentemente, à pressões mais altas que a atmosférica. O vapor é introduzido em uma câmara de expansão do extrator, antes de passar pela placa perfurada, onde é colocada a matéria-prima.

Os principais efeitos que acompanham a hidrodestilação são:

- a. Difusão dos óleos essenciais e água quente através das membranas da matéria-prima – hidrodifusão.
- b. Hidrólise de certos componentes do óleo essencial.
- c. Decomposição ocasionada pelo calor.

Os três efeitos podem ocorrer simultaneamente, com um afetando o outro. A taxa de difusão aumentará em função do aumento da temperatura. A solubilidade do óleo essencial na água sempre aumenta com a elevação da temperatura. Por sua vez, como o produto da hidrólise é solúvel na água, esta mistura afetará o processo da difusão.

Durante o preparo da matéria-prima, uma parte do óleo essencial fica na superfície do material e como resultado da hidrodifusão, é imediatamente arrastado pelo vapor. A outra parte permanece nos tecidos internos da planta, difundindo-se até a superfície da membrana por osmose. No entanto, o vapor não penetra em células secas, dificultando desta forma a extração do óleo volátil.

VON RECHENBERG [1923], citado por GUENTHER [1972], descreveu o processo de hidrodestilação como se segue: à temperatura de ebulição da água uma parte do óleo essencial dissolve-se na água presente dentro das células. Essa mistura óleo/água passa à superfície externa, por osmose, através de membranas dilatadas, onde o óleo é arrastado na corrente de vapor.

O efeito da hidrólise, neste caso, pode ser definido como uma reação química entre a água e certos constituintes do óleo essencial. Por exemplo, na presença de água, e particularmente à temperaturas elevadas, os ésteres tendem a reagir com a água para formar ácidos e álcoois.

No efeito do calor, a temperatura utilizada no processo flutua durante a operação de extração, porque inicialmente saem os constituintes com menor ponto de ebulição, seguidos dos constituintes com maior ponto de ebulição. Desta forma, há uma variação da pressão de vapor da mistura dentro do extrator. Com o objetivo de obter um óleo de melhor qualidade, diminui-se, tanto quanto possível, o tempo de extração.

Nos dois tipos de destilação, com água e vapor/água, a temperatura é determinada pela pressão de vapor da operação, em torno de 100°C. Quanto à destilação com vapor

direto, a temperatura de operação, pode estar acima de 100°C, dependendo do tipo de vapor utilizado.

Em geral, a destilação deve ser processada durante um período de tempo que permita obter um rendimento vantajoso e os melhores resultados econômicos, sem alteração da qualidade. Para que isto ocorra, é necessário tomar os seguintes cuidados:

- a. manter uma temperatura tão baixa quanto possível, não esquecendo, entretanto, que a taxa de extração será determinada pela temperatura,
- b. o processo, normalmente à pressão atmosférica, deve ser conduzido sob vácuo se os constituintes do óleo hidrolisarem facilmente,
- c. separada da camada oleosa, a aquosa pode ser reconduzida para o destilador, pois freqüentemente contém constituintes valiosos em solução, como acontece com os óleos de rosa e de laranja. Além disso, há a vantagem adicional de já entrar no sistema pré-aquecida.

Comercialmente, o processo por arraste a vapor é o mais usado no Brasil. A matéria-prima, exceção feita às flores e capins, necessita de um tratamento prévio, para facilitar a retirada do óleo, no entanto, folhas, raízes suculentas e pequenos ramos são picados e os materiais secos, pulverizados. As raízes duras e madeiras são serradas ou cortadas em pedaços pequenos e finalmente, sementes e nozes têm a casca quebrada entre rolos. Entretanto, o material gerado não pode ser muito fino, senão acabará formando uma massa compacta dentro do destilador, impedindo a passagem uniforme do vapor d' água.

Quando se trabalha com óleos essenciais cuja densidade é próxima à da água, da mesma maneira que a água de destilação está saturada de óleo (Tabela 3.1), o óleo essencial condensado e separado por decantação livre pode, também, estar saturado de água, permanecendo sempre a probabilidade de uma lenta reação entre o óleo e a água [GUENTHER, 1972].

Tabela 3.1 – Quantidade de óleo essencial retido na água de condensação
[GUENTHER, 1972)

Matéria Prima	Quantidade de óleo (g) recuperado em 1000 kg de água de destilação
Flores de camomila	100 – 200
Flores de alfazema	150 – 200
Hortelã-pimenta	400 – 500
Salvia	300
Sementes de coentro	625 – 650
Sementes de erva doce	175 – 200
Sementes de aneto ou endro	360 – 450

3.2.1 – Influência dos Parâmetros na Destilação do Óleo Essencial

No desenvolvimento de projetos concernentes à extração de plantas para produção de óleos essenciais, é necessário o conhecimento de alguns parâmetros, tais como a altura da carga e a velocidade do vapor através do material.

DENNY [1978], estudou o efeito destes fatores em materiais vegetais moídos, onde uma grande parcela do óleo essencial ficava em células abertas. Neste caso, verificou-se que o tempo de extração era inversamente proporcional à velocidade do vapor e diretamente proporcional à altura da carga.

No entanto, quando se trata de óleos essenciais contidos dentro de células (no interior de folhas e flores), a situação é inversa. Nestes casos, a altura da carga tem um efeito pouco significativo sobre o tempo de extração, enquanto que a velocidade do vapor tem uma influência mais significativa sobre o tempo de extração, devido ao fenômeno da hidrodifusão estar presente [DENNY, 1986].

3.2.1.1 – Hipótese da hidrodifusão

Na hipótese da hidrodifusão, apresentada por DENNY [1986], considera-se como superfície de difusão aquela na qual o óleo está contido, ou seja, uma superfície circular

envolta por uma membrana em interface com a água. O comprimento da interface governa o tamanho da área de transferência de calor e o calor liberado pela condensação do vapor pode ser utilizado para vaporizar o óleo.

Assume-se que o óleo essencial está difundindo ao longo de algumas fissuras na planta e emergindo à superfície, formando uma pequena área circular de óleo superficial e podendo evaporar-se somente no perímetro desta difusão, onde terá a interface do óleo líquido e da água num contato imediato.

Inicialmente as gotas de óleo contidas na célula têm raio " r " e área " πr^2 ". Se a taxa de difusão for aumentada por um fator proporcional " Z ", a área deve ser reduzida a " $\pi r^2/Z$ ". Então a circunferência contendo óleo se rompe e a área de troca de calor é reduzida por um fator " $Z^{1/2}$ ". Com a área de troca de calor reduzida nesta proporção, a vazão de vapor pode ser aumentada pelo mesmo fator, " $Z^{1/2}$ ", para reunir o óleo à mesma taxa anterior.

Contudo, o óleo agora está disponível na superfície da planta " Z " vezes tão rápido quanto anteriormente e a vazão de vapor deve ser aumentada por uma fator proporcional " Z " a fim de levar para a superfície este óleo extra. Então, se o aumento na taxa de difusão é " Z ", o aumento requerido na vazão de vapor é " $Z \cdot Z^{1/2} = Z^{3/2} = Y$ ". Se Y é a taxa de aumento na vazão de vapor, o aumento resultante na taxa de difusão, " Z ", é dada por " $Z = Y^{2/3}$ ". Desta forma, se a vazão de vapor, entre dois experimentos, aumenta por um fator " Y ", o tempo de extração pode diminuir por um fator " $Y^{2/3}$ ".

No entanto, condições ideais não existem na prática. Os fluidos não aumentam sua vazão de escoamento ao longo de canais restritos na mesma proporção das forças atuantes. Mas, pode-se supor um "fator lag" (" R ") para as forças resistivas à difusão.

A fórmula que relaciona a vazão de vapor e a velocidade na qual o óleo, contido nas células das plantas, possa ser recuperado através da destilação por arraste a vapor é dada

por $Z = R.Y^{2/3}$, onde Z pode ser também um fator de relação entre o tempo de extração de um experimento e outro. Assim, conhecendo-se Z e $Y^{2/3}$ pode-se determinar o fator de resistência à difusão " R ".

Quando se destilam óleos essenciais que são dependentes da hidrodifusão, a relação entre a vazão de vapor e a taxa de difusão explica porque qualquer tentativa para economizar tempo aumentando-se a destilação, deve envolver um consumo desproporcional de vapor e combustível.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

3.3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 – Matéria-Prima

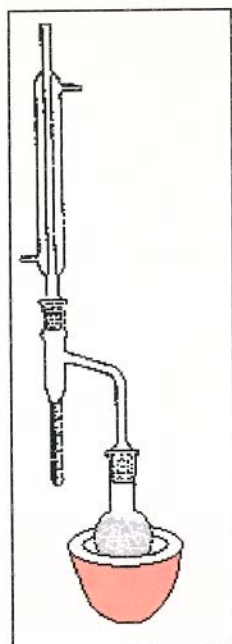
A planta *Matricaria recutita* [L.] Rauschert foi adquirida em fevereiro de 1999, diretamente do produtor no município de Mandirituba, região Sul do Estado do Paraná. As colheitas dos capítulos florais foram realizadas manualmente com auxílio de um coletor de “flores” desenvolvido pelos próprios produtores da região, em um intervalo médio entre colheitas de 8 dias. A limpeza dos capítulos florais foi feita retirando-se as impurezas e mantendo o pedúnculo floral por 4-5 dias em caixas de papelão tipo bandejas, sendo removidas diariamente de local. Foram coletados dados de peso do produto fresco e seco. As flores secas foram acondicionadas em sacos plásticos, vedados e mantidos sob refrigeração a uma temperatura em torno de -8°C .

3.3.2 – Metodologias

3.3.2.1 – Umidade

A umidade do material armazenado ($\cong 12,03\%$) em base úmida, foi determinada periodicamente, com o objetivo de acompanhar possíveis variações na matéria-prima. Para determinação da umidade empregou-se o método proposto por JACOBS [1958]. O procedimento está descrito a seguir: Foram pesados 10 gramas da camomila e em seguida colocadas em um balão de 500 mL com 80 mL de n-heptano (Merck P.A., 98%). Conectou-se o tubo coletor graduado a um condensador e ao balão, conforme Figura 3.1. Ligou-se a manta aquecedora e iniciou-se a destilação lentamente. Após 20 minutos, entornou-se uma pequena quantidade de solvente no topo do condensador, continuando a destilação por mais 15 minutos, até não destilar nenhuma gota mais. A água, mais densa que o n-heptano, ficava na parte inferior do tubo coletor graduado e desta forma, lia-se a quantidade de água retirada do material. O tubo receptor foi lavado com solvente para tirar as gotas d'água aderidas ao mesmo. A percentagem da umidade foi calculada da seguinte forma:

$$(\%) \text{ de umidade} = \frac{\text{massa d'água condensada no tubo coletor (g)}}{\text{massa de matéria prima (g)}} \times 100$$



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Figura 3.1 – Aparelho experimental para determinação de umidade

3.3.3 – Processo de Destilação por Arraste a Vapor

Para a extração do óleo essencial da camomila foi utilizado o módulo projetado por PINHEIRO *et al.*, [1985], conforme Figura 3.2. Neste método, o vapor era gerado em uma autoclave com controle da pressão do vapor produzido. Este vapor era injetado em um destilador provido de uma câmara de expansão, um prato perfurado para colocar o cesto com a matéria-prima e um condensador. Depois de passar pelo leito de camomila, o vapor era condensado pelo resfriamento com água à temperatura ambiente, sendo coletado em um funil de separação, junto com o óleo essencial extraído e, posteriormente separado.

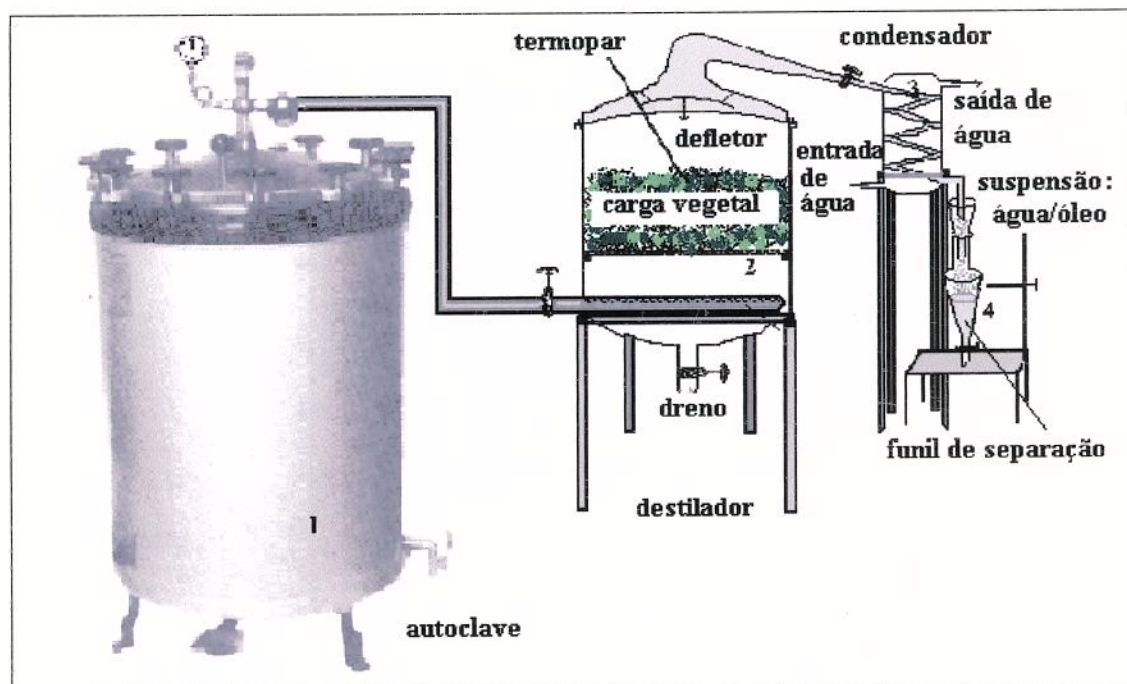


Figura 3.2 – Aparelho experimental de destilação por arraste a vapor, composto por uma autoclave (1), destilador (2), condensador (3) e separador (4).

3.3.3.1 – Operação de extração

A autoclave era ligada com a válvula de saída do vapor fechada, até a mesma atingir a pressão de operação preestabelecida. O cesto de aço inoxidável, contendo 300 g de camomila seca era colocado dentro do destilador pela sua parte superior e em seguida fechava-se o destilador. Após a autoclave atingir a pressão desejada, abria-se a válvula de saída do vapor e a válvula de entrada do destilador. A válvula inferior para descarga do destilador era mantida fechada durante a extração. Quando a temperatura no leito atingia 100°C abria-se a válvula para o condensador e media-se novamente a vazão do condensado. Após terminada a extração, deixava-se o funil de separação decantando durante 24 horas. No dia seguinte, separava-se o óleo extraído da água de condensação. O óleo era coletado em frascos pequenos e pesados em balança analítica (marca METTLER, modelo AE 200 S, com capacidade para 200 g e precisão de 0,0001 g), fechados com tampas de borracha envoltas em fita teflon tipo veda rosca e guardados no refrigerador para posterior análise cromatográfica.

3.3.4 – Planejamento Experimental

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. Para executar um planejamento fatorial precisamos, em primeiro lugar, especificar os **níveis** em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Neste trabalho, escolheu-se um planejamento fatorial de 3x2x2, o que resulta num fatorial de 12 ensaios. O algoritmo utilizado para calcular os verdadeiros níveis dos fatores foram substituídos por (-1), (0) ou (+1). Isto corresponde a uma **codificação** das variáveis originais. A primeira coluna começa com o nível (-1), (0) e (+1) e depois os sinais vão se alternando. Um a um na primeira coluna, -1 0 +1..., na segunda coluna - - - + + +... e, na terceira coluna teremos 6 sinais negativos seguidos de 6 sinais positivos. A partir da matriz de planejamento podemos formar a tabela de coeficientes de contraste, multiplicando um a um os sinais das colunas apropriadas para obter as novas colunas correspondendo às interações [BARROS NETO *et al.*, 1995].

Neste processo foram estudados três fatores: pressão de Operação (PO), vazão do condensado (VC) e tempo de extração (TE). Todos os fatores foram considerados quantitativos, tendo variação em dois níveis para o tempo de extração e a vazão de condensado e três níveis para a pressão de operação.

Nível	-1	0	+1
PO (bar)	0,49	0,74	0,98
VC (mL/min)	30	-o-	60
TE (min)	45	-o-	60

3.3.5 – Variáveis do Processo

3.3.5.1 – Pressão de operação

No processo de hidrodestilação foram utilizadas três pressões de operação da autoclave 0,49 ($\pm 0,09$) bar ; 0,74 ($\pm 0,09$) bar e 0,98 ($\pm 0,09$) bar. Essas pressões eram mantidas através da válvula de saída de vapor da autoclave.

3.3.5.2 – Vazão do condensado

As vazões de condensado utilizadas foram de 30 mL/min e 60 mL/min. Estas vazões foram medidas cronometrando-se a quantidade de água condensada obtida na saída do condensador para um certo intervalo de tempo.

3.3.5.3 – Tempo de extração

Estes tempos de extração foram escolhidos depois de algumas extrações preliminares com camomila, pois verificou-se que para tempos de extração superiores aos escolhidos a quantidade de óleo essencial obtido não aumentava significativamente.

3.3.6 – Análise dos Dados

3.3.6.1 – Rendimento do processo

Os rendimentos em óleo essencial nas destilações por arraste a vapor foram calculados dividindo-se a massa de óleo coletada pela massa de camomila seca, ou seja

$\%R = (M_{\text{óleo}} / M_{\text{camomila seca}}) \cdot 100$. Quanto ao rendimento do processo foi analisado levando-se em conta as interações dos diferentes fatores nos níveis propostos do planejamento fatorial.

3.3.6.2 – Propagação de erros

Antes de se calcular a propagação de erro ou incertezas, deve-se conhecer o **desvio avaliado**. De acordo com alguns autores [QUINET, 1969; VUOLO, 1992] o desvio avaliado de um instrumento de medição é igual à metade da menor divisão da escala do aparelho utilizado. Por outro lado, a propagação de erros surge naturalmente quando vamos calcular a medida indireta de uma grandeza através de uma equação, utilizando as medidas diretas realizadas efetivamente. Os cálculos de erros foram feitos através das diferenciais logarítmicas, ou seja, a partir das seguintes equações:

Soma	$A + B = (a + b) \pm (\Delta a + \Delta b)$
Subtração	$A - B = (a - b) \pm (\Delta a + \Delta b)$
Produto	$A \cdot B = (a \cdot b) \pm (a \cdot \Delta b + b \cdot \Delta a)$
Quociente	$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} \pm \left(\frac{b \cdot \Delta a + a \cdot \Delta b}{b^2} \right)$
Potência	$A^n = a^n \pm n \cdot a^{n-1} \cdot \Delta a$

Onde: $a \Rightarrow$ melhor avaliação de A

$b \Rightarrow$ melhor avaliação de B

$\Delta a \Rightarrow$ desvio de A

$\Delta b \Rightarrow$ desvio de B

3.3.7 – Caracterização e Quantificação do Óleo Essencial

As análises da composição química do óleo essencial obtido nas extrações por destilação por arraste a vapor foram feitas em cromatógrafo gasoso (CG marca VARIAN modelo 3300) dotado de uma coluna capilar DB-1 (30m x 0,25 mm x 0,25 μ m) no DEQ/CTC/UEM. Foram utilizadas as seguintes condições: temperatura do injetor = 240°C

e temperatura do detector = 230°C, com a programação de 50°C (5 min); 180°C (5°C/min); 280°C (3° C/min), usando o H₂ como gás de arraste. Foi injetado 1 µl de solução ($\cong$ 0,005 g de óleo diluído em 1 mL de acetato de etila (Mallinckrodt, grau HPLC - lote 3442 KTSA, 99,9%). As amostras foram injetadas em duplicatas, usando a técnica de split/splitless (1:21).

A identificação das substâncias: β -farneseno, acetato de linalila, γ -cadineno, α -farneseno, óxido de α -bisabolol B, α -bisabolol, camazuleno, óxido de α -bisabolol A e chamo espiroeter (trans-dicicloeter-PM 200), no óleo essencial de camomila, foi feita por comparação dos cromatogramas com dados encontrados na literatura e por comparação do padrão de fragmentação dos espectros de massas das substâncias com os dados do sistema. Nessa comparação foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de (CG-EM Shimadzu, QP-5000) do LPN/IAC/CAMPINAS. Foi utilizado também um cromatógrafo gasoso Shimadzu, mod GC-17AAF CBM 101, dotado de uma coluna capilar de sílica fundida DB-1 (50m x 0,25 mm i.d. x 0,25 μ m) acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM Shimadzu, modelo QP-2000) do DQI/CCE/UEM. A temperatura do injetor foi de 240°C, com a programação de 50°C (5min); 180°C (5°C/min); 280°C (3° C/min). Foram usadas as mesmas amostras tanto no cromatógrafo gasoso quanto no cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas.

Já a quantificação de substâncias como camazuleno e α -bisabolol foi feita calculando-se a percentagem de área dos picos, quando das análises por cromatografia gasosa (CG).

3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 – Experimentos

Os 12 experimentos propostos para a extração de óleo essencial de camomila estão apresentados na Tabela 3.2. Os resultados dos ensaios preliminares não foram incluídos.

Os cálculos da propagação de erro feitos conforme descrição da seção 3.3.6.2 e de acordo com os resultados da Tabela 3-A.1 do Apêndice 3-A, foram insignificantes com relação ao rendimento do óleo essencial. Os rendimentos calculados foram pequenos uma vez que a camomila utilizada estava seca, isto é, continha uma umidade baixa (12,03%). De acordo com os trabalhos de PINHEIRO *et al.* [1992], a umidade da matéria-prima deve estar entre 25% a 35% para se obter os melhores rendimentos em óleo essencial pelo processo de destilação por arraste a vapor. Para se comprovar este fato foram feitas duas extrações por hidrodestilação, nas seguintes condições (umidade da matéria-prima igual a 27,50%), pressão da autoclave = 0,98 bar, vazão de condensado = 60 mL/min, tempo de extração = 45 minutos e 60 minutos, rendimentos em óleo essencial de 0,22% e 0,35%, respectivamente. Comparando estes resultados aos dos experimentos 9 (rendimento = 0,11%) e 12 (rendimento = 0,12%), notou-se um aumento de 97% e 200% no rendimento do óleo essencial obtido para a camomila com umidade de 27,5%. Não foi possível reproduzir os outros ensaios, pois só conseguimos 3 kg de camomila recém colhida.

A Tabela 3.B.1, inserida no Apêndice 3-B, apresenta a massa de óleo essencial extraída da camomila, a massa de água condensada (coletada no condensador e no dreno do destilador) durante a extração e a pressão de operação da autoclave.

As Figuras 3.3 a 3.6 apresentam a relação entre a massa de óleo essencial de camomila e a massa de água condensada, sendo dividida em quatro grupos:

Grupo 1 (VC=30 mL/min; TE=45 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar);

Grupo 2 (VC=30 mL/min; TE=60 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar);

Grupo 3 (VC=60 mL/min; TE=45 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar);

Grupo 4 (VC=60 mL/min; TE=60 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar).

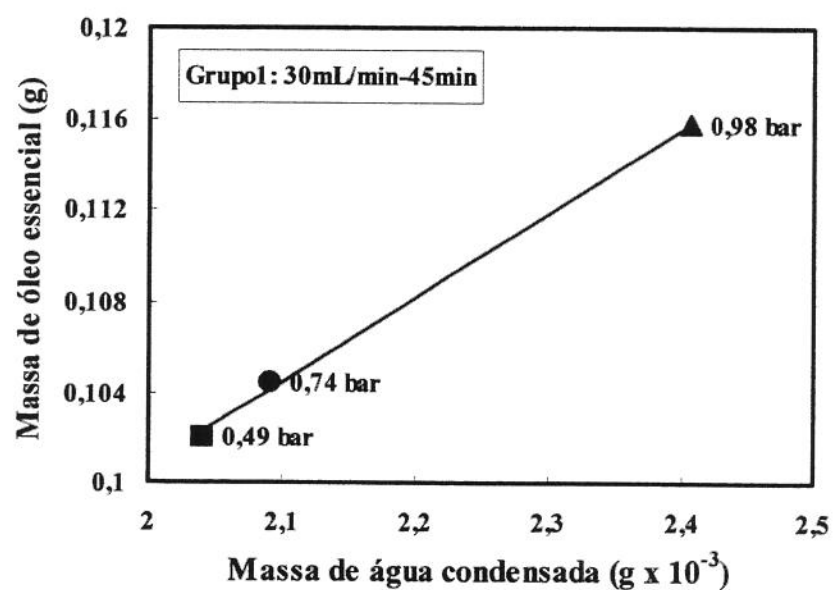


Figura 3.3 – Relação entre a massa de óleo essencial e a massa de água condensada, para (VC=30 mL/min; TE=45 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar).

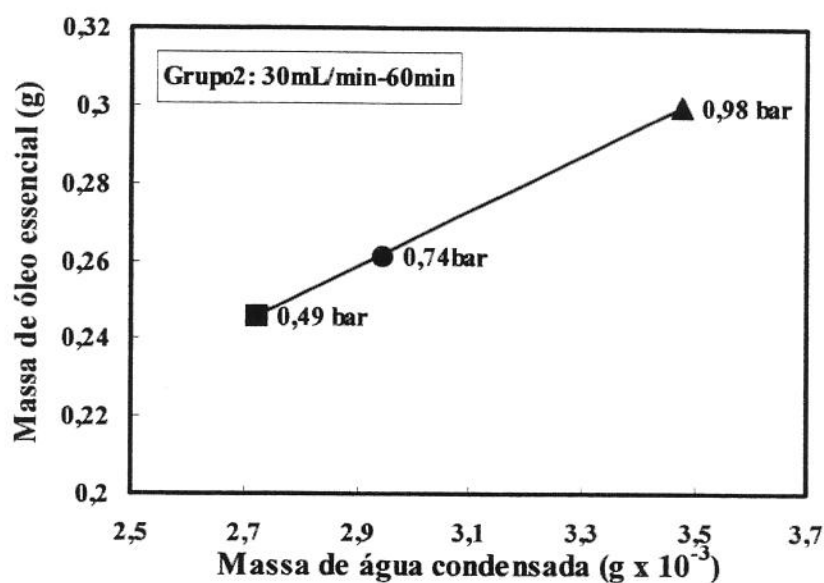


Figura 3.4 – Relação entre a massa de óleo essencial e a massa de água condensada, para (VC=30 mL/min; TE=60 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar).

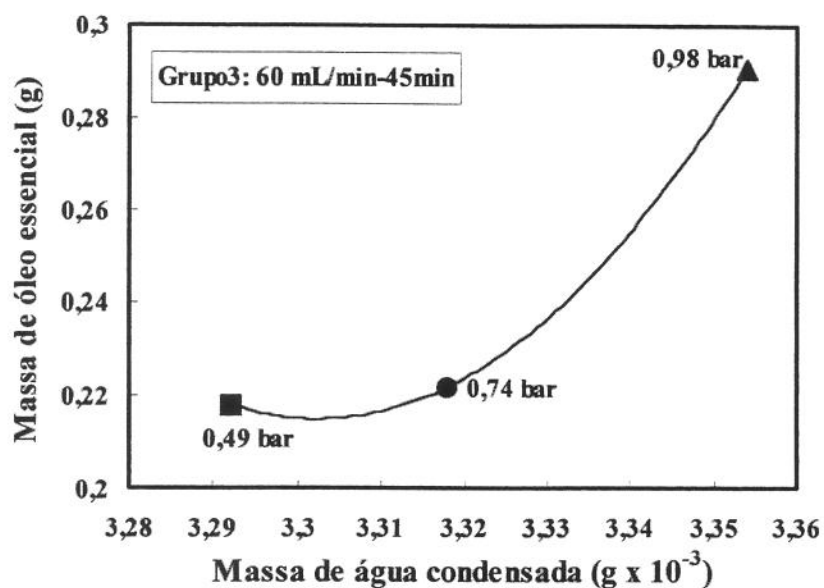


Figura 3.5 – Relação entre a massa de óleo essencial e a massa de água condensada, para (VC=60 mL/min; TE=45 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar).

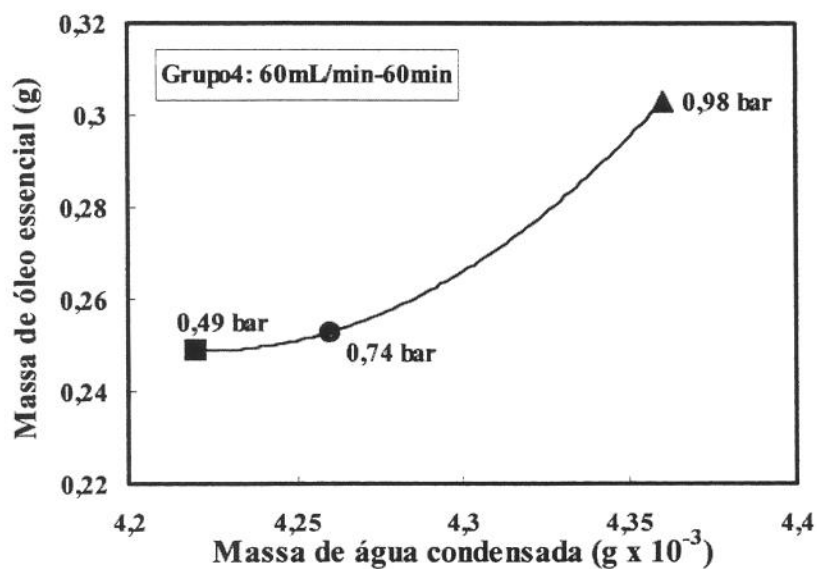


Figura 3.6 – Relação entre a massa de óleo essencial e a massa de água condensada, para (VC=60 mL/min; TE=60 min; PO=0,49 bar; 0,74 bar e 0,98 bar).

Analizando os grupos 1 e 2 (Figuras 3.3 e 3.4) observou-se que a massa de óleo essencial de camomila em relação a massa de água condensada apresentou um aumento constante entre as pressões de 0,49bar e 0,74bar, da mesma forma, entre as pressões de 0,74bar e 0,98bar; enquanto que para os grupos 3 e 4 (Figuras 3.5 e 3.6), a variação da massa de óleo essencial entre as pressões de 0,49bar e 0,74bar não foi tão significativa quanto à variação da massa de óleo essencial entre as pressões de 0,74bar e 0,98bar.

A variação entre o rendimento do óleo essencial de camomila em função das pressões de operação da autoclave foi apresentada na Figura 3.7 para os grupos 1 (30mL/min-45min), 2 (30mL/min-60min), 3 (60mL/min-45min) e 4 (60mL/min-60min).

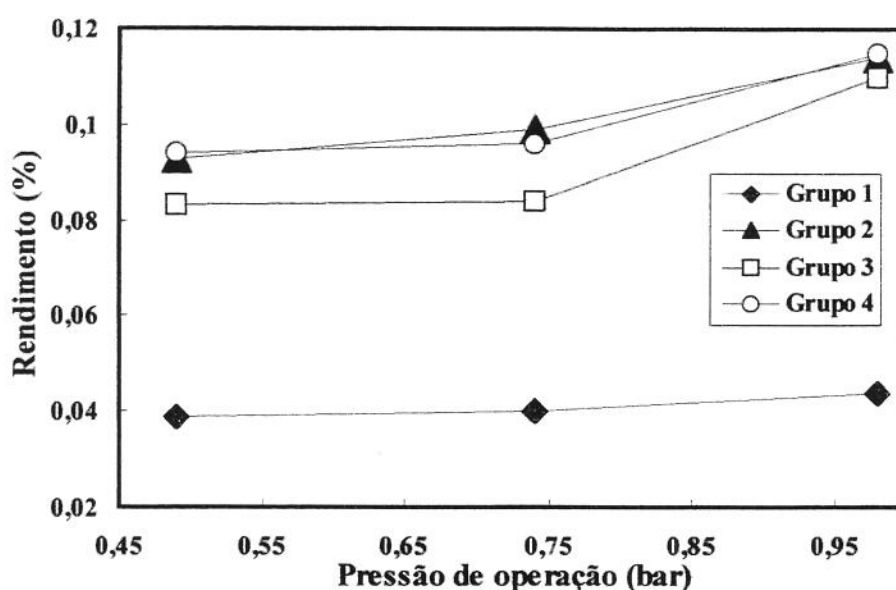


Figura 3.7 – Comportamento dos grupos 1, 2, 3 e 4 quando da relação do rendimento do óleo essencial com a pressão de operação.

Na Figura 3.7, verificou-se que os rendimentos aumentaram com o aumento da pressão de operação, para todos os grupos. Por outro lado, os rendimentos aumentaram significativamente (114%, 112% e 151%) dobrando-se a vazão de condensado de 30mL/min para 60mL/min, e mantendo o mesmo tempo de extração de 45min, correspondentes as respectivas pressões de 0,49bar, 0,74bar e 0,98bar. Da mesma forma, mantendo-se a vazão de condensado baixa (30mL/min) e aumentando o tempo de extração de 45min para 60min, houve um aumento significativo do rendimento (141%, 150% e 159%), respectivamente. No entanto, para uma vazão de condensado de 60mL/min e tempos de extração de 45min e 60min, o aumento dos rendimentos observados (14%, 14% e 5%) não foram tão expressivos quanto os anteriores.

Comparando-se, ainda, os experimentos (1 e 4, 2 e 5, 3 e 6) da Tabela 3.2, verificou-se uma variação significativa nos rendimentos (141%, 150% e 159%), respectivamente. Por outro lado, a comparação dos experimentos (7 e 10, 8 e 11, 9 e 12) aponta que houve uma variação significativa nos rendimentos (14%, 14% e 5%), respectivamente. Isto mostra o que ocorre com o rendimento quando a vazão de condensado passa de 30 L/min para 60mL/min, dependendo, então, do nível do tempo de extração e da pressão do sistema. O efeito da pressão, por sua vez, depende do tempo de extração e vazão de condensado. A 30mL/min e 45min (experimentos 1 e 3, 2 e 3) o aumento da pressão causou uma pequena variação de 14% e 11%, enquanto a 30 mL/min e 60 min (experimentos 4 e 6, 5 e 6) a variação da pressão causou uma variação de 22% e 38%, respectivamente.

Da mesma forma a 60 mL e 45 min (experimentos 7 e 8, 7 e 9, 8 e 9) o aumento da pressão do sistema forneceu uma pequena variação de 18%, 34% e 31%, enquanto a 60 mL/min e 60 min (experimentos 10 e 12, 11 e 12) o aumento da pressão causou uma variação somente nas pressões de 0,74 bar e 0,98 bar de 67% e 21%, respectivamente.

Tabela 3.2 – Resultados do planejamento experimental 3x2x2

Ensaio	(PO) bar $\pm 0,09$	(TE) min	(VC) mL/min ± 2	(R) % $\pm 2,05 \times 10^{-6}$
1	0,49	45	30	0,039
2	0,74	45	30	0,040
3	0,98	45	30	0,044
4	0,49	60	30	0,093
5	0,74	60	30	0,099
6	0,98	60	30	0,114
7	0,49	45	60	0,083
8	0,74	45	60	0,084
9	0,98	45	60	0,110
10	0,49	60	60	0,094
11	0,74	60	60	0,096
12	0,98	60	60	0,115

Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, como neste caso, as variações interagem e pode-se calcular o efeito de interação entre elas. A Tabela 3.3 mostra o cálculo dessas interações.

Tabela 3.3 - Estimativa dos Parâmetros

Variável	Graus de liberdade	Parâmetro estimado	Erro Padrão	Teste F	Probabilidade > F
PO	2	0,0008060	0,00040300	11,74	0,0785
TE	1	0,0037101	0,00371008	108,06	0,0091
VC	1	0,0019507	0,00195075	56,82	0,0171
PO-TE	2	0,0000127	0,00000633	0,18	0,8443
PO-VC	2	0,0000980	0,00004900	1,43	0,4120
TE-VC	1	0,0020021	0,00200208	58,31	0,0167

Média do rendimento = 0,08425

Coefficiente de explicação, $r^2 = 0,9792$

Como, dentre as interações de dois fatores somente a interação TE-VC, foi significativa, foram feitos os cálculos da estimativa dos parâmetros dos efeitos principais e de uma interação de dois fatores (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Estimativa dos Parâmetros

Variável	Graus de liberdade	Parâmetro Estimado	Erro Padrão	Teste F	Probabilidade > F
PO	2	0,0008060	0,00040300	13,48	0,0060
TE	1	0,0037100	0,00371008	124,13	0,0001
VC	1	0,0019507	0,00195075	65,27	0,0002
TE-VC	1	0,0020021	0,00200208	66,98	0,0002

Média do rendimento = 0,08425
 Coeficiente de explicação $r^2 = 0,9792$

O tempo de extração (TE) e a vazão de condensado (VC) apresentaram efeitos significativos no rendimento ($p=0,0001$ e $p=0,0002$, respectivamente), existindo uma interação entre elas ($p=0,0002$), enquanto a pressão apresentou um efeito de $p=0,0060$. Os coeficientes de regressão dos parâmetros estimados foram todos estatisticamente significantes para uma probabilidade $> 0,0001$ ou $\alpha=0,01$.

Tabela 3.5 - Análise da Variância

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	Probabilidade F
Modelo	0,0086892	5	0,00169378	56,67	0,0001
Erro	0,0001793	6	0,00002989		
Total.....	0,0086482	11			

Média dos rendimentos = 0,08425
 Coeficiente de explicação $r^2 = 0,9792$

Por outro lado, a tabela da análise da variância indicou que as variáveis independentes (pressão, tempo de extração e vazão de condensado) estão relacionadas linearmente com a variável dependente, pois F foi significativo para uma probabilidade=0,0001 ou $\alpha=0,01$. A média do rendimento foi de 0,084 e o coeficiente de correlação, $r^2=97,92$, significando que aproximadamente 97,92% da variação no rendimento foi explicada pelos fatores experimentais (PO, TE e VC), ficando apenas 2,08% com os resíduos.

3.4.1.1 - Determinação do fator de resistência à difusão "R" (fator lag)

Para determinação do "fator lag" ou fator de resistência à difusão (R) é preciso comparar cargas de mesmo peso com rendimentos aproximados. Na prática, os rendimentos do óleo essencial diferem ligeiramente [DENNY, 1986].

Considerando-se os experimentos:

- nº 6 (VC = 30 mL/min; PO = 0,98 bar; TE = 60 min; massa de H₂O condensada = 3476 g; massa de óleo = 0,300 g
- nº 9 (VC = 60 mL/min; PO = 0,98 bar; TE = 45 min; massa de H₂O condensada = 3354 g; massa de óleo = 0,291 g

Têm-se um aumento na vazão de condensado do ensaio 6 para o ensaio 9 segundo um fator igual a 2,00, o que nos dá $\Rightarrow Y^{2/3} = 1,587$. A relação entre o tempo de extração do ensaio 6 e o ensaio 9 nos dá $\Rightarrow Z = 1,333$. Substituindo na fórmula, $Z=R.Y^{2/3}$, então "R"=0,84.

O fator de resistência à difusão ("R") varia, dentre outros parâmetros, devido às condições da planta e umidade do vapor, etc. Por exemplo, houve uma variação significativa de "R" quando se fez uma destilação por arraste a vapor das sementes de erva-doce verdes e secas [DENNY, 1986].

Para o caso de materiais que são destilados em condições similares, o "R" apresentou valores aproximadamente constantes. Comparando-se os fatores de resistência à difusão obtidos nos experimentos de destilação por arraste a vapor com *Matricaria recutita* [L.] Rauschert (0,84) ao apresentado por DENNY, [1986] na destilação por arraste a vapor do *Eucalyptus polibractea* (0,86) obteve-se um desvio de 2,38%.

Por outro lado, sabe-se da literatura [GUENTHER, 1972; DENNY, 1986] que a altura do material (folhas e flores) colocado no destilador é um parâmetro que interfere no rendimento e que a partir de uma extração, tida como padrão, podem-se determinar parâmetros como a altura da carga do material (H) e o tempo de extração (TE) para outros experimentos. Ou ainda, considerando-se a vazão de condensado e o tempo de extração de

uma dada destilação, pode-se calcular o tempo de extração para outros experimentos, isto é, se a vazão de condensado, entre dois experimentos, aumenta por um fator Y , o tempo de extração pode diminuir pelo fator $Y^{2/3}$. Comparando-se, pois, os parâmetros dos experimentos 6 ($VC=30\text{mL/min}$, $TE=60\text{min}$ e $PO=0,98\text{bar}$) e 9 ($VC=60\text{mL/min}$, $TE=45\text{min}$ e $PO=0,98\text{bar}$) para $Y=2$, o tempo de extração será de 37,81 min (considerando o fator $2^{2/3}$). No entanto, como o planejamento experimental foi feito no início e a análise do modelo de hidrodifusão [DENNY, 1986] depois das extrações, não se fez nenhum experimento para o tempo de extração de 38 min, mas sim para 45 min. Mesmo assim, verificou-se que a massa de óleo essencial obtida (0,291 g) no experimento 6 era aproximadamente igual à do experimento 9 (0,300 g).

Conclui-se, portanto, que as hipóteses da hidrodifusão e do fator de resistência à difusão propostas por DENNY [1986] foram válidas para as destilações realizadas com pressões em torno de 0,98 bar.

3.4.2 - Caracterização do Óleo Essencial de Camomila

Enquanto a Figura 3.8 apresenta o cromatograma do óleo essencial, a Tabela 3.6 mostra o tempo de retenção e a área percentual das principais substâncias do experimento nº 8. Já, as Figuras 3.9 e 3.10 apresentam as percentagens das duas substâncias do óleo essencial da camomila, o α -bisabolol e o camazuleno, e a relação entre as massas de óleo essencial, do α -bisabolol e do camazuleno, respectivamente. No Apêndice 3-D encontram-se as estruturas das principais substâncias que compõem o óleo essencial de camomila. Por outro lado, os resultados utilizados nas Figuras 3.9 e 3.10 estão reportados nas Tabelas 3-C.1 e 3-C.2 do Apêndice 3-C.

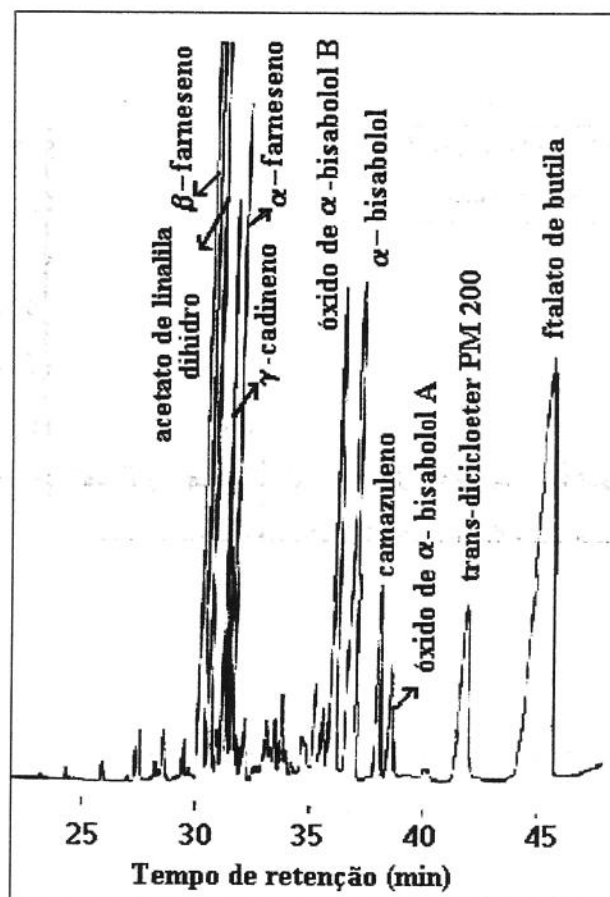


Figura 3.8 - Cromatograma do experimento 8 (PO=0,74bar, TE=45min, VC=60mL/min).

Tabela 3.6 - Relação das principais substâncias no óleo essencial da camomila, obtida pela destilação por arraste a vapor, referente ao experimento nº8.

Principais substâncias	Tempo de retenção (min)	Área (%)
β -farneseno	30,108	0,9153
Acetato de linalila (dihidro)	30,408	0,0593
γ -cadineno	30,992	0,0394
α -farneseno	31,408	0,0547
Óxido de α -bisabolol B	35,933	0,0812
α -bisabolol	36,717	0,1063
Camazuleno	37,867	0,0300
Óxido de α -bisabolol A	38,442	0,0230
Trans-dicicloeter MW 200	41,592	0,0560
Ftalato de butila	45,150	0,2642
Solvente - Acetato de etila		98,2500
Não identificados		0,1206

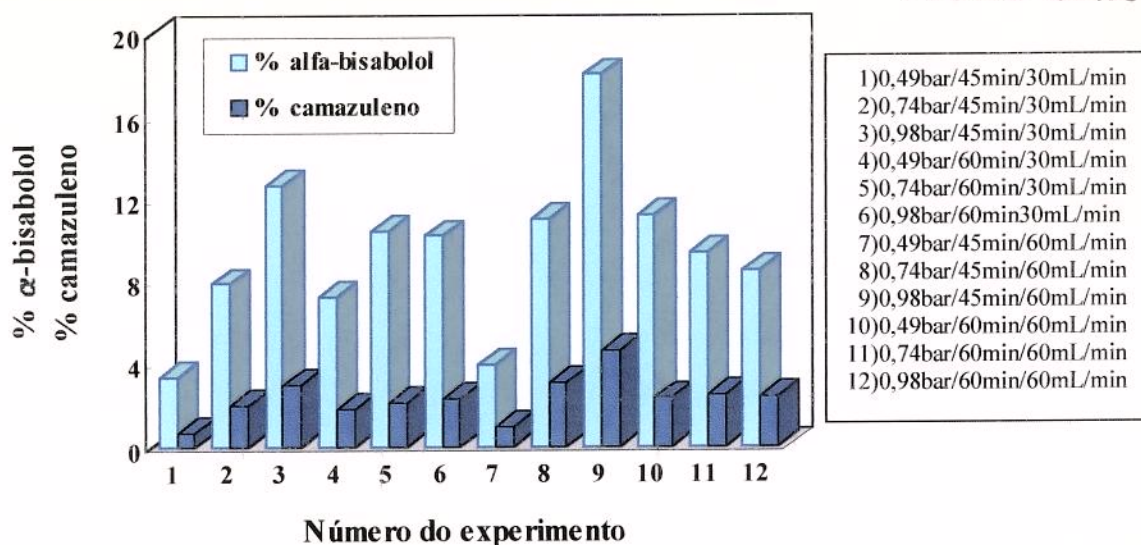


Figura 3.9 - Percentagens do α -bisabolol e camazuleno em todos os experimentos
(Tabela 3.C.2).

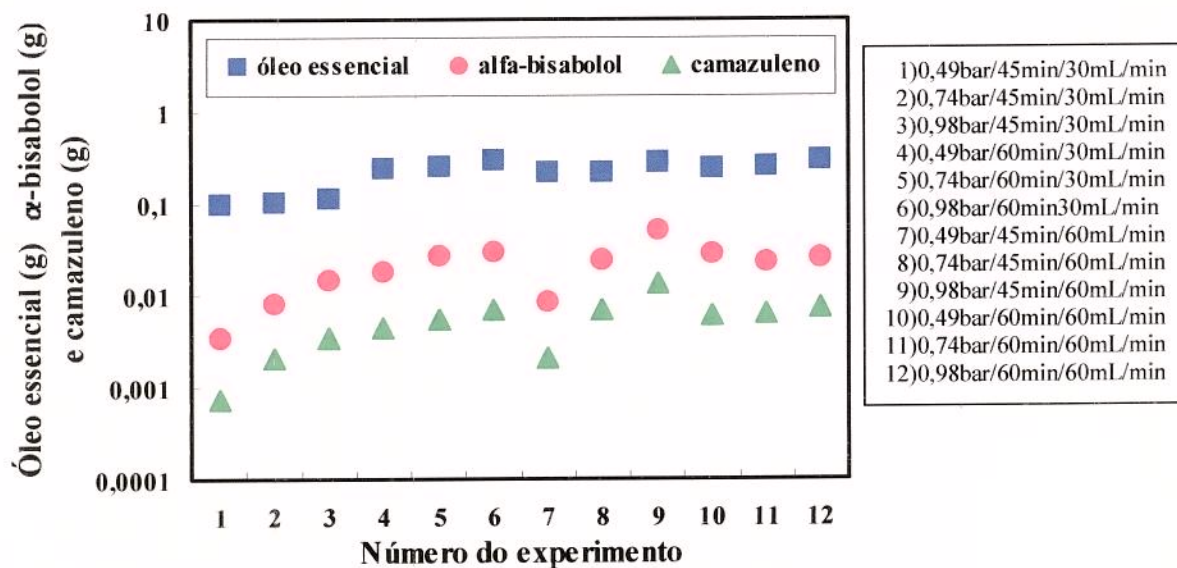


Figura 3.10 - Relação entre as massas do óleo essencial, do α -bisabolol e do camazuleno.

A análise das Figuras 3.9, 3.10 e da Tabela 3-C.2, mostrou que a percentagem do α -bisabolol foi significativamente maior do que a do camazuleno. Verificou-se também, que a quantidade dos dois compostos aumentou com o aumento da pressão, ao contrário do que ocorreu nos três últimos experimentos. A pior relação entre as massas de óleo essencial e dos compostos α -bisabolol e camazuleno foi o experimento 1, no qual as massas de α -bisabolol e camazuleno eram de 30 a 139 vezes menores do que a massa de óleo essencial, enquanto a melhor relação foi apresentada pelo experimento 9, cujos valores das massas de α -bisabolol e camazuleno estiveram de 5 a 21 vezes menores do que a massa de óleo essencial. Portanto, para se obter grandes quantidades de α -bisabolol e camazuleno deve-se utilizar as condições do experimento 9, ou seja, pressão de 0,98bar, vazão de condensado de 60mL/min e um tempo de extração de 45 min. Como foi visto na análise da variância, existe uma interação entre o tempo de extração e a vazão de condensado, mas no sentido negativo, ou seja, dobrando-se a vazão de condensado, aumenta-se o rendimento, assim como também aumentando-se o tempo de extração de 45min para 60min, aumenta-se o rendimento. No entanto, dobrando-se a vazão de condensado e aumentando o tempo de extração simultaneamente, o rendimento permanece aproximadamente constante.

3.5 – CONCLUSÕES

- A umidade da matéria-prima não variou durante os meses de armazenagem. A umidade média observada apresentou valores em torno de 12,03% (base úmida).
- Os rendimentos de óleo essencial aumentaram significativamente (114%, 112% e 151%) dobrando-se a vazão de condensado de 30 mL/min para 60 mL/min (grupos 1 e 3). Da mesma forma, o aumento do tempo de extração de 45 min para 60 min (grupos 1 e 2) apresentou uma variação significativa (141%, 150% e 159%), mas para os grupos 3 e 4 não foi tão expressiva (14%, 14% e 4%).
- A hipótese da hidrodifusão proposta por DENNY [1986], na qual a vazão de condensado (VC) aumenta por um fator Y enquanto o tempo de extração (TE) diminui por um fator $Y^{2/3}$, foi válida para os experimentos 6 e 9. Assim, como também, o fator de resistência à difusão "R" (fator lag) calculado para os experimentos 6 e 9 foi igual a 0,84, com um desvio de 2,38% em relação à destilação por arraste a vapor do *Eucalyptus polibractea* [DENNY, 1986].
- A percentagem do α -bisabolol foi significativamente superior (em média 414%) à do camazuleno.
- A análise da matriz fatorial 3x2x2, mostrou que as variáveis independentes pressão, tempo de extração e vazão de condensado estão relacionadas linearmente com a variável dependente (rendimento) sendo que 97,92% da variação do rendimento foi explicada pelas mesmas. O tempo de extração e a vazão de condensado apresentaram efeitos significativos ($p=0,0001$ e $p=0,0002$) e a interação entre esses dois efeitos foi também significativa ($p=0,0002$). Já a pressão de operação ($p=0,0060$) não foi tão significativa quanto as outras variáveis.

3.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S. & BRUNS, R. E. 1995. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas. Editora da UNICAMP.
- DENNY, E. F. K. Distillation of the Superficial Essential Oils. **I.F.S.C.C. Congress** Sydney. October, 1978.
- DENNY, E. F. K. Steam Distillation of the Subcutaneous Essential Oils, 1986. In: LAWRENCE, B. M. MOOKHERJEE, B. D. & WILLIS, B. J. **Flavors and Fragrances: A World Perspective**. Proceedings of 10th International Congress of Essential Oils, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, pp.85-98, 1986.
- GUENTHER, E., 1972. The production of Essential Oils. In: **The essential oils**. New York: d. Van Nostrand Co. v.1., pp. 87-226.
- JACOBS, B. M. Determination of moisture. In: **The chemical analysis of foods and food products**. 3^a edição. Van Nostrand Reinhold Co. New York, 1958, pp.22-23.
- PINHEIRO, N. P; MELO, V. S. de & MARTINS, A. P. Maringá, 1985. Trabalho de Graduação (Projeto e Desenvolvimento de um Destilador) do Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá.
- PINHEIRO, N. P. Extração de óleo essencial. **Revista Tecnológica**, v.1, n.1, pp.97-104, 1992.
- QUINET, J., 1969. **Cálculo Diferencial e Integral – Geometria Analítica Plana**. Editora Globo, Porto Alegre, v. 3, Tomo V.
- VON RECHENBERG, C. Einfache und Fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, 1923. In: GUENTHER, E. **The Essential Oils**. New York. D. Van Nostrand Company, Inc. v.1, 2^a ed., 1972.
- VUOLO, A., 1992. **Fundamentos da Teoria de Erros**. Editora Edgard Blucher Ltda. pp. 102-130.

3.7 - APÊNDICES

3.7.1 - Apêndice 3-A - Resultados da Propagação de Erros

Tabela 3-A.1 - Resultados da Propagação de Erros

Ensaio nº	M _{óleo} (g)	M _{Mat.Prima} (g)	Rend.(%)	ΔM _{óleo}	ΔM _{Mat.Prima}	ΔRend.(%) x 10 ⁶
1	0,1020	263,91	0,0386	0,0005	0,05	1,9678
2	0,1045	263,91	0,0396	0,0005	0,05	1,9696
3	0,1158	263,91	0,0439	0,0005	0,05	1,9777
4	0,2460	263,91	0,0932	0,0005	0,05	2,0712
5	0,2614	263,91	0,0990	0,0005	0,05	2,0822
6	0,3000	263,91	0,1137	0,0005	0,05	2,1099
7	0,2180	263,91	0,0826	0,0005	0,05	2,0512
8	0,2220	263,91	0,0841	0,0005	0,05	2,0539
9	0,2910	263,91	0,1103	0,0005	0,05	2,1035
10	0,2490	263,91	0,0943	0,0005	0,05	2,0733
11	0,2530	263,91	0,0959	0,0005	0,05	2,0762
12	0,3030	263,91	0,1148	0,0005	0,05	2,1121

3.7.2 - Apêndice 3-B - Resultados dos Ensaios de Hidrodestilação

Tabela 3.B.1 – Resultados dos ensaios de hidrodestilação

Ensaio nº	Massa de óleo Essencial (g)	Massa de H ₂ O condensada (g)	Pressão (bar) ± 0,09
1	0,1020	2040	0,4903
2	0,1045	2090	0,7355
3	0,1158	2407	0,9806
4	0,2460	2720	0,4903
5	0,2614	2946	0,7355
6	0,3000	3476	0,9806
7	0,2181	3292	0,4903
8	0,2220	3318	0,7355
9	0,2910	3354	0,9806
10	0,2530	4260	0,4903
11	0,2490	4220	0,7355
12	0,3030	4360	0,9806

3.7.3 - Apêndice 3-C - Caracterização do Óleo Essencial de Camomila

Tabela 3-C.1 - Resultados da cromatografia gasosa do óleo essencial de camomila.

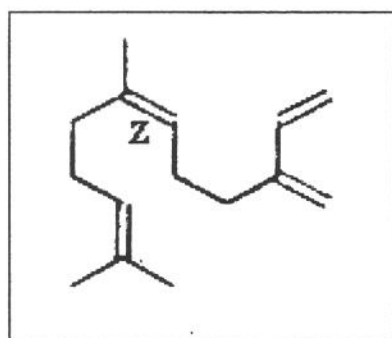
Ensaio n°	Tempo de retenção (min)		(%) Área		Solução (*)	
	α -bisabolol	camazuleno	α -bisabolol	camazuleno	amostra (g)	Ac. Etila (g)
1	36,513	37,695	0,0612	0,0130	0,0078	0,4246
2	36,642	37,792	0,1229	0,0314	0,0102	0,6465
3	36,603	37,750	0,1275	0,0302	0,0068	0,6758
4	36,700	37,875	0,0870	0,0217	0,0081	0,6704
5	36,550	37,735	0,0750	0,0153	0,0058	0,7550
6	36,642	37,800	0,0854	0,0197	0,0059	0,7019
7	36,557	37,728	0,0977	0,0234	0,0179	0,7176
8	36,717	37,867	0,1063	0,0300	0,0079	0,8131
9	36,587	37,740	0,1673	0,0430	0,0088	0,8637
10	36,640	37,785	0,1297	0,0276	0,0085	0,7281
11	36,518	37,697	0,0764	0,0207	0,0065	0,7956
12	36,502	37,680	0,0931	0,0264	0,0085	0,7675

(*) refere-se a solução usada na análise cromatográfica

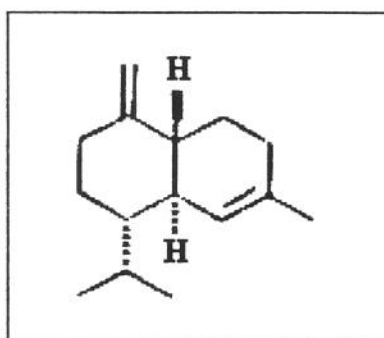
Tabela 3-C.2 - Percentagens do α -bisabolol e camazuleno

Ensaio n°	Massa óleo essencial (g)	(%) Área		Percentagem (%)		Relação % α -bisabolol /camazuleno
		α -bisabolol	camazuleno	α -bisabolol	camazuleno	
1	0,1020	0,0612	0,0130	3,39	0,72	470,83
2	0,1045	0,1229	0,0314	7,91	2,02	391,78
3	0,1158	0,1275	0,0302	12,70	3,03	419,14
4	0,2460	0,0870	0,0217	7,29	1,82	400,55
5	0,2614	0,0750	0,0153	10,51	2,14	491,12
6	0,3000	0,0854	0,0197	10,25	2,36	434,32
7	0,2180	0,0977	0,0234	4,01	0,96	417,71
8	0,2220	0,1063	0,0300	11,05	3,12	354,17
9	0,2910	0,1673	0,0430	18,09	4,65	389,03
10	0,2490	0,1297	0,0276	11,24	2,39	470,29
11	0,2530	0,0764	0,0207	9,43	2,55	369,80
12	0,3030	0,0931	0,0264	8,50	2,41	355,19
Média				9,54	2,35	413,66

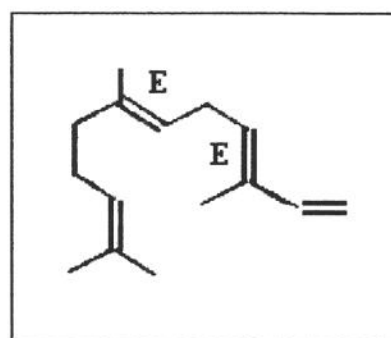
3.7.4 - Apêndice 3-D - Estrutura Química das Substâncias



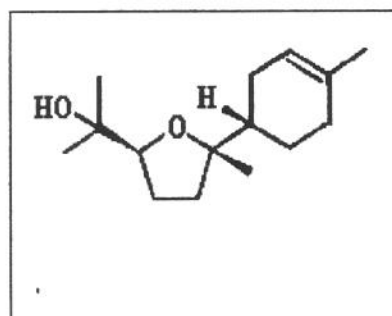
beta-farneseno



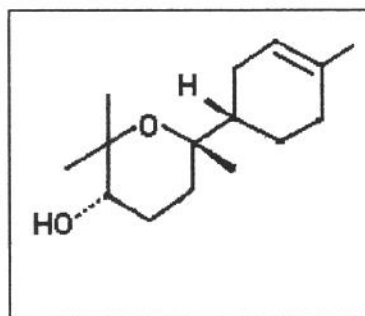
gama-cadineno



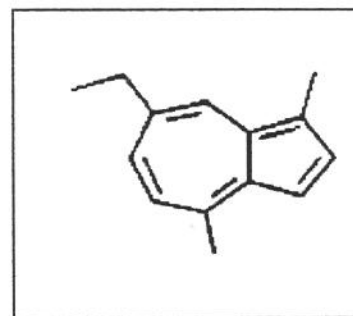
alfa-farneseno



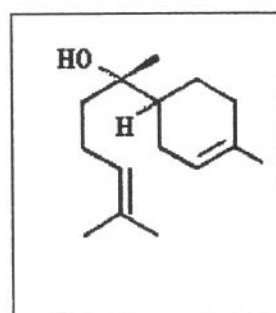
óxido de α -bisabol B



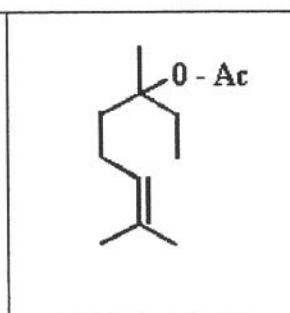
óxido de α -bisabolol A



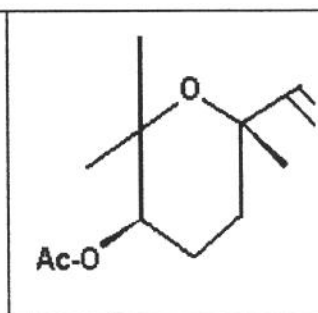
camazuleno



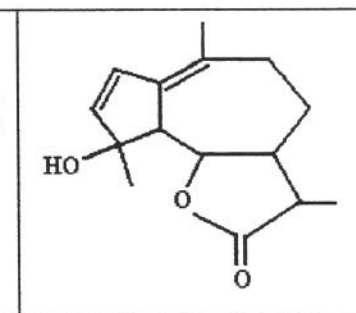
alfa-bisabolol



**acetato de linalila
dihidro**



**óxido de acetato de
linalila**



**matricina
(pró-camazuleno)**

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 4

ÍNDICE DO CAPÍTULO 4

ÍNDICE DE FIGURAS	77
ÍNDICE DE TABELAS	78
NOMENCLATURAS	79
LETRAS GREGAS	79

Capítulo 4: EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA PELO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS

4.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	81
4.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	82
4.2.1 - Tipos de Extratores	83
4.2.2 - Óleos Voláteis Obtidos por Extração com Solventes Orgânicos	85
4.2.3 - Propriedades dos Sólidos Particulados	86
4.2.3.1 - Distribuição Granulométrica	87
4.2.4 - Teoria da Extração de Sólidos com Solventes Orgânicos	87
4.3 – MATERIAIS E MÉTODOS	
4.3.1- Matéria Prima	90
4.3.2 - Metodologias	
4.3.2.1 - Umidade	90
4.3.2.2 - Tamanho das partículas	90
4.3.3 – Processo de Extração com Solventes Orgânicos	91
4.3.3.1 - Operação de uma extração	92
4.3.4 - Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retidos na Torta	94
4.3.5 - Planejamento Experimental	94
4.3.6 – Variáveis do Processo	
4.3.6.1 – Tipo de solvente	94
4.3.6.2 – Relação sólido/solvente	95

4.3.6.3 – Tempo de extração	95
4.3.6.4 - Temperatura	95
4.3.7 – Análise dos Dados	
4.3.7.1 – Rendimento do processo	95
4.3.7.2 – Propagação de erros	96
4.3.8 – Caracterização do Óleo Essencial Contido nos Extratos	96
4.3.8.1 - Quantif. do óleo essencial e graxas contidos nos extratos	96
4.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.4.1 - Distribuição Granulométrica	97
4.4.2 - Diâmetro Médio das Partículas de Camomila Moída	99
4.4.3 - Resultados das Extrações com Solventes Orgânicos	101
4.4.4 - Caracterização do Extrato Obtido por Solventes Orgânicos	107
4.5 – CONCLUSÕES	114
4.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
4.7 - APÊNDICES	
4.7.1 - Apêndice 4-A - Séries de Peneiras Tyler	117
4.7.2 - Apêndice 4-B - Análise Gran. das Amostras de Camomila	118
4.7.3 - Apêndice 4-C - Resultados da Propagação de Erros	119
4.7.4 - Apêndice 4-D - Resultados das Extr. com Solventes Orgânicos	120
4.7.5 - Apêndice 4-E - Caracterização do Óleo Essencial da Camomila	122
4.7.6 - Apêndice 4-F - Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retidos na Torta	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Extrator rotatório contínuo - tipo Garnier	84
Figura 4.2 - Balanço de massa em um sistema de extração em batelada	89
Figura 4.3 - Aparelho experimental de extração com solventes orgânicos	93
Figura 4.4 - Fração em massa retida contra o diâmetro médio das partículas (dp_i)	98
Figura 4.5 - Fração em massa acumulada (X_i) e com diâmetro $<D$ ($1-X_i$) contra D_i	98
Figura 4.6 - Modelo de distribuição de Gates-Gaudin-Shumann	100
Figura 4.7 - Modelo de distribuição de Rosin-Rammler-Bennet	100
Figura 4.8 - Dados experimentais da análise granulométrica	101
Figura 4.9 - Rendimento do óleo essencial nas extrações com etanol	103
Figura 4.10 - Rendimento da graxa cuticular nas extrações com etanol	103
Figura 4.11 - Rendimento do óleo essencial nas extrações com isopropanol	104
Figura 4.12 - Rendimento da graxa cuticular nas extrações com isopropanol	104
Figura 4.13 - Cromatograma do experim. 9, nas condições EtOH/30g/120mL/4h/40°C	107
Figura 4.14 - Relação entre as massas de óleo essencial e graxas cuticulares	109
Figura 4.15 - Percentagens do α -bisabolol e matricina no extrato	109
Figura 4.16 - Percentagens do α -bisabolol e matricina no óleo essencial	111
Figura 4.17 - Relação entre as massas de óleo essencial, α -bisabolol e matricina	111
Figura 4.18 - Relação entre as massas de óleo essencial, α -bisabolol e matricina	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Relação de óleo volátil e não volátil de algumas sementes	86
Tabela 4.2 - Modelos de distribuição de partículas para extr. com solventes orgânicos	88
Tabela 4.3 - Resultados dos parâmetros dos modelos de distribuição	99
Tabela 4.4 - Planejamento experimental 2^4 para extração com solventes orgânicos	102
Tabela 4.5 - Variação percentual entre os experimentos de 10°C e 40°C	102
Tabela 4.6 - Estimativa dos efeitos principais e das interações	105
Tabela 4.7 - Estimativa dos efeitos principais	106
Tabela 4.8 - Análise da variância - extração com solventes orgânicos	106
Tabela 4.9 - Compostos principais do óleo essencial de camomila	108
Tabela 4.10 - Condições experimentais dos 16 experimentos (códigos)	108
Tabela 4.11 - Comparação percentual entre os experimentos de 10°C e 40°C	113
Tabela 4-A - Série de peneiras Tyler	117
Tabela 4-B.1 - Resultados da análise granulométrica das partículas de camomila	118
Tabela 4-C.1 - Resultados da propagação de erros	119
Tabela 4-D.1 - Resultados das extrações com solventes orgânicos	120
Tabela 4-D.2 - Quantidades de solventes e óleo essencial retidos na torta	121
Tabela 4-E.1 - Quantif. do óleo essencial e das graxas contidos no extrato filtrado	122
Tabela 4-E.2 - Percentagens do α -bisabolol e da matricina	123
Tabela 4-E.3 - % do óleo essencial, do α -bisabolol e da matricina no óleo essencial	124
Tabela 4-E.4 - Tempo de retenção do α -bisabolol e da matricina	125

NOMENCLATURAS

- A - sólido insolúvel (g);
B - solvente puro (g);
 d_a - densidade aparente (g/cm^3);
 d_r - densidade real das partículas (g/cm^3);
 $\overline{dp}$ - diâmetro médio de Sauter (mm);
 dp_i - diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras (mm);
 D_i - diâmetro de abertura das peneiras (mm);
E - extrato com grandes quantidades de solvente e soluto (B + C) (g);
F - alimentação do soluto (C) (g);
 N_F - razão mássica do sólido insolúvel na alimentação (g de A/g de B+ C);
 N_R - razão mássica do sólido insolúvel na torta (g de A/g de (B + C);
PO - pressão de operação (bar);
RSS - relação sólido/solvente ($\text{g}_{\text{sólido}}/\text{g}_{\text{solvente}}$);
T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
TE - tempo de extração (min);
TS - tipo de solvente;
 X_E - razão mássica do soluto livre do sólido insolúvel no extrato (g de C/g de (C + B);
 X_F - razão mássica do soluto livre do sólido insolúvel na alimentação (g de C/g de (C + B);
 X_i - fração em massa acumulada na peneira i (g);
(1- X_i) - fração acumulativa das partículas com diâmetro menor do que D_i ;
 Y_B - razão mássica de soluto livre do sólido insolúvel no solvente (g de C/g de (C + B);
 Y_R - razão mássica do soluto livre do sólido insolúvel no resíduo (g de C/g de (C + B);

LETRAS GREGAS

- ϵ - porosidade do leito;
 ρ_s - densidade real do sólido (g/cm^3);
 μ - comprimento (microns)

4.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Apesar da riqueza da flora brasileira – com cerca de 55 mil espécies – e de ampla utilização de plantas medicinais pela população, existe um consenso sobre a insuficiência de estudos científicos sobre o assunto [BARATA, 1998].

A simplicidade da tecnologia de destilação por arraste a vapor, usada na extração dos princípios ativos das plantas constitui uma vantagem adicional para explorar os recursos vegetais.

No entanto, o rendimento obtido na extração de essência de flores, é muito baixo. Portanto, para se obter um rendimento maior do princípio ativo das flores, o que não impede de utilizá-lo para outras partes das plantas (folhas, caules, raízes, sementes), foi desenvolvido o processo de extração por solventes orgânicos. Esse processo foi aplicado, na extração da essência de flores, pela primeira vez na década de 1820 [GUENTHER, 1972].

Devido a insuficiência de dados na literatura sobre extrações do princípio ativo de flores pelo processo de extração com solventes orgânicos, estudou-se, neste trabalho, a extração do óleo essencial da camomila usando etanol e isopropanol como solventes.

O objetivo da extração dos compostos da camomila pelo processo de extração com solventes orgânicos foi estudar os efeitos das variáveis: tipo de solvente (TS); relação sólido seco/solvente (RSS); tempo de extração (TE) e temperatura (T) sobre o rendimento e a composição do produto obtido na extração com solventes orgânicos. Para verificar quais os fatores que mais influenciaram no processo, foi usado um planejamento experimental 2^4 .

4.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo comercial de extração com solventes orgânicos foi primeiramente usado, na obtenção da essência de flores, por ROBIQUET [1835]. Nos anos seguintes BUCHNER [1836] e FAVROT [1838], citados por GUENTHER [1972], usaram o mesmo processo com diferentes solventes. Gradualmente, este método atraiu a atenção das indústrias no sul da França, substituindo o processo de "enfleurage", que consistia em extrair os óleos essenciais das flores através de gorduras, vegetal ou animal.

O princípio de extração com solventes é simples: flores frescas são colocadas no extrator com éter de petróleo (purificado) à temperatura ambiente. O solvente penetra nas flores e dissolve o princípio ativo juntamente com algumas graxas, compostos albuminosos e pigmentos. A solução é enviada a um evaporador e concentrada a baixa temperatura, sendo o solvente, desta forma, recuperado.

Obtém-se, desta maneira, o que chamamos de "concreto". Para se obter a fração conhecida como "abstrato" a mistura obtida da evaporação do éter de petróleo é redissolvida em etanol, que dissolverá os diversos componentes do óleo essencial, permanecendo insolúveis as substâncias de natureza graxa.

A extração com solventes pode ser aplicada com vantagens, somente aos extratos finos e caros, particularmente às flores que se degradam facilmente na temperatura da hidrodestilação.

Se por um lado, os extratos obtidos neste processo apresentam uma coloração forte, devido aos pigmentos não voláteis da matéria prima, por outro, os extratos obtidos por hidrodestilação apresentam uma coloração clara.

O fator mais importante para o sucesso da extração é a eficiência e a seletividade aliada ainda à qualidade do solvente empregado. O solvente ideal deve possuir várias propriedades:

1. Ser seletivo, ou seja, dissolver completa e rapidamente todos os princípios ativos com o mínimo de outros materiais inertes como graxas, pigmentos e compostos albuminosos,
2. Possuir baixo ponto de ebulição,
3. Não solubilizar a água presente nas flores, para evitar acúmulo no solvente,
4. Ser quimicamente inerte, isto é, não reagir com os constituintes do óleo essencial,
5. Ter um ponto de ebulição uniforme, isto é, evaporar completamente sem deixar resíduo nem cheiro, como por exemplo o éter de petróleo.
6. Deverá ser barato, e se possível, não inflamável.

Embora tenham sido experimentados inúmeros solventes, o éter de petróleo, altamente purificado, continua a apresentar melhores resultados, seguido pelo benzeno. O primeiro, preparado especificamente através de repetidas retificações, é composto de parafinas saturadas, especialmente pentano e hexano, com ponto de ebulição não superior a 75°C. O benzeno é purificado por destilação fracionada. Porém, é um solvente deletério e cancerígeno.

Mais recentemente, novos solventes foram testados: etanol, acetona, ácido acético, etc. No entanto, na indústria alimentícia só é permitida a utilização do etanol, isopropanol e, em alguns casos, a acetona, como solventes, por apresentarem níveis residuais mais baixos que os demais solventes. Mas, o etanol não pode ser usado na extração de flores frescas, porque solubiliza a água contida nas mesmas, contudo pode ser usado na extração de flores previamente secas. Com algumas flores frescas (tuberosas, por exemplo) o etanol desenvolve um odor desagradável; no jasmim, fornece um extrato escuro e uma massa sólida que possui um odor semelhante ao melaço de cana-de-açúcar. Por outro lado, pode ser usado, sem restrições, na obtenção de pigmentos resinosos, como por exemplo cúrcuma, baunilha, aipo, gengibre, etc. GUENTHER [1972].

4.2.1 - Tipos de Extratores

O equipamento de extração de óleo essencial com solventes voláteis é relativamente complicado e oneroso, se comparado ao de hidrodestilação. Os extratores utilizados são de

dois tipos: fixo e giratório GUENTHER [1972]. O primeiro extrator contínuo foi desenvolvido por GARNIER, [1921], conforme pode ser visto na Figura 4.1.

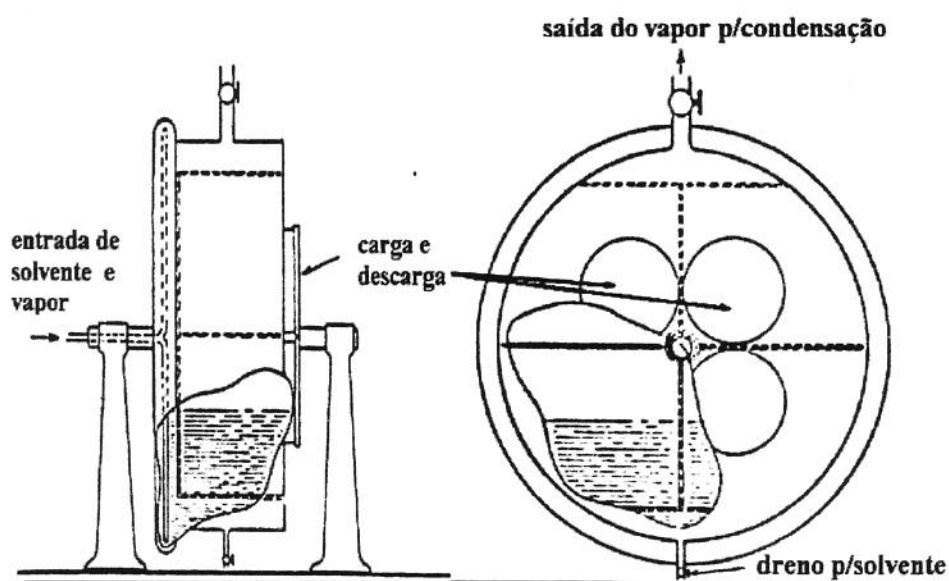


Figura 4.1 - Extrator rotatório contínuo - tipo Garnier

As vantagens do processo contínuo em relação ao processo estacionário são evidentes. O movimento rotacional do extrator, favorece um contato maior entre a matéria prima e o solvente, resultando em um rendimento maior. As perdas por evaporação são reduzidas, visto que o solvente cobre somente o fundo do tambor e não todo o material, como no caso dos extratores estacionários.

São necessários de 160 a 170 litros de solvente para extrair 100 kg de flores. A perda de solvente para 100 kg de flores é em torno de 8 a 10 litros, mas pode ser reduzida usando-se condensadores para recuperação de solvente. Um extrator rotatório faz o trabalho de 3 ou 4 extratores estacionários dispostos em bateria. Não obstante ser superior, em vários pontos, ao extrator estacionário, o extrator rotatório contínuo apresenta algumas desvantagens, tais como não ser recomendável para vegetais volumosos, como a lavanda, que não podem ser carregados e descarregados fácil e rapidamente.

Os extratores estacionários consistem, principalmente, em destiladores para o fracionamento do solvente e para a concentração da solução de óleo, em baterias de extração. Uma bateria é formada por três ou quatro extratores, quatro ou cinco tanques metálicos para solvente e solução, além de um evaporador destinado a concentrar a solução de óleo.

Os dois tipos de extratores: rotatório e estacionário utilizam o sistema contracorrente, ou seja, o extrato (solvente + óleo) do último extrator é adicionado no primeiro extrator, e assim sucessivamente. O conjunto giratório gira por uma hora a frio e mais meia hora com vapor na camisa. Em ambos os processos, cerca de 90% do solvente é recuperado por ebulição à pressão ambiente e o resto é retirado sob vácuo.

Removido o solvente, resta um resíduo semi-sólido, formado pela mistura do óleo essencial com quantidades de cêras, resinas e corantes. A separação é feita a frio, com etanol, na qual a maioria das cêras e resinas é insolúvel: a eventual permanência de traços é eliminada pelo resfriamento a -20°C e filtração. O extrato resultante contém óleo essencial, etanol e algum corante da flor, solúvel no éter. Removido o etanol, resta a essência.

4.2.2 - Óleos Voláteis Obtidos por Extração com Solventes Orgânicos

Os óleos extraídos por solventes orgânicos são relativamente escuros, pois contêm os pigmentos da planta que não são voláteis. Particularmente, no caso da extração de sementes há uma grande quantidade de óleos não voláteis (óleo vegetal, graxas, parafinas, etc.).

Uma equipe da estação experimental de agricultura de Möchern, perto de Leipzig, na Alemanha [GUENTHER, 1972], determinou a percentagem de óleo vegetal contido em algumas sementes, usando-se éter de petróleo como solvente, conforme consta na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Relação de óleo volátil e não volátil de sementes [GUENTHER, 1972]

Sementes	Óleo não volátil (%)	Óleo volátil (%)
Anis	18,59	2,97
Cominho	16,06	4,82
Aipo	31,32	3,03
Coentro	26,40	1,11
Erva-doce	16,71	4,51

Durante as extrações com as sementes, foi recuperado uma parte do óleo volátil, conforme mostra a Tabela 4.1. Verificou-se que quando há uma quantidade relativamente grande de óleos não voláteis, eles são capazes de reduzir a pressão de vapor e, conseqüentemente a taxa de vaporização dos óleos voláteis dissolvidos nos mesmos, ou seja, há uma tendência do óleo não volátil reter pequenas quantidades de óleo volátil.

4.2.3 - Propriedades dos Sólidos Particulados

O conhecimento das propriedades dos sólidos particulados é fundamental para o estudo de muitas operações unitárias como mistura, fragmentação, peneiramento, fluidização, armazenamento, separações mecânicas, adsorção, escoamentos de fluidos através de leitos granulares e extrações sólido/líquido ou sólido/gás.

De uma maneira geral as propriedades são de duas categorias:

- 1- as que só dependem da natureza das partículas $\Rightarrow$ forma, dureza, densidade, calor específico e condutividade das partículas,
- 2- as que se associam com todo o sistema $\Rightarrow$ densidade aparente, área específica, condutividade, permeabilidade e o ângulo de repouso natural.

Na segunda categoria, a propriedade passa a ser uma característica da amostra e não do sólido em si. Por exemplo, as propriedades do leito poroso constituído das partículas sólidas separadas umas das outras, dependem principalmente da porosidade do leito, que por sua vez está associada com a distribuição granulométrica das partículas além de outros fatores [GOMIDE, 1983].

4.2.3.1 - Distribuição granulométrica

Na análise granulométrica, utiliza-se quase que com a mesma frequência, peneiras padronizadas da série Tyler ou da série americana. Estas duas séries usam peneiras de malha 200 quase idênticas mas diferem ligeiramente quanto aos outros tamanhos. As características da série padronizada Tyler estão no Apêndice 4-A, onde se dá a abertura do furo em "pol" e "mm" e a espessura do fio. Em cada uma das séries de peneiras, o diâmetro do fio e o tamanho da malha, ou o número de aberturas por polegada linear, são ajustados de modo que a razão entre a dimensão dos furos de quaisquer duas peneiras consecutivas é uma constante da série, e constitui uma progressão geométrica para o tamanho dos furos. Conforme está no Apêndice 4-A, existem peneiras para a razão de $\sqrt{2}$ e $\sqrt[4]{2}$ [FOUST *et al.*, 1982].

As análises granulométricas de sólidos podem ser representadas por modelos de distribuição. Segundo MASSARANI [1986], os modelos a 2 parâmetros que descrevem satisfatoriamente a maioria dos casos de interesse são: Gates-Gaudin-Shumann (GGS), Rosin-RammLer-Bennet (RRB) e o modelo Log-normal (LN). Na Tabela 4.2 apresentam-se as equações dos modelos de distribuição, onde X é a fração acumulativa das partículas com diâmetro menor do que D.

MASSARANI [1986], propõe que os modelos GGS e RRB sejam utilizados de uma forma linear, que permita saber se os mesmos se ajustam ou não aos dados da distribuição granulométrica pela verificação do coeficiente de correlação da reta obtida. Entretanto, para o modelo LN não pode ser usada essa mesma metodologia, pois uma distribuição granulométrica será representada pelo modelo LN se, em um gráfico de $\ln(D)$ em função de X em escala de probabilidades, os pontos estiverem alinhados sob uma reta.

4.2.4 - Teoria da Extração de Sólidos com Solventes Orgânicos [TREYBAL, 1977]

O método de extração com solventes orgânicos depende da distribuição e proporção do constituinte solúvel no sólido, da natureza dos sólidos e do tamanho das partículas. À medida que a extração prossegue, a velocidade de extração diminui porque o gradiente de

concentração do soluto no solvente diminui, enquanto aumenta a viscosidade do solvente devido a grande quantidade do soluto.

Alguns fatores influenciam na velocidade de extração como o tamanho das partículas sólidas; a seletividade do solvente e uma baixa viscosidade. Às temperaturas mais altas, freqüentemente, aumentam a solubilidade do soluto no solvente e a agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente.

Tabela 4.2 - Modelos de distribuição, MASSARANI [1986].

Modelo	Parâmetros		Verificação	Observações	Diâmetro Médio de Sauter
	Adimensional	C/dimensão L			
Gates-Gaudin-Schumann (GGS): $X = \left(\frac{D}{K}\right)^m, D \leq K$	$m > 0$	$K = D_{100}$	Reta na representação gráfica $\ln D$ versus $\ln X$	Para $m=1$, a distr. é uniforme. Nos casos usuais $m>1$. Recai na distr. RRB para D pequeno	$\frac{(m-1)K}{m}, \quad p/m > 1$
Rosin-RammLer-Bennet (RRB): $X = 1 - e^{-(D/D')^n}$	$n > 0$	$D' = D_{63,2}$	Reta na representação gráfica $\ln D$ versus $\ln [\ln(1/1-X)]$	A forma "S" é verificada para $n>1$	$\frac{D'}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)}, \quad n > 1$
Log - Normal $X = [1 + \operatorname{erf}(Z)]/2$ $Z = \frac{\ln(D/D_{50})}{(\sqrt{2} \ln \sigma)}$ $\operatorname{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-Z^2} dZ$	$\sigma = \frac{D_{84,1}}{D_{50}} = \frac{D_{50}}{D_{15,9}} \geq 1$	D_{50}	Reta na representação gráfica $\ln D$ versus X em escala de probabilidades	Para $\sigma = 1$ todas as partículas tem o mesmo diâmetro.	$D_{50} \exp\left(-\frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right)$

Onde:

- (i) X é a fração em massa acumulada das partículas com diâmetro menor que D_i , ou seja $(1 - X_i)$,
- (ii) D é o diâmetro de abertura das peneiras, ou seja D_i ,
- (iii) K, m, n, D' são os parâmetros dos modelos.

Os cálculos para uma extração sólido/líquido em batelada podem ser feitos da seguinte maneira, considerando-se que a Figura 4.2 representa a operação toda, ou seja, mistura, agitação e separação mecânica das fases.

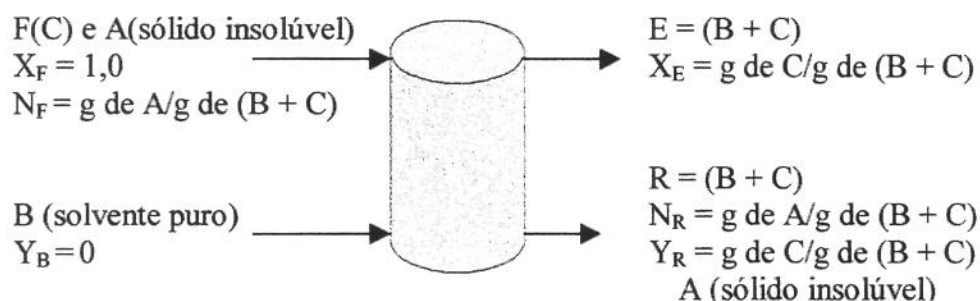


Figura 4.2 - Balanço de massa em um sistema de extração batelada.

O balanço de massa global será: $F + B = R + E$

Balanço de massa do soluto C: $F.X_F + B.Y_B = R.Y_R + E.X_E$

Balanço de massa do solvente B: $B = E(1 - X_E) + R(1 - Y_R)$

Sendo:

F = alimentação do soluto (C)

B = solvente puro

R = retenção do solvente e soluto no sólido insolúvel (B+C), após filtração a vácuo

E = extrato com grandes quantidades de solvente e soluto (B + C)

A = entrada e saída do sólido insolúvel

$X, Y = \text{g de C/g de (C + B)} \Rightarrow$ razão mássica de soluto livre de sólido insolúvel

$N = \text{g de A/g de (C + B)} \Rightarrow$ razão mássica de sólido insolúvel em uma mistura

Considerações:

- (i) A quantidade de sólido "A" é insolúvel no solvente, portanto a quantidade de sólido que entra = sai.
- (ii) Para o solvente "B" puro, $N=Y=0$ e para o sólido seco, $X=1,0$

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 – Matéria Prima

Conforme descrito no item 3.3.1 do capítulo 3.

4.3.2 – Metodologias

4.3.2.1 – Umidade

Conforme descrito no item 3.3.2.1 do capítulo 3.

4.3.2.2 - Tamanho das partículas

A camomila ($\cong 12,03\%$ de umidade) foi moída em um moinho elétrico de facas (TECNAL, modelo TE 340, Brasil). Em seguida foi determinada sua granulometria utilizando peneiras da série Tyler, com um agitador (Marca BELTER, Brasil).

A análise granulométrica da amostra de partículas sólidas é obtida classicamente através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas [PERRY & CHILTON, 1984]. Neste caso, foram utilizadas peneiras padronizadas da série Tyler, com uma diferença na abertura dos furos de $\sqrt[4]{2}$ [FOUST *et al.*, 1982].

Ao se efetuar a análise granulométrica, as peneiras são empilhadas, de modo que sobre uma peneira esteja outra de furos maiores. Sob a peneira do fundo é inserido um coletor e a amostra é colocada na peneira do topo. As peneiras, do sistema Tyler (mesh), utilizadas foram: o coletor, 170, 150, 115, 100, 80, 65, 60, 48, 35, 32, 28, sequencialmente. Ficou faltando a peneira 42, com diâmetro de furos igual a 0,351.

Os resultados de um ensaio em peneiras foram apresentados inicialmente em na Tabela 4.B.1 do Apêndice 4-B. A designação -28 + 32 significa partículas menores que a malha 28 e maiores que a malha 32. Os resultados foram apresentados na forma de histograma. Neste gráfico, o eixo vertical dá a fração em massa retida (ΔX_i) da amostra total que fica entre duas peneiras sucessivas. Os resultados podem ser também apresentados

em curva de fração acumulada. Esta curva foi construída admitindo-se que o material que fica entre duas peneiras tem um diâmetro de partícula que é igual a média aritmética das aberturas das duas peneiras.

Os modelos de distribuição Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Gates-Gaudin-Schumann (GGS) e log-normal (LN) foram usados para determinar quais desses modelos melhor se adaptavam à camomila moída e estabelecer o valor dos parâmetros da distribuição. O diâmetro médio de Sauter da partícula sólida foi determinado pelos modelos e comparado ao diâmetro médio dado pela equação do "Diâmetro Médio de Sauter":

$$d_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\Delta X_i}{d_{p_i}}} \quad (\text{eq. 4.1})$$

onde: $i = 1, 2, 3, \dots, k$

d_{p_i} = diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras,

ΔX_i = fração em massa retida na peneira "i".

Cada análise foi realizada com 100 gramas de camomila moída e colocada na última peneira que em seguida foi tampada e parafusada no vibrador, com movimento rotatório horizontal uniforme, durante 15 minutos. As peneiras eram pesadas a cada intervalo de 15 min até peso constante, que nas condições utilizadas no experimento foi observado na 3ª pesagem. Após pesar o material retido em cada peneira, calculou-se a fração em massa retida (ΔX_i), a fração em massa acumulada (X_i), a fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1 - X_i$) e o diâmetro médio das partículas (d_{p_i}).

4.3.3 - Processo de Extração com Solventes Orgânicos

A extração do óleo essencial da camomila moída com solventes orgânicos, conforme esquema apresentado na Figura 4.3, foi feita a frio (10°C) e temperatura ambiente (40°C), para minimizar a extração de ácidos graxos, graxas cuticulares e pigmentos presentes na matéria prima, bem como para evitar a evaporação do solvente. Neste método foram utilizados erlemeyers, com tampas de borracha, contendo a camomila e os solventes orgânicos: isopropanol e etanol, dentro de um shaker (MARCONI, modelo MA 830, Brasil)

com temperatura e agitação controladas. As extrações foram feitas em duas bateladas, ou seja, os frascos de erlemeyer (250 mL) à mesma temperatura foram colocados de uma única vez, variando-se outros parâmetros como relação solvente/matéria prima, tipo de solvente e tempo de operação. Em seguida, foi separado o sólido do extrato, por filtração à vácuo.

4.3.3.1 - Operação de uma extração

Inicialmente, foram pesadas 30 gramas de camomila moída ($\cong 12,03\%$ de umidade) com granulometria entre 0,50 mm a 0,088 mm e colocadas em oito erlemeyers (250 mL), sendo que em dois desses erlemeyers foram adicionados 120 mL de etanol e nos outros dois erlemeyers adicionou-se 180 mL de etanol. Utilizou-se o mesmo procedimento com os outros quatro erlemeyers, só que com isopropanol.

Após a extração com os solventes etanol e isopropanol, os erlemeyers foram pesados, novamente, com as tampas de borracha. Em seguida fez-se a filtração à vácuo e em capela. O filtrado obtido foi colocado em frascos de vidro âmbar com batoque e tampa com rosca. Pesou-se o filtrado e o guardou no refrigerador, dentro de uma caixa de isopor.

No dia seguinte, as placas de Petri foram pesadas e imediatamente com a placa de Petri ainda na balança analítica (marca METTLER, com capacidade para 200 g e precisão de 0,001 g), adicionou-se 20 mL do filtrado e o pesou novamente. Em seguida, colocou-as em cima do balcão, cobertas por uma toalha e com ar condicionado ligado, para posterior secagem do solvente. Quarenta e oito horas depois as placas de Petri foram pesadas, pois já estavam sem os solventes. Após 6 horas, foram pesadas novamente, para observar se o peso das mesmas mantinham-se constante. Teve-se o cuidado de manter a sala refrigerada, com temperatura em torno de 18°C, para evitar a evaporação do óleo essencial junto com o solvente. Observou-se que os extratos finais continham óleo essencial, graxas cuticulares e pigmentos.

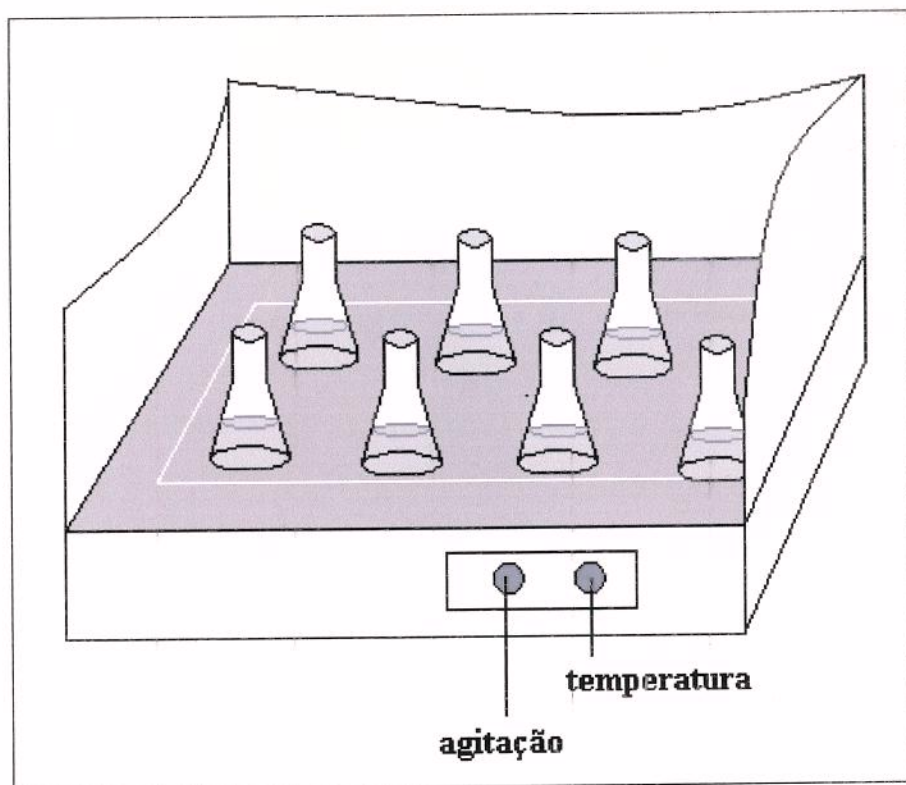


Figura 4.3 – **Aparelho experimental de extração com solventes orgânicos:**
“Shaker” com sistema de controle de temperatura e agitação.

4.3.4 - Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retidos na Torta.

As quantidades de óleo essencial e solvente retidas na torta, foram determinadas a partir dos balanços de massa. Supôs-se que a camomila, nas condições trabalhadas continha 5% de óleo total. Este valor foi estimado a partir do maior rendimento obtido pelo processo de extração com solventes orgânicos que foi de 4,1%.

O procedimento dos cálculos efetuados está no Apêndice 4-F, tendo como exemplo o experimento 1. Os demais resultados são mostrados na Tabela 4-D.2 do Apêndice 4-D.

4.3.5 - Planejamento Experimental

Neste processo estudou-se a influência de quatro fatores: tipo de Solvente (TS), relação sólido/solvente (RSS), tempo de extração (TE) e temperatura (T). Todos os fatores foram considerados quantitativos e tiveram variação em dois níveis.

Nível	-1	+1
Tipo de solvente (TS)	etanol	isopropanol
Relação sólido/solvente (RSS)	30 g/120 mL	30 g/180 mL
Temperatura (T)	10° C	40° C
Tempo de extração (TE)	4 horas	8 horas

4.3.6 - Variáveis do Processo

4.3.6.1 - Tipo de solvente

O etanol absoluto (VETEC P.A., 99,5) e o isopropanol (VETEC P.A., 99,5%) foram usados como solventes na extração. Estes solventes são álcoois permitidos pela legislação, para usos em alimentos. Estão presentes nos aromas de alimentos, onde têm função como solventes e como agentes ativos do aroma [DIMICK & HOSKIN, 1980].

4.3.6.2 - Relação sólido/solvente

Nas extrações com etanol e isopropanol, foram analisados dois níveis para a relação sólido/solvente, sendo 30 g de camomila moída/120 mL de solvente e 30 g de camomila moída/180 mL de solvente. Para manter a mesma relação sólido/solvente usada nos extratores rotatórios industriais, a massa de camomila não seria coberta pelo solvente. Portanto, escolheu-se estas relações de tal forma que a massa de camomila ficasse totalmente imersa no solvente, uma vez que o shaker tem movimento circular horizontal.

4.3.6.3 - Tempo de extração

Como o tempo de extração está intimamente ligado à natureza do óleo essencial contido na matriz sólida, aos custos de produção, rendimento e qualidade do produto, fez-se as extrações com solventes orgânicos em 4 horas e 8 horas. Escolheu-se esses tempos de extração embasados em tempos reportados na literatura.

4.3.6.4 - Temperatura

Foram escolhidas as temperaturas de 10°C e 40°C, para minimizar a extração de ácidos graxos, graxas cuticulares e pigmentos presentes na matéria prima, bem como para evitar a evaporação do solvente.

4.3.7 - Análise dos Dados

4.3.7.1 – Rendimento do processo

Os rendimentos dos extratos (óleo essencial, graxas e pigmentos) obtidos nas extrações com solventes orgânicos, foram calculados dividindo-se a massa de óleo essencial, massa de graxas e pigmentos coletadas pela massa de camomila seca, ou seja $\%R = (M_{\text{extrato}} / M_{\text{camomila seca}}) \cdot 100$ e $\%R = (M_{\text{óleo essencial}} / M_{\text{camomila seca}}) \cdot 100$. Para o cálculo da massa do óleo essencial contida no filtrado (solvente + extrato), tomar-se-á como exemplo o experimento 1, se 0,145 g de óleo essencial evaporou da placa de Petri, que continha 20,450 g de filtrado (extrato + solvente), para saber quanto de óleo essencial havia em 87,031 g de filtrado total (obtido nas filtrações dos erlemeyers) fez-se uma regra de três:

essa massa corresponde a massa total de óleo essencial, considerada nos cálculos do rendimento. Os demais resultados foram apresentados na Tabela 4-E.3 do Apêndice 4-E.

4.3.7.2 – Propagação de erros

Conforme descrito no item 3.3.6.2 do capítulo 3. Por outro lado, o desvio percentual (Δ) foi calculado pelo módulo da diferença entre o valor teórico e o valor experimental em relação ao valor teórico, vezes 100 %, ou seja:

$$\Delta = \left| \frac{V_{\text{teórico}} - V_{\text{experimental}}}{V_{\text{teórico}}} \right| \cdot 100$$

4.3.8 – Caracterização do Óleo Essencial Contido nos Extratos

Foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item 3.3.7 do capítulo 3, só que injetou-se diretamente 1 µl do filtrado.

4.3.8.1 - Quantificação do óleo essencial e graxas nos extratos

A determinação da quantidade de óleo essencial contida nos extratos, foi feita por gravimetria [SPRICIGO, 1998]. As placas de Petri foram colocadas em uma estufa com recirculação de ar (QUIMIS, modelo Q.314.242) a 165°C, durante 6 horas. Em seguida foram resfriadas em dessecadores durante 30 minutos. Pesou-se, e novamente foram colocadas na estufa por períodos sucessivos de 3 horas até se obter peso constante.

Nesta temperatura, os óleos essenciais são volatilizados, permanecendo apenas as graxas cuticulares e pigmentos. A quantidade de óleos essenciais em cada amostra foi calculada relacionando-se a massa perdida na estufa com a massa inicial. Essas análises foram feitas em duplicatas para cada experimento. Os resultados foram apresentados na Tabela 4-E.1 do Apêndice E.

4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 - Distribuição Granulométrica

A Figura 4.4 apresenta a relação entre a fração em massa retida (ΔX_i) e o diâmetro médio das partículas (dp_i), enquanto que a Figura 4.5, apresenta a relação entre a fração em massa acumulada (X_i) e a fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1-X_i$) em função do diâmetro de abertura das peneiras (D_i). Os dados detalhados encontram-se na Tabela 4-B.1 no Apêndice 4-B.

Por outro lado, a curva de distribuição de tamanho das partículas na amostra apresentada na Figura 4.4 indica, entre outras características do material, o intervalo de variação dos diâmetros, bem como as dimensões predominantes na amostra. O primeiro pico acentuado na curva caracteriza a predominância do tamanho das partículas retidas na peneira de mesh 60 (diâmetro médio das partículas 0,27 mm), enquanto que no segundo pico predomina as partículas retidas na peneira de mesh 35 (diâmetro médio das partículas 0,46 mm).

Ao utilizar a análise granulométrica diferencial supôs-se que todas as partículas de uma dada fração apresentam o mesmo tamanho, que é a média aritmética das aberturas das malhas das duas peneiras entre as quais a fração ficou retida.

No entanto, o uso das análises acumuladas não requer esta hipótese. A relação entre a fração em massa acumulada retida (X_i) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i) pode ser visto como uma função contínua passível de tratamento matemático. Por esta razão, a utilização das análises acumuladas conduz, em princípio, a resultados mais exatos do que os obtidos a partir da análise diferencial. As curvas da Figura 4.5 representam a análise granulométrica acumulada de retidos (X_i) e os não retidos ($1-X_i$), sob a forma de curvas contínuas.

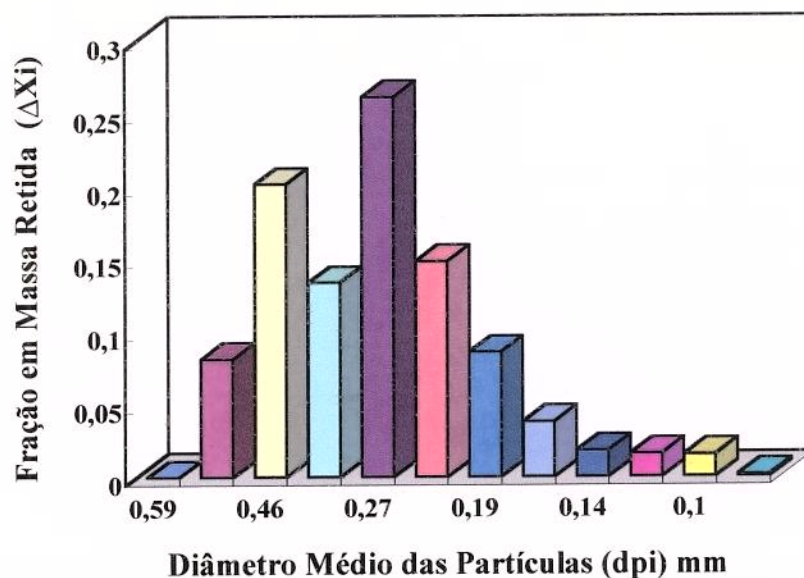


Figura 4.4 - Relação entre a fração em massa retida (ΔX_i) e o diâmetro médio das partículas (d_{p_i})

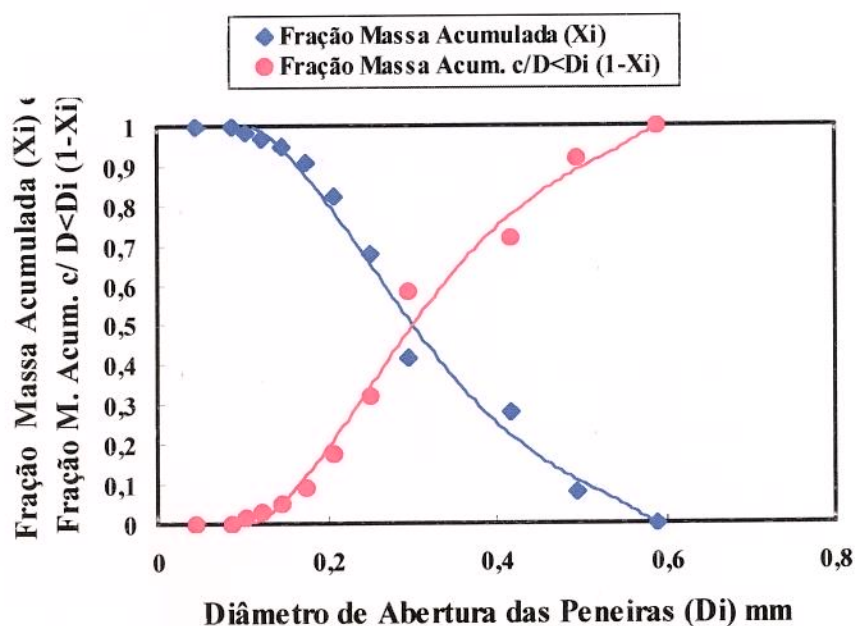


Figura 4.5 - Relação entre a fração em massa acumulada (X_i) e fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1 - X_i$) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i).

4.4.2 - Diâmetro Médio das Partículas da Camomila Moída

Existem diversas maneiras de se calcular o diâmetro médio de partículas e que podem ser definidos para um dado material constituído de partículas de vários tamanhos. Dos diferentes critérios que têm sido adotados para obter diâmetros médios, escolheu-se o Diâmetro Médio de Partículas de Sauter.

Como o material moído foi separado por granulometria em peneiras com diâmetro de furos de 0,590 mm a 0,088 mm, calculou-se o Diâmetro Médio de Sauter, através da equação 4.1 (item 4.3.2.2), que foi igual a $0,280 \pm 0,035$ mm. Verificou-se que os modelos de Gates-Gaudin-Shumann $\{\ln(1-X_i) = m \ln D_i - m \ln K\}$ e Rosin-Rammler-Bennet $\{\ln[\ln(1/(1-X_i))] = n \ln D_i - n \ln D'\}$ ajustam-se aos dados experimentais com um desvio de 6,07% e 6,78%, respectivamente, conforme dados apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 e na Tabela 4.3. Para o modelo de RRB, o valor de D' também pode ser obtido da Figura 4.8, para $D_{63,2}$, tem-se $D' = 0,32$.

Através da Figura 4.8, pode-se calcular o parâmetro adimensional, em uma primeira estimativa, $\sigma = D_{84,1}/D_{50} = D_{50}/D_{15,9} \geq 1$. Como as relações do parâmetro adimensional apresentaram valores diferentes 1,621 e 1,526, os dados experimentais foram avaliados em um gráfico de $\ln D_i$ em função de X_i na escala de probabilidades.

Tabela 4.3 - Resultados dos parâmetros dos modelos de distribuição

Equação dos modelos	Coef. de correlação	Diâm. Médio de Sauter mm	Desvio Exp.(%)
GGS: $\ln(1-X_i) = 2,99945 \ln D_i - 2,42851$	0,9312	0,297	-6,07
RRB: $\ln[\ln(1/(1-X_i))] = -2,2385 \ln D_i - 3,3231$	0,9646	0,261	6,78
Log-Normal: $\sigma=0,47/0,29=1,621 \neq 0,29/0,19=1,526$	-	-	-

Considerou-se o Diâmetro Médio de Sauter teórico = 0,280 mm

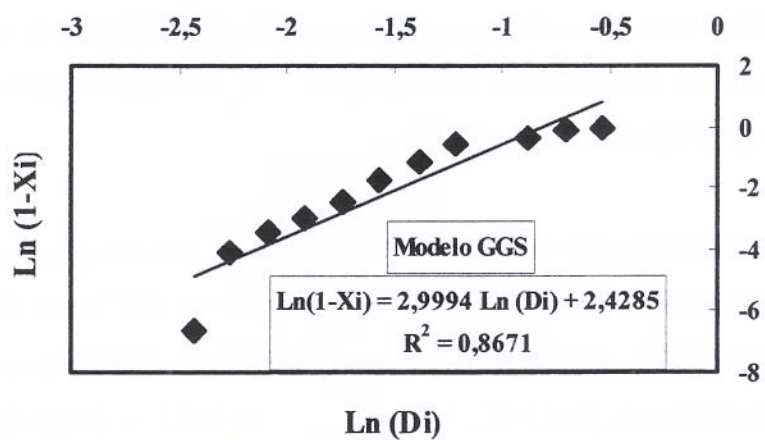


Figura 4.6 - Modelo de distribuição de Gates-Gaudin-Shumann

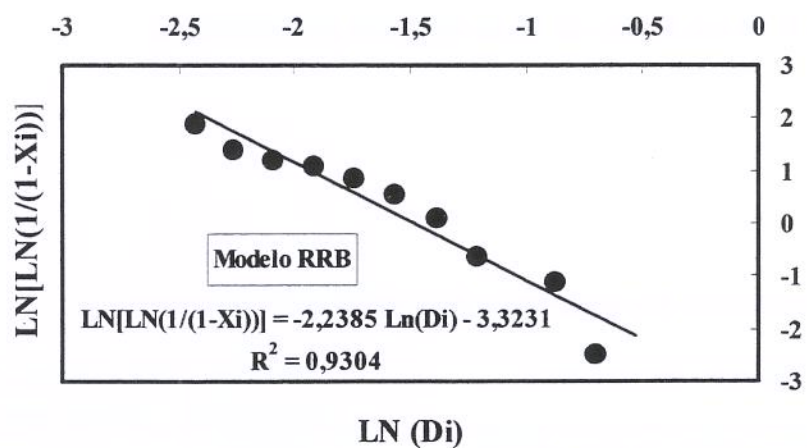


Figura 4.7 - Modelo de distribuição de Rosin-Rammler-Bennet

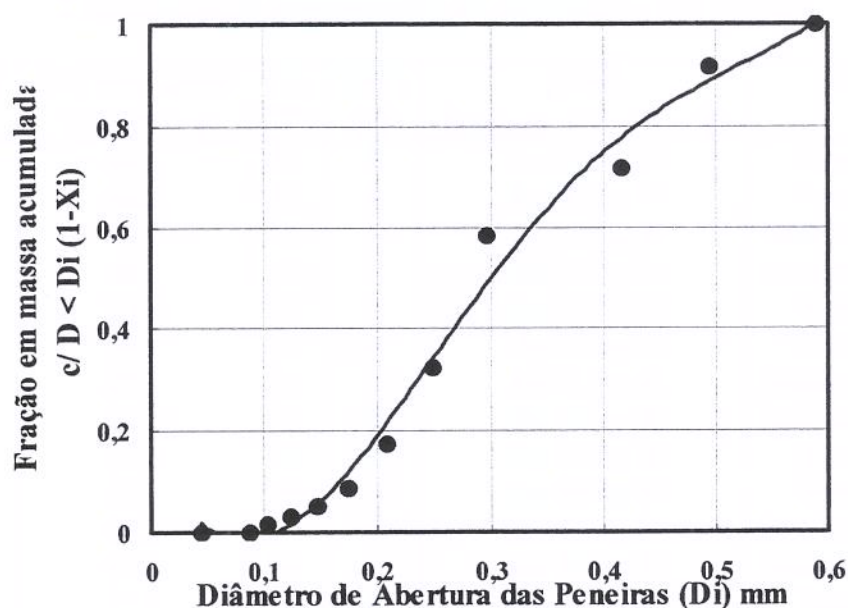


Figura 4.8 - Dados experimentais da análise granulométrica

4.4.3 - Resultados das Extrações com Solventes Orgânicos

Foram realizados 16 ensaios experimentais pelo processo de extração com solventes orgânicos, conforme resultados apresentados nas Tabelas 4.4, 4-C.1, 4-D.1, situadas nos Apêndices 4-C e 4-D, respectivamente. A propagação de erro foi calculada conforme descrição da seção 3.3.6.2 e apresentou uma variação pequena (Tabela 4-C.1 do Apêndice 4-C).

Os resultados das extrações com solventes orgânicos apresentados na Tabela 4.4 e nas Figuras 4.9 a 4.12 representam o comportamento do rendimento do óleo essencial e da graxa cuticular, em diferentes condições de razão de sólido/solvente(RSS) e tempo de extração (TE), nas temperaturas de 10°C e 40°C.

Tabela 4.4 - Resultados do Planejamento Experimental 2⁴

Ensaio	(TS)	(RSS) (g de sólido/mL de solvente)	(TE) (h)	(T) (°C)	Rend. óleo (%) $\pm 2,00 \times 10^4$	Rend.graxa(%) $\pm 1,90 \times 10^4$
1	Etanol	30 g/120 mL	4	10	2,34	2,63
2	Etanol	30 g/180 mL	4	10	2,69	2,43
3	Isopropanol	30 g/120 mL	4	10	1,77	1,69
4	Isopropanol	30 g/180 mL	4	10	1,64	1,47
5	Etanol	30 g/120 mL	8	10	2,67	2,69
6	Etanol	30 g/180 mL	8	10	2,62	2,54
7	Isopropanol	30 g/120 mL	8	10	1,72	1,64
8	Isopropanol	30 g/180 mL	8	10	1,70	1,45
9	Etanol	30 g/120 mL	4	40	3,49	3,95
10	Etanol	30 g/180 mL	4	40	4,10	3,98
11	Isopropanol	30 g/120 mL	4	40	2,42	2,58
12	Isopropanol	30 g/180 mL	4	40	2,79	2,88
13	Etanol	30 g/120 mL	8	40	3,71	4,39
14	Etanol	30 g/180 mL	8	40	3,95	4,16
15	Isopropanol	30 g/120 mL	8	40	2,89	2,83
16	Isopropanol	30 g/180 mL	8	40	3,23	2,99

O comportamento dos diagramas de blocos das Figuras 4.9 a 4.12 indicam que, tanto o rendimento de óleo essencial, quanto de graxa cuticular aumentam à temperatura de 40°C, conforme mostram os resultados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Aumento percentual entre os experimentos de 10°C e 40°C

Comparação entre os experimentos	Aumento % em óleo essencial	Aumento % em graxas cuticulares
1 e 9	50	50
2 e 10	52	64
3 e 11	37	53
4 e 12	70	91
5 e 13	39	63
6 e 14	51	64
7 e 15	68	73
8 e 16	90	70

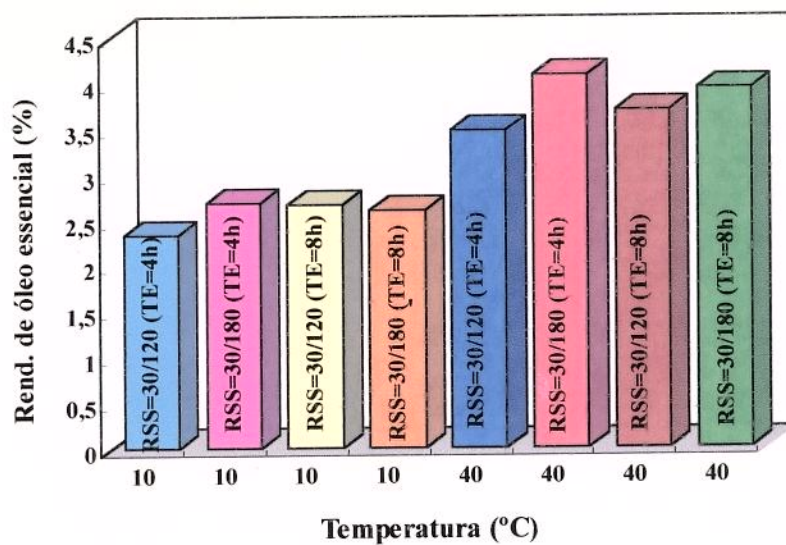


Figura 4.9 - Rendimento do óleo essencial em diferentes condições de RSS e TE, nas temperaturas de 10°C e 40°C, para o solvente etanol.

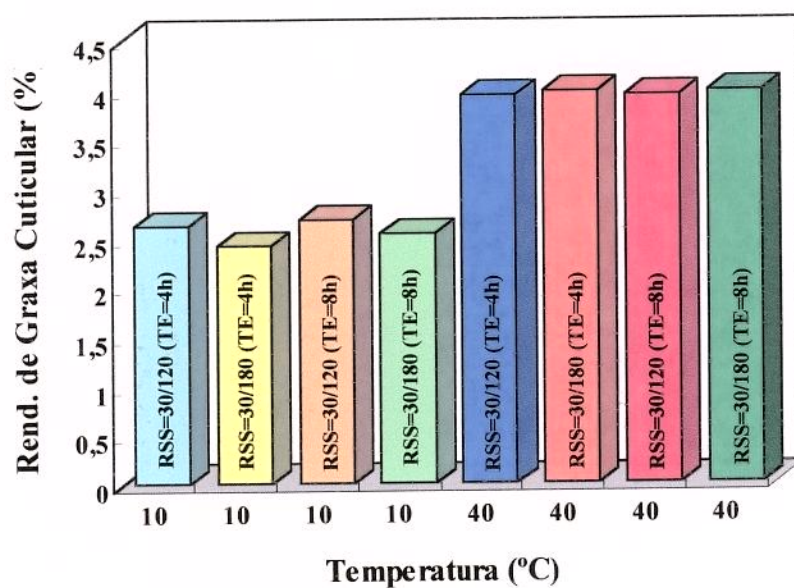


Figura 4.10 - Rendimentos da graxa cuticular em diferentes condições de RSS e TE, nas temperaturas de 10°C e 40°C, para o solvente etanol.

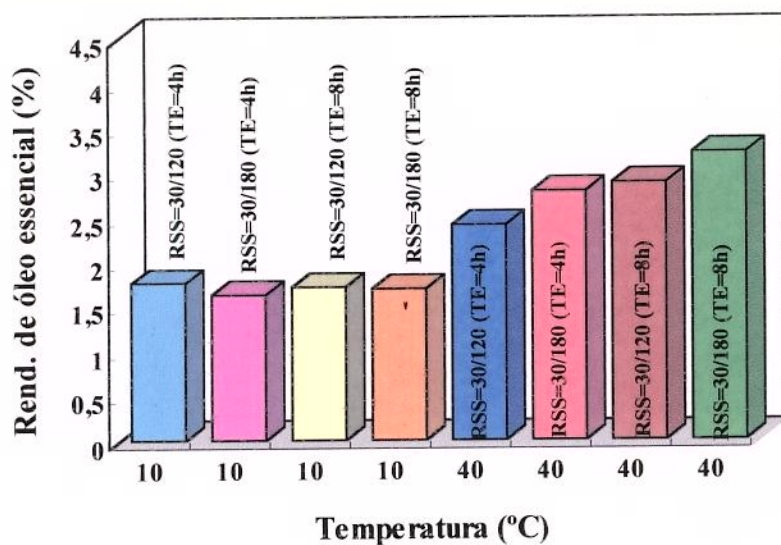


Figura 4.11 - Rendimento do óleo essencial em diferentes condições de RSS e TE, nas temperaturas de 10°C e 40°C, para o solvente isopropanol.

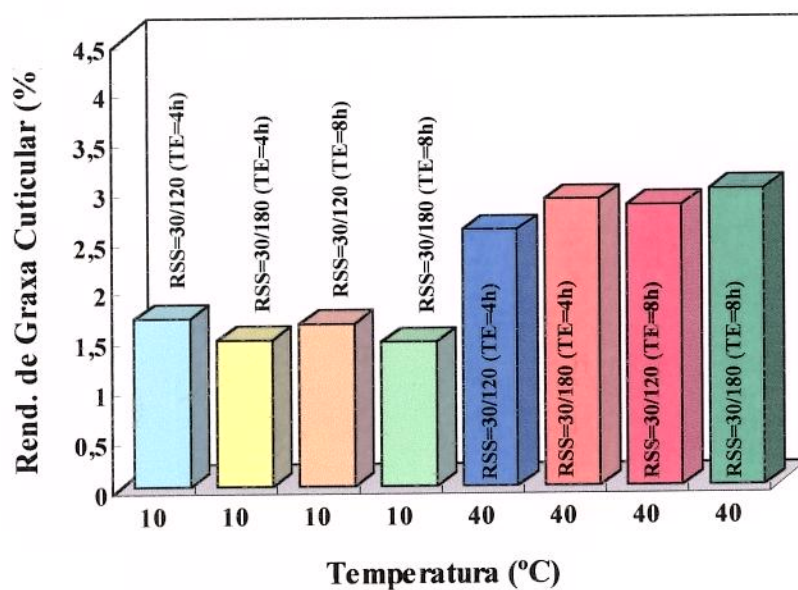


Figura 4.12 - Rendimento da graxa cuticular em diferentes condições de RSS e TE, nas temperaturas de 10°C e 40°C, para o solvente isopropanol.

A relação de sólido/solvente de 30g/180mL apresentou rendimentos melhores que a relação 30g/120mL. Por outro lado, dobrando o tempo de extração de 4 horas para 8 horas, o rendimento melhorou entre 5% a 20%, o que talvez, não justifique dobrar o tempo de extração. Esta relação depende do valor do extrato obtido e do custo de produção. Entre os solventes etanol e isopropanol, o etanol foi o melhor, além de ser mais barato no mercado. O etanol extraiu mais extrato devido a sua polaridade ser mais alta que a do isopropanol.

Com os resultados obtidos experimentalmente (Tabela 4.4) pode-se calcular, além da média global, 15 efeitos: quatro efeitos principais, seis interações de dois fatores, quatro interações de três fatores e uma interação de quatro fatores.

A primeira análise do planejamento mostrou que os efeitos principais foram mais importantes na formulação do modelo do que a interação de quatro, três e até mesmo de dois fatores. A Tabela 4.6 mostra claramente que alguns efeitos foram bem mais significativos que outros. Como as interações de dois fatores não foram significativas, refez-se a estimativa só com os efeitos principais (Tabela 4.7).

Tabela 4.6 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4

Média do rendimento = 2,7331		
Efeitos principais:		Probabilidade > F
Tipo de solvente (TS)	$3,431756 \pm 3,4317$	0,0001
Razão sólido/solvente (RSS)	$0,182756 \pm 0,1827$	0,0442
Tempo de extração (TE)	$0,097656 \pm 0,0976$	0,1082
Temperatura (T)	$5,557806 \pm 5,5578$	0,0001
Interações de 2 fatores:		Probabilidade > F
(TS)-(RSS)	$-0,021756 \pm 0,0217$	0,3989
(TS)-(TE)	$0,021756 \pm 0,0217$	0,3989
(TS)-(T)	$0,011556 \pm 0,0115$	0,5314
(RSS)-(TE)	$0,029756 \pm 0,0297$	0,3302
(RSS)-(T)	$0,124256 \pm 0,1242$	0,0788
(TE)-(T)	$0,031506 \pm 0,0315$	0,3177

O tempo de extração não foi tão significativo ($p=0,0735$) quanto a interação entre a razão sólido/solvente e a temperatura ($p=0,0478$). Já a temperatura e o tipo de solvente

tiveram uma influência significativa no rendimento do processo ($p=0,0001$), com um rendimento médio de 2,73 e um coeficiente de correlação, $r^2 = 97,46$, significando que aproximadamente 97,46% da variação no rendimento foi causada pelos fatores experimentais (TS, RSS e T), ficando apenas 2,54% com os resíduos.

Tabela 4.7 - Estimativa dos parâmetros dos efeitos principais e interações de dois fatores

Média do rendimento = 2,7331		
Efeitos principais:		Probabilidade > F
Tipo de solvente (TS)	$3,431756 \pm 3,4317$	0,0001
Razão sólido/solvente (RSS)	$0,182756 \pm 0,1827$	0,0210
Tempo de extração (TE)	$0,097656 \pm 0,0976$	0,0735
Temperatura (T)	$5,557806 \pm 5,5578$	0,0001
Efeitos das interações de dois fatores		
(RSS)/(T)	$0,124256 \pm 0,1242$	0,0478

Tabela 4.8 - Análise da Variância

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	Teste F	Probabilidade F
Modelo	9,39423	5	1,878846	76,90	0,0001
Erro	0,24431	10	0,024431		
Total.....	9,63854	15			
Média dos rendimentos = 2,7331					
Coeficiente de explicação = $r^2 = 0,9746$					

Os valores determinados para as 6 interações de dois fatores, quatro interações de 3 fatores e uma interação de quatro fatores, podem ser atribuídos às flutuações aleatórias inerentes ao processo, isto é, ao ruído embutido nos valores das respostas. Elevando cada um deles ao quadrado tem-se uma estimativa da variância de um efeito. Uma média dos 11 valores deu uma estimativa conjunta com 10 graus de liberdade (porque são valores independentes), conforme valores da Tabela 4.8.

4.4.4 - Caracterização dos Extratos Obtidos com Solventes Orgânicos

Todos os cromatogramas apresentaram um comportamento semelhante, com pequenas variações nas composições das principais substâncias do óleo essencial da camomila. Por isto, escolheu-se o cromatograma do experimento nº. 9, representado na Figura 4.13. Por outro lado, a Tabela 4.9 mostra o tempo de retenção e a área percentual das principais substâncias do óleo essencial da camomila, sendo o α -bisabolol e a matricina (camazuleno) as duas substâncias mais importantes. Às temperaturas de 10°C e 40°C, verificou-se que o camazuleno está na forma de pró-camazuleno matricina [VALFRÉ, 1990], enquanto que nas destilações por arraste a vapor, só aparece a substância camazuleno, devido a temperatura utilizada no processo. No Apêndice 3-D encontram-se as estruturas químicas das substâncias que constituem o óleo essencial de camomila.

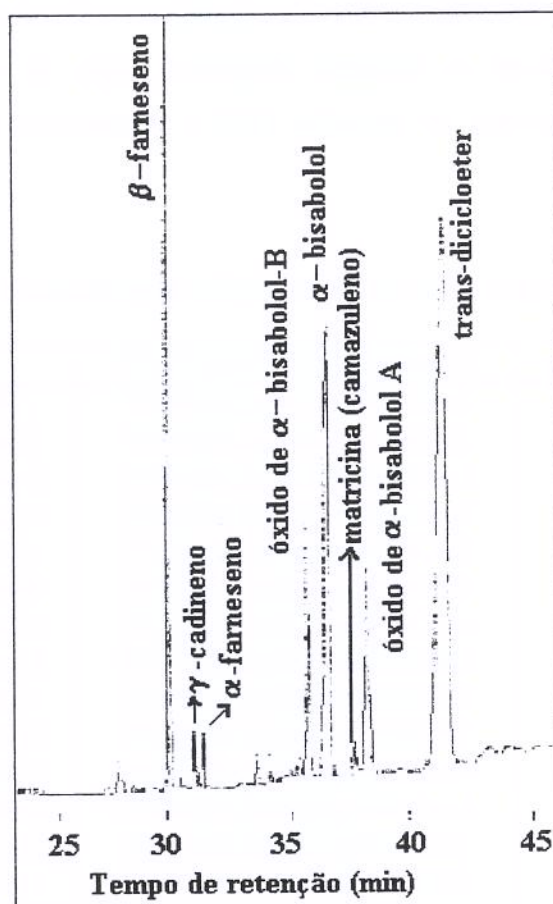


Figura 4.13 - Cromatograma do experimento 9 - EtOH:30g/120mL/4h/40°C.

Tabela 4.9 - Relação das principais substâncias no óleo essencial da camomila, obtida pela extração com solventes orgânicos, referente ao experimento nº. 9.

Principais substâncias	Tempo de retenção (min)	Área (%)
β -farneseno	29,933	0,0672
γ -cadineno	31,325	0,0036
α -farneseno	35,400	0,0039
Óxido de α -bisabolol B	36,808	0,0276
α -bisabolol	36,742	0,0734
Matricina (camazuleno)	37,742	0,0037
Óxido de α -bisabolol A	38,317	0,0275
Trans-dicicloeter PM 200	41,642	0,1463
Solvente (etanol)		99,5018
Não identificados		0,1450

A Tabela 4.10 apresenta todas as condições utilizadas, nos 16 experimentos realizados, considerando-se a seguinte sequência: tipo de solvente (TS), relação sólido/solvente (RSS), tempo de extração (TE) e temperatura (T) com seus referidos códigos.

Tabela 4.10 - Códigos relativos às condições experimentais dos 16 experimentos.

Experimentos	Condições (TS/RSS/TE/T)	Códigos
1	EtOH/30g/120mL/4h/10°C	1-EtOH/120/4/10
2	EtOH/30g/180mL/4h/10°C	2-EtOH/180/4/10
3	IsoOH/30g/120mL/4h/10°C	3-IsoOH/120/4/10
4	IsoOH/30g/180mL/4h/10°C	4-IsoOH/180/4/10
5	EtOH/30g/120mL/8h/10°C	5-EtOH/120/8/10
6	EtOH/30g/180mL/8h/10°C	6-EtOH/180/8/10
7	IsoOH/30g/120mL/8h/10°C	7-IsoOH/120/8/10
8	IsoOH/30g/180mL/8h/10°C	8-IsoOH/180/8/10
9	EtOH/30g/120mL/4h/40°C	9-EtOH/120/4/40
10	EtOH/30g/180mL/4h/40°C	10-EtOH/180/4/40
11	IsoOH/30g/120mL/4h/40°C	11-IsoOH/120/4/40
12	IsoOH/30g/180mL/4h/40°C	12-IsoOH/180/4/40
13	EtOH/30g/120mL/8h/40°C	13-EtOH/120/8/40
14	EtOH/30g/180mL/8h/40°C	14-EtOH/180/8/40
15	IsoOH/30g/120mL/8h/40°C	15-IsoOH/120/8/40
16	IsoOH/30g/180mL/8h/40°C	16-IsoOH/180/8/40

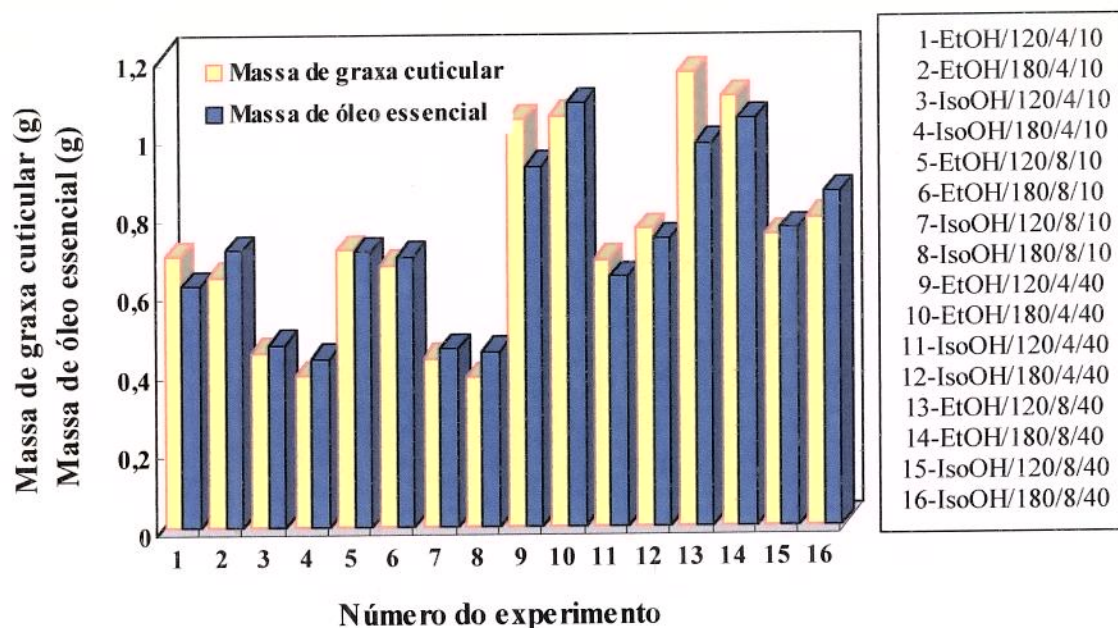


Figura 4.14 - Relação entre a massa de óleo essencial e a massa de graxa cuticular, em todos os experimentos.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

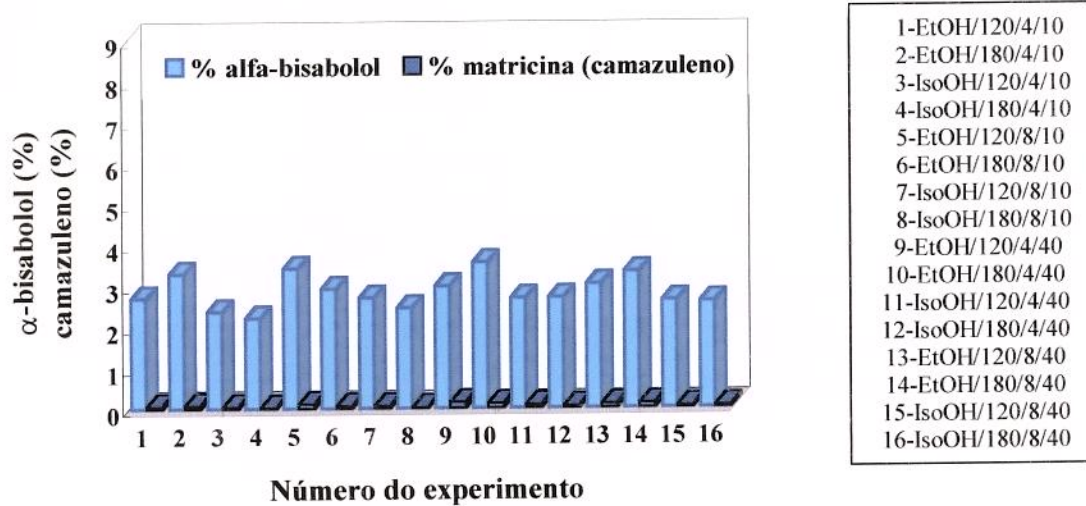


Figura 4.15 -Percentagens do α -bisabolol e matricina (camazuleno) no extrato, em todos os experimentos.

A quantificação do óleo essencial e das graxas, representada pela Figura 4.14, foi feita conforme procedimento descrito na seção 4.3.8.1. O etanol foi um solvente melhor do que o isopropanol, pois apresentou um rendimento maior tanto em óleo essencial quanto em graxas, mas com o aumento da temperatura de 10°C para 40°C, essa quantidade de óleo essencial e graxas extraídas foi significativamente maior, conforme dados apresentados na Tabela 4.4. Portanto a temperatura teve uma influência maior sobre os rendimentos de óleo essencial e graxas do que os outros fatores.

A análise dos resultados (Figura 4.15 e Tabela 4-E.2) mostram que, em média, a percentagem da matricina (camazuleno) e do α -bisabolol, foram menores para o tempo de 8 horas de extração (5%) e (2,4%), respectivamente, do que para o tempo de extração de 4 horas. As percentagens do α -bisabolol e matricina (camazuleno) apresentadas na Figura 4.15, foram calculadas com base na massa de extrato, enquanto que na Figura 4.16 e Tabela 4-E.3 seus cálculos foram feitos com base na massa de óleo essencial. E, também, apresentaram percentagens da matricina (camazuleno) e do α -bisabolol, em média, menores para o tempo de 8 horas de extração (5,5%) e (2,2%), respectivamente, do que para o tempo de 4 horas. Como a diferença percentual do α -bisabolol é pequena, pode ser devido a erros experimentais, quanto a matricina, talvez uma pequena parcela tenha se transformado em camazuleno, devido ao longo tempo em contato com o solvente.

Por outro lado, a média percentual do α -bisabolol, com base na massa de óleo essencial (Figura 4.16 e Tabela 4-E.3), à temperatura de 10°C foi 15% menor do que a média percentual à temperatura de 40°C. No entanto, a média percentual da matricina, com base na massa de óleo essencial, à temperatura de 10°C foi 100% menor do que a média percentual à temperatura de 40°C.

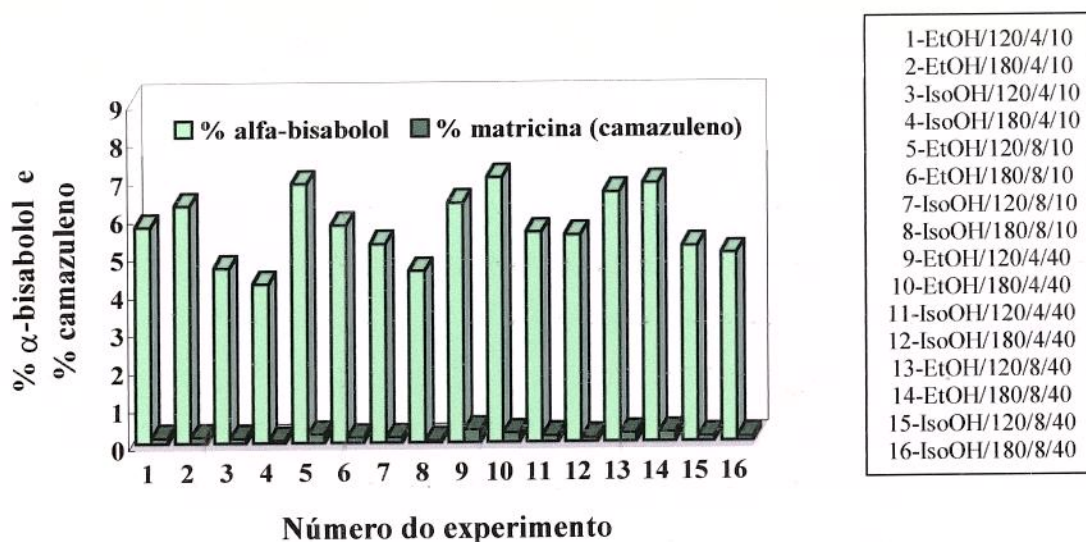


Figura 4.16 – Percentagens do α -bisabolol e matricina (camazuleno) no óleo essencial, em todos os experimentos.

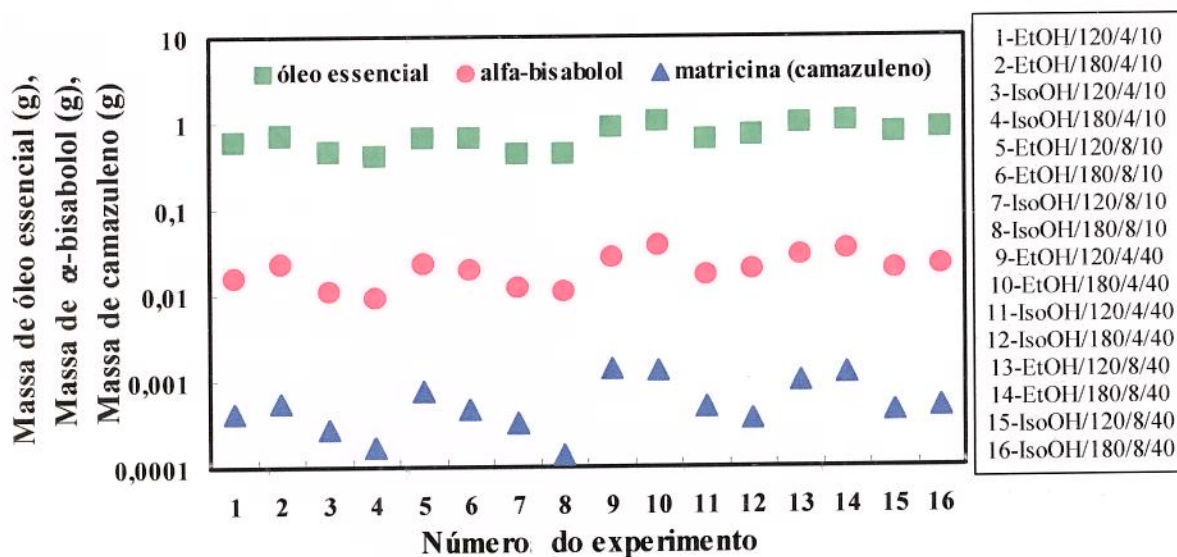


Figura 4.17 - Relação entre as massas de óleo essencial, α -bisabolol e matricina (camazuleno), em todos os experimentos.

Já os resultados da Figura 4.17 e Tabela 4-E.4 representam a relação entre a massa de óleo essencial, α -bisabolol e matricina (camazuleno). Apesar do etanol ter sido o melhor solvente para obtenção do α -bisabolol e matricina (camazuleno), a quantidade de α -bisabolol e matricina (camazuleno) foi significativamente influenciada pelo aumento da temperatura de 10°C para 40°C, para os experimentos que também utilizaram isopropanol. No entanto, para as relações sólido/solvente de 30g/180mL com isopropanol, a percentagem de α -bisabolol e matricina (camazuleno), tanto no extrato (Tabela 4-E.2) quanto no óleo essencial (Tabela 4-E.2) foram menores, mas, mais acentuada para a matricina. Este fato sugere que o isopropanol, além de não ser um solvente apropriado para se obter a matricina, provavelmente, oxida-a em camazuleno ou em outro composto. Isto porque quanto maior a quantidade de isopropanol e maior o tempo de contato com a matricina, menor é quantidade de matricina obtida.

Por outro lado, uma análise dos resultados da Tabela 4.E.3, mostra que a percentagem de óleo essencial é maior para o solvente isopropanol, apesar do rendimento do extrato ter sido maior com o solvente etanol. Isto indica, provavelmente que, o isopropanol tem muito mais afinidade com as substâncias constituintes do óleo essencial do que com as substâncias constituintes da graxa cuticular.

Comparando-se os experimentos realizados a 10° e 40°C, apresentados nas Figuras 4.17 e 4.18 e reportados na Tabela 4.11, verificou-se um aumento significativo tanto da quantidade de α -bisabolol, quanto da quantidade de matricina (camazuleno). No entanto, em média, para se obter grandes quantidades α -bisabolol e matricina (camazuleno), pode-se trabalhar com as condições de operação do experimento nº 10.

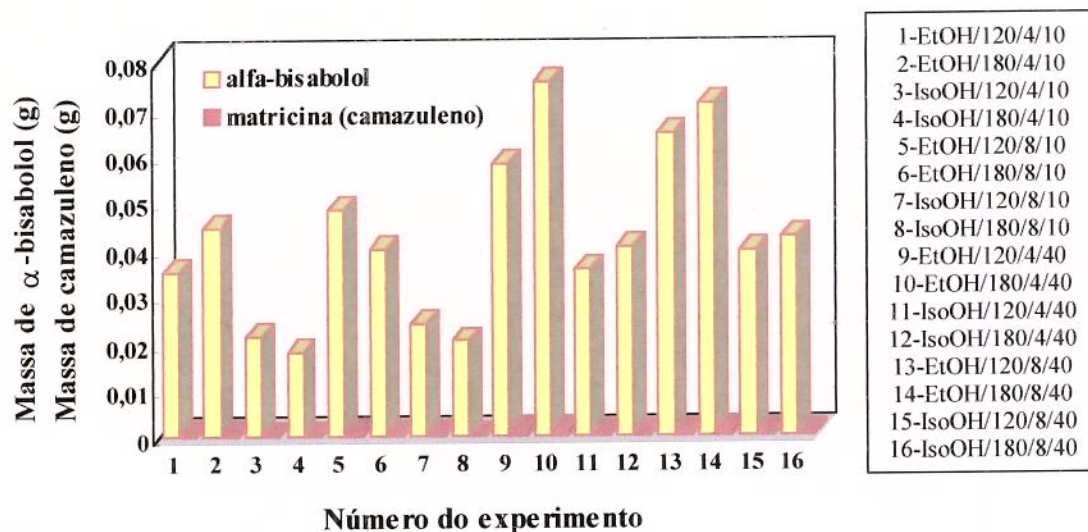


Figura 4.18 - Relação entre as massas de α -bisabolol e a matricina (camazuleno), com base na massa de óleo essencial, para todos os experimentos.

Tabela 4.11 - Comparação percentual entre os experimentos realizados em condições similares, nas temperaturas de 10°C e 40°C.

Comparação entre os experimentos	Aumento % do α -bisabolol	Aumento % da Matricina (camazuleno)
1 e 9	65	221
2 e 10	70	128
3 e 11	65	82
4 e 12	122	118
5 e 13	33	26
6 e 14	79	160
7 e 15	65	44
8 e 16	108	292
Média	54	134

4.5 - CONCLUSÕES

- Enquanto o diâmetro médio das partículas calculado pela equação do Diâmetro Médio de Sauter foi de $0,280 \pm 0,035$ mm, os diâmetros médio das partículas determinados pelos modelos de Gates-Gaudin-Shumann e Rosin-RammLer-Bennet foram 0,297 mm e 0,261 mm, respectivamente.
- Dobrando-se o tempo de extração de 4 horas para 8 horas, o aumento no rendimento não foi tão expressivo (variou de 5% a 20%) e dependendo do valor do óleo essencial da camomila no mercado, a relação custo/benefício não se justifica.
- O etanol foi o melhor solvente, pois extraiu mais extrato do que o isopropanol, no entanto, o isopropanol extraiu mais óleo essencial do que o etanol. Por outro lado o aumento da temperatura de 10°C para 40°C acarretou um aumento de rendimento entre 55,5% e 50,9%, em média, de óleo essencial e graxas, para os dois solventes.
- A análise do planejamento fatorial 2^4 mostrou que a temperatura e o tipo de solvente tiveram uma influência significativa no rendimento do processo ($p=0,0001$ ou $\alpha=0,01$) e que 97,46% da variação no rendimento foi explicada pelos fatores experimentais (TS, RSS e T).
- Comparando-se os experimentos realizados a 10°C e 40°C, verificou-se um aumento significativo nas massas de α -bisabolol e da matricina (camazuleno) de 54% e 134%, em média, com base na massa de óleo essencial. No entanto, o aumento foi mais expressivo para a matricina (camazuleno).
- Após as extrações de 8 horas com etanol e isopropanol, verificou-se que a umidade da torta (depois da filtração e secagem em temperatura ambiente) havia diminuído 35% e 26%, enquanto para as extrações de 4 horas com etanol e isopropanol diminuiu 27% e 17%, respectivamente.

4.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARATA, E. S. L, FERREIRA, S. H., SALLES, S. L. M., QUEIROZ, S. R. R., HELUY NETO, N. E., CORAZZA, R. & FARIAS, R. C., 1998. **Medicamentos - a partir de plantas medicinais no Brasil**. Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro.
- BUCHNER, E. 1836. In: GUENTHER, E. **The Essential Oils**. New York. D. Van Nostrand Company, Inc. v.1, 2^a ed., 1972.
- CORRÊA JUNIOR, C. 'MANDIRITUBA': NOVA CULTIVAR BRASILEIRA DE CAMOMILA. **Horticultura brasileira**, Brasília, v.13, n.1, p.61, 1995.
- DIMICK, P. S. & HOSKIN, J. C. Review of apple flavor - state of art. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, n. 18, v. 4, pp.387-409, 1980.
- FAVROT, L. 1838, In: GUENTHER, E. **The Essential Oils**. New York. D. Van Nostrand Company, Inc. v.1, 2^a ed., 1972.
- FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W, MAUS, L. & ANDERSEN, L. B., 1982. Traduzido por Horácio Macedo. **Princípios das Operações Unitárias**. Editora Guanabara Dois S.A. Rio de Janeiro.
- GARNIER, C., 1921. For More Details, See Perfumary Essential Oil Record 12, In: GUENTHER, E. **The Essential Oils**. New York. D. Van Nostrand Company, Inc. v.1, 2^a ed., 1972.
- GUENTHER, E., 1972. The production of Essential Oils. **The essential oils**. New York: D. Van Nostrand Co. v.1., pp. 87-226.
- MASSARANI, G., 1986. Alguns Aspectos da Separação Sólido-Fluido. In: FREIRE, J.T.. GUBULIN, J.C. (Ed.). **Tópicos Especiais de Sistemas Particulados**. v.1, cap.1, São Carlos, UFScar.
- PERRY, R.H. CHILTON, C.H. **Chemical Engineers' Handbook** - Mc Graw-Hill Book Company, 5^a edição, cap.8, 1984.
- ROBIQUET, J. 1835. In: GUENTHER, E. **The Essential Oils**. New York. D. Van Nostrand Company, Inc. v.1, 2^a ed., 1972.

- SPRICIGO, C. B. Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões. Florianópolis, 1998. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Química) do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina
- TREYBAL, R. E., 1977. **Mass Transfer Operations**. Ed. MCGRAW-HILL KOGAKUSHA LTD. 2º edition. New York.
- VALFRÉ, H. Fitocosmética. **Cosmetics & Toiletries**, v.2, pp.19-20, 1990.

4.7 - APÊNDICES

4.7.1 - Apêndice 4-A - Série de Peneiras Tyler (FOUST *et al.*, 1982)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Intervalo padrão = $\sqrt{2}$		Intervalo = $4\sqrt{2}$		
Abertura, in	Abertura, in	Abertura, mm	Número da peneira	Diâmetro do fio, in
1,050	1,050	26,67	...	0,148
	0,883	22,43	...	0,135
0,742	0,742	18,85	...	0,135
	0,624	15,85	...	0,120
0,525	0,525	13,33	...	0,105
	0,441	11,20	...	0,105
0,371	0,371	9,423	...	0,092
	0,312	7,925	2 $\frac{1}{2}$	0,088
0,263	0,263	6,680	3	0,070
	0,221	5,613	3 $\frac{1}{2}$	0,065
0,185	0,185	4,699	4	0,065
	0,156	3,962	5	0,044
0,131	0,131	3,327	6	0,036
	0,110	2,794	7	0,0326
0,093	0,093	2,362	8	0,032
	0,078	1,981	9	0,033
0,065	0,065	1,651	10	0,035
	0,055	1,397	12	0,028
0,046	0,046	1,168	14	0,025
	0,0390	0,991	16	0,0235
0,0328	0,0328	0,833	20	0,0172
	0,0276	0,701	24	0,0141
0,0232	0,0232	0,589	28	0,0125
	0,0195	0,495	32	0,0118
0,0164	0,0164	0,417	35	0,0122
	0,0138	0,351	42	0,0100
0,0116	0,0116	0,295	48	0,0092
	0,0097	0,248	60	0,0070
0,0082	0,0082	0,208	65	0,0072
	0,0069	0,175	80	0,0056
0,0058	0,0058	0,147	100	0,0042
	0,0049	0,124	115	0,0038
0,0041	0,0041	0,104	150	0,0026
	0,0035	0,088	170	0,0024
0,0029	0,0029	0,074	200	0,0021
	0,0024	0,061	230	0,0016
0,0021	0,0021	0,053	270	0,0016
	0,0017	0,043	325	0,0014
0,0015	0,0015	0,038	400	0,0010

4.7.2 - Apêndice 4-B - Análise Granulométrica das Amostras de Camomila.

Tabela 4.B.1 - Resultados obtidos com a análise granulométrica das partículas da camomila moída.

Sistema Tyler (mesh)	Abertura da peneira D_i (mm)	Diâmetro Médio das Partículas d_{p_i} (mm)	Massa Retida (g)	Fração em massa retida (ΔX_i)	Fração em massa acumulada (X_i)	Fração em massa acum. com $D < D_i$ ($1-X_i$)
+28	0,589	0,589	0,0	0,0000	0,0000	1,0000
-28 + 32	0,495	0,542	48,0	0,0810	0,0810	0,9190
-32 + 35	0,417	0,456	119,5	0,2016	0,2826	0,7174
-35 + 48	0,297	0,357	79,2	0,1336	0,4162	0,5838
-48 + 60	0,250	0,274	155,0	0,2615	0,6777	0,3223
-60 + 65	0,208	0,229	87,9	0,1483	0,8260	0,1740
-65 + 80	0,175	0,192	50,8	0,0857	0,9117	0,0883
-80 + 100	0,147	0,178	22,5	0,0380	0,9497	0,0503
-100 + 115	0,124	0,136	10,7	0,0180	0,9677	0,0323
-115 + 150	0,104	0,114	9,4	0,0158	0,9835	0,0165
-150 + 170	0,088	0,096	9,0	0,0152	0,9987	0,0013
-170		0,044	0,8	0,0013	1,0000	0,0000
Total....			592,80	1,0000		

4.7.3 - Apêndice 4-C - Resultados da Propagação de Erros

Tabela 4.C.1 - Dados experimentais usados nos cálculos da propagação de erros.

Ensaio	M _{óleo} (g)	M _{cam.seca} (g)	Rend.(%)	$\Delta M_{\text{óleo}}$	$\Delta M_{\text{Mat.Prima}}$	$\Delta \text{Rend.}(\%) \times 10^4$
1	0,617	26,397	2,34	0,005	0,005	1,99
2	0,709	26,401	2,69	0,005	0,005	1,99
3	0,467	26,415	1,77	0,005	0,005	1,96
4	0,432	26,387	1,64	0,005	0,005	1,95
5	0,705	26,416	2,67	0,005	0,005	1,99
6	0,691	26,411	2,62	0,005	0,005	1,99
7	0,454	26,408	1,72	0,005	0,005	1,96
8	0,448	26,391	1,70	0,005	0,005	1,95
9	0,922	26,404	3,49	0,005	0,005	2,03
10	1,081	26,389	4,10	0,005	0,005	2,05
11	0,639	26,391	2,42	0,005	0,005	1,99
12	0,736	26,391	2,79	0,005	0,005	2,00
13	0,978	26,398	3,71	0,005	0,005	2,05
14	1,042	26,392	3,95	0,005	0,005	2,05
15	0,762	26,392	2,89	0,005	0,005	2,00
16	0,853	26,392	3,23	0,005	0,005	2,01

4.7.4 - Apêndice 4-D - Resultados das Extrações com Solventes Orgânicos

Tabela 4-D.1 - Resultados obtidos nas extrações com solventes orgânicos

Ensaio n°.	Massa de óleo (g)	Massa de graxa (g)	Rend. Graxa Cuticular (%) $\pm 1,90 \times 10^4$	Rend. Óleo Essencial (%) $\pm 2,00 \times 10^4$
1	0,617	0,694	2,63	2,34
2	0,709	0,641	2,43	2,69
3	0,467	0,447	1,69	1,77
4	0,432	0,388	1,47	1,64
5	0,705	0,709	2,69	2,67
6	0,691	0,672	2,54	2,62
7	0,454	0,432	1,64	1,72
8	0,448	0,382	1,45	1,70
9	0,922	1,042	3,95	3,49
10	1,081	1,049	3,98	4,10
11	0,639	0,682	2,58	2,42
12	0,736	0,760	2,88	2,79
13	0,978	1,158	4,39	3,71
14	1,042	1,098	4,16	3,95
15	0,762	0,746	2,83	2,89
16	0,853	0,790	2,99	3,23

Tabela 4-D.2 - Resultados dos cálculos das quantidades de solvente e óleo essencial retidas na torta

Ensaio Nº	Solvente puro(B) (g)	Extrato c/ (B + C) (g)	Torta c/ (B + C) (g)	Valor de $Y_R (C/B+C)$	Óleo extraído (g)	Óleo retido (g)	Desvio Percentual $\Delta(\%)$
1	95,472	86,337	10,455	0,061	0,617	0,703	-13,94
2	140,127	125,295	16,152	0,038	0,709	0,611	13,82
3	92,149	81,482	11,987	0,071	0,467	0,853	-82,66
4	141,339	120,038	22,621	0,039	0,432	0,888	-105,56
5	93,659	82,369	12,610	0,049	0,705	0,615	12,77
6	140,277	127,454	14,143	0,045	0,691	0,629	8,97
7	92,465	86,140	7,645	0,113	0,454	0,872	-90,75
8	139,903	135,134	6,089	0,143	0,448	0,872	-94,64
9	92,329	78,456	15,193	0,026	0,922	0,398	56,83
10	139,179	127,746	12,753	0,019	1,081	0,239	77,89
11	93,650	87,418	7,552	0,090	0,639	0,681	-6,57
12	139,126	126,994	13,452	0,043	0,736	0,584	20,65
13	91,281	82,685	9,916	0,035	0,978	0,342	65,03
14	140,581	137,308	4,593	0,060	1,042	0,278	73,32
15	92,528	87,264	6,584	0,085	0,762	0,558	26,77
16	137,246	125,014	13,552	0,034	0,853	0,467	45,25

Considerou-se 1,320 g como óleo essencial teórico, ou seja 5% sobre a massa da camomila seca.

Desvio percentual (%) = $[(M_{\text{óleo extraído}} - M_{\text{óleo retido}})/M_{\text{óleo extraído}}] \times 100$

4.7.5 - Apêndice 4-E -Caracterização do Óleo Essencial da Camomila

Tabela 4-E.1 - Resultados da quantificação de óleo essencial e graxas
contidos no extrato analisado

Ensaio n°.	M _{camom.seca} (g)	M _{filtrado total} (g)	M _{filtrado por amostragem} (g)	M _{óleo por amostragem} (g)	M _{graxa por amostragem} (g)	M _{solvente por amostr.} (g)
1	26,397	87,031	20,450	0,145	0,163	20,142
2	26,401	125,936	20,237	0,114	0,103	20,020
3	26,415	81,929	20,155	0,115	0,110	19,930
4	26,387	128,426	19,934	0,078	0,070	19,786
5	26,416	83,078	20,844	0,177	0,178	20,488
6	26,411	128,126	20,404	0,110	0,107	20,187
7	26,408	86,572	19,628	0,103	0,098	19,427
8	26,391	135,516	20,566	0,068	0,058	20,440
9	26,404	79,498	19,829	0,230	0,260	19,339
10	26,389	128,795	16,080	0,135	0,131	15,817
11	26,391	88,100	16,535	0,120	0,128	16,287
12	26,391	127,754	16,301	0,094	0,097	16,110
13	26,398	83,843	16,718	0,195	0,231	16,292
14	26,392	138,406	17,270	0,130	0,137	17,003
15	26,392	88,010	17,213	0,149	0,146	16,918
16	26,392	125,804	16,558	0,112	0,104	16,323

Tabela 4.E.2 - Percentagem do α -bisabolol e da matricina (camazuleno)

Ensaio n°	Massa do extrato (g)	Massa do filtrado (g)	(%) Área		(%) no extrato	
			α -bisabolol	Matricina (camazuleno)	α -bisabolol	Matricina (camazuleno)
1	0,308	20,450	0,0405	0,0011	2,69	0,07
2	0,217	20,237	0,0353	0,0009	3,29	0,08
3	0,225	20,155	0,0264	0,0007	2,36	0,06
4	0,148	19,934	0,0164	0,0003	2,21	0,04
5	0,348	20,844	0,0570	0,0018	3,41	0,11
6	0,217	20,404	0,0310	0,0008	2,91	0,07
7	0,201	19,628	0,0275	0,0007	2,69	0,07
8	0,126	20,566	0,0150	0,0002	2,45	0,03
9	0,490	19,829	0,0734	0,0037	2,97	0,15
10	0,266	16,080	0,0587	0,0020	3,55	0,12
11	0,248	16,535	0,0402	0,0012	2,68	0,08
12	0,191	16,301	0,0315	0,0006	2,69	0,05
13	0,426	16,718	0,0769	0,0026	3,02	0,10
14	0,267	17,270	0,0513	0,0019	3,32	0,12
15	0,295	17,213	0,0447	0,0010	2,61	0,06
16	0,235	16,558	0,0366	0,0008	2,58	0,06
Média					2,84	0,08

A massa de extrato e do filtrado são as médias de duas amostragens.

Tabela 4-E.3 – Percentagens do óleo essencial no extrato e percentagens do α -bisabolol e da matricina no óleo essencial.

Ensaio n°	Massa de extrato (g)	Massa de óleo essencial (g)	% de óleo essencial no extrato	% no óleo essencial	
				α -bisabolol	Matricina (camazuleno)
1	1,311	0,617	47,06	5,72	0,15
2	1,35	0,709	52,52	6,26	0,15
3	0,914	0,467	51,09	4,62	0,12
4	0,82	0,432	52,68	4,20	0,08
5	1,414	0,705	49,86	6,84	0,22
6	1,363	0,691	50,70	5,74	0,14
7	0,886	0,454	51,24	5,25	0,14
8	0,83	0,448	53,98	4,54	0,06
9	1,964	0,922	46,95	6,33	0,32
10	2,13	1,081	50,75	7,00	0,24
11	1,321	0,639	48,37	7,34	0,17
12	1,496	0,736	49,20	5,47	0,10
13	2,136	0,978	45,79	6,60	0,22
14	2,14	1,042	48,69	6,82	0,25
15	1,508	0,762	50,53	5,17	0,12
16	1,643	0,853	51,92	4,97	0,12
Média			50,08	5,69	0,16

Tabela 4-E.4 - Massa de óleo essencial, massa de α -bisabolol e da matricina.

Ensaio n°.	Massa de óleo (g)	Massa de graxa (g)	Massa de α -bisabolol (g)	Massa de matricina (camazuleno) (g)	Tempo de retenção (min)	
					α -bisabolol	Matricina (camazuleno)
1	0,617	0,694	0,03526	0,00043	36,867	38,033
2	0,709	0,641	0,04440	0,00057	36,687	37,966
3	0,467	0,447	0,02156	0,00028	36,937	38,140
4	0,432	0,388	0,01812	0,00017	36,523	38,078
5	0,705	0,709	0,04822	0,00078	36,810	38,005
6	0,691	0,672	0,03967	0,00048	36,605	37,773
7	0,454	0,432	0,02383	0,00032	36,585	38,065
8	0,448	0,382	0,02034	0,00013	36,592	37,765
9	0,922	1,042	0,05834	0,00138	36,742	37,742
10	1,081	1,049	0,07561	0,00130	36,852	37,920
11	0,639	0,682	0,03539	0,00051	36,568	37,673
12	0,736	0,760	0,04023	0,00037	36,655	37,903
13	0,978	1,158	0,06452	0,00098	36,945	37,903
14	1,042	1,098	0,07105	0,00125	36,856	37,972
15	0,762	0,746	0,03938	0,00046	36,627	37,685
16	0,853	0,790	0,04244	0,00051	36,586	37,989

Obs. As massas de α -bisabolol e matricina foram calculadas através dos dados da Tabela 4.E.2.

4.7.6 - Apêndice 4-F - Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retidos na Torta.

O procedimento segue abaixo, tendo como exemplo o experimento 1.

Entrada:

$$\begin{array}{l} \text{Sólido seco com 5\% de óleo essencial} \\ (26,397 \text{ g}) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1,320 \text{ g de óleo essencial} = C \\ 25,077 \text{ g de sólido insolúvel} = A \\ 0,0 \text{ g de solvente} = B \end{array} \right.$$

(i) alimentação: $N_F = \text{g de } A / \text{g de } (B + C) = 25,077 / 1,320 = 18,998$

$$X_F = \text{g de } C / \text{g de } (B + C) = 1,320 / 1,320 = 1,0$$

(ii) solvente: $\left\{ \begin{array}{l} 0,0 \text{ g de óleo essencial} = C \\ \cong 120 \text{ mL de etanol} = 95,472 \text{ g de etanol puro} = B \\ Y_B = \text{g de } C / \text{g de } (B + C) = 0,0 \end{array} \right.$

Saída:

(i) Extrato: $\left\{ \begin{array}{l} 86,337 \text{ g de filtrado (solvente + óleo)} (B + C) \\ 0,617 \text{ g de óleo essencial} = C \\ 85,720 \text{ g de solvente} = B \end{array} \right.$

$$X_E = \text{g de } C / \text{g de } (B + C) = 0,617 / 86,337 = 0,00715$$

(ii) Resíduo $\Rightarrow$ calculado a partir dos balanços de massa.

Balanço de Massa Global

$$F + B = E + R$$

$$1,320 + 95,472 = 86,337 + R \Rightarrow R = 10,455$$

Balanço de Massa do Sólido (C):

$$F \cdot X_F + B \cdot Y_B = E \cdot X_E + R \cdot Y_R$$

$$1,320 \times 1,0 = 86,337 \times 0,00715 + 10,455 \cdot Y_R \Rightarrow Y_R = 0,0672$$

Portanto a quantidade de solvente e óleo essencial retida no sólido insolúvel (R) foi de 10,455 g e de óleo essencial foi de $10,455 \times 0,0672 = 0,672$ g de óleo essencial, para o ensaio nº 1.

CAPÍTULO 5

ÍNDICE DO CAPÍTULO 5

ÍNDICE DE FIGURAS	132
ÍNDICE DE TABELAS	133
NOMENCLATURAS	134
LETRAS GREGAS	135

Capítulo 5: EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CAMOMILA PELO PROCESSO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

5.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 137

5.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.2.1 - Métodos de Extração com Fluidos Supercríticos

5.2.1.1 - Fluidos supercríticos 138

5.2.1.2 - Fluidos supercríticos mais utilizados 141

5.2.1.3 - Extração com fluidos supercríticos 142

5.2.1.4 - Extração de produtos naturais com fluidos supercríticos 143

5.2.1.5 - Extração da camomila com CO₂ SC 145

5.2.2 - Modelos Matemáticos Aplicados à Extração de Produtos Naturais com dióxido de carbono supercrítico 147

5.2.2.1 - Modelo Cinético de SOVOVÁ [1994] 149

5.3 – MATERIAIS E MÉTODOS

5.3.1- Introdução 151

5.3.2 - Matéria-Prima 151

5.3.3 - Procedimento Experimental

5.3.3.1 - Preparo da matéria-prima 152

5.3.3.2 - Tamanho das partículas 152

5.3.3.3 - Umidade 152

5.3.3.4 - Empacotamento da coluna 152

5.3.3.5 - Determinação da densidade dos sólidos 153

5.3.3.6 - Determinação da porosidade do leito de camomila	153
5.3.4 - Processo de Extração com Dióxido de Carbono Supercrítico	154
5.3.5 - Planejamento Experimental	157
5.3.6 – Variáveis do Processo	
5.3.6.1 - Pressão de Operação	157
5.3.6.2 - Temperatura	157
5.3.6.3 - Vazão do dióxido de carbono	158
5.3.7 – Procedimentos de Cálculo	
5.3.7.1 – Rendimento do processo	158
5.3.7.2 – Propagação de erros	158
5.3.7.3 - Determinação da Solubilidade Operacional	158
5.3.7.4 - Cálculo da taxa de extração e outros parâmetros do processo	158
5.3.7.5 - Cálculo do coeficiente de transferência de massa	159
5.3.8 - Caracterização dos Compostos Extraídos da Camomila	160
5.3.9 - Quantificação do Óleo Essencial e Graxas nas Amostras	160
5.3.10 - Retenção dos Compostos Voláteis durante os Experimentos	160
5.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.4.1 - Introdução	161
5.4.2 - Distribuição Granulométrica	161
5.4.3 - Caracterização do Leito de Partículas de Camomila	163
5.4.4 – Ensaios Preliminares	164
5.4.5 – Resultados das Extrações com CO₂ SC	165
5.4.5.1 - Efeito da pressão na cinética de extração	165
5.4.5.2 - Efeito da temperatura e vazão de CO ₂ na cinética de extr.	169
5.4.5.3 - Escolha da solub. p/sistema pseudo binário camomila/CO ₂	175
5.4.6 – Caracterização dos Extratos da Camomila	
5.4.6.1 - Cromatografia gasosa e espectrometria de massa	180
5.4.6.2 - Quantificação do óleo essencial nos extratos de camomila	185
5.4.6.3 - Quantificação dos compostos voláteis nas armadilhas	187
5.5 - MODELO MATEMÁTICO PARA EXTRATORES EM LEITO FIXO	189
5.5.1 - Coeficiente de Transferência de Massa	189

5.6 – CONCLUSÕES	197
5.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	198
5.7 - APÊNDICES	
5.7.1 - Apêndice 5-A - Análise Granulom. das Amostras de Camomila	202
5.7.2 - Apêndice 5-B - Resultados das Extrações com CO₂ SC	203
5.7.3 - Apêndice 5-C - Resultados da Propagação de Erros	205
5.7.4 - Apêndice 5-D - Caracterização do Extrato da Camomila	206
5.7.5 - Apêndice 5-E - Curva de Extração para Teste de Solubilidade Experimental	208
5.7.6 - Apêndice 5-F - Parâmetros Calculados para a determinação dos Coeficientes de transferência de massa, k_{Y_A} e k_{X_A}	209

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5.1 - Diagrama de P, T e ρ para o CO ₂ puro	138
Figura 5.2 - Solubilidade do ácido benzóico sólido em CO ₂ SC	140
Figura 5.3 - Variação do poder de solvatação do CO ₂ SC a várias pressões	144
Figura 5.4 - Aparelho experimental de extração com CO ₂ SC	156
Figura 5.5 - Fração em massa retida contra o diâmetro médio das partículas (dp_i)	162
Figura 5.6 - Fração em massa acumulada (X_i), com diâmetro $<D$ ($1-X_i$) contra D_i	162
Figura 5.7 - Efeito da pressão na cinética de extração a 30°C	167
Figura 5.8 - Efeito da pressão na cinética de extração a 40°C	168
Figura 5.9 - Efeito da temperatura e vazão na cinética de extração a P=100 bar	170
Figura 5.10 - Efeito da temperatura e vazão na cinética de extração a P=120 bar	171
Figura 5.11 - Efeito da temperatura e vazão na cinética de extração a P=160 bar	172
Figura 5.12 - Efeito da temperatura e vazão na cinética de extração a P=200 bar	173
Figura 5.13 - Solubilidade do extrato de camomila em CO ₂ SC à vazão de 1,0 g/min	176
Figura 5.14 - Efeito da vazão de CO ₂ sobre Y_{CER} a 2,0g/min a P=100 e 120 bar	179
Figura 5.15 - Efeito da vazão de CO ₂ sobre Y_{CER} a 2,0g/min a P=160 e 200 bar	179
Figura 5.16 - Cromatograma do extrato de camomila em CO ₂ SC - ensaio 1/30min	182
Figura 5.17 - Cromatograma do extrato de camomila em CO ₂ SC- ensaio 1/300 min	183
Figura 5.18 - Cromatograma do extrato de camomila em CO ₂ SC - ensaio 1/600 min	184
Figura 5.19 - Quantificação do óleo essencial e das graxas cuticulares no extrato/30min	185
Figura 5.20 - Quantif. do óleo essencial e das graxas cuticulares no extrato/300min	186
Figura 5.21 - Quantif. do óleo essencial e das graxas cuticulares no extrato/600 min	186
Figura 5.22- Comparação dos dados exp. e modelo cinético (30°/100bar; 30°/120bar)	192
Figura 5.23 - Comparação dos dados exp. e modelo cinético (30°/160; 30°/200bar)	193
Figura 5.24 - Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator a 2,0 g/min	195
Figura 5-E.1 - Curva de extração exemplar para cálculo da solubilidade	208

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 - Pontos críticos e momento dipolo de algumas substâncias	141
Tabela 5.2 - Propriedades físicas do CO ₂ SC	142
Tabela 5.3 - Caracterização do leito de partículas de camomila	163
Tabela 5.4 - Condições e resultados obtidos em 16 extrações	166
Tabela 5.5 - Parâmetros operacionais para o período CER	166
Tabela 5.6 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de 1 a 8	175
Tabela 5.7 – Comparação entre as solubilidades da literatura e as calculadas	178
Tabela 5.8 - Relação das principais substâncias obtidas no ensaio 1/30 minutos	181
Tabela 5.9 - Relação das principais substâncias obtidas no ensaio 1/300 minutos	181
Tabela 5.10 - Relação das principais substâncias obtidas no ensaio 1/600 minutos	182
Tabela 5.11 - Percentagens dos compostos mais voláteis retidos nas armadilhas	188
Tabela 5.12 - Coeficientes de transferência de massa para o período CER	190
Tabela 5-A.1 - Análise granulométrica das amostras de camomila	202
Tabela 5-B.1 - Resultados das extrações com CO ₂ SC a P=100 bar	203
Tabela 5-B.2 - Resultados das extrações com CO ₂ SC a P=120 bar	203
Tabela 5-B.3 - Resultados das extrações com CO ₂ SC a P=160 bar	204
Tabela 5-B.4 - Resultados das extrações com CO ₂ SC a P=200 bar	204
Tabela 5-C.1 - Resultados da propagação de erros da extração com CO ₂ SC	205
Tabela 5-D.1 - Quantificação do óleo essencial e da graxa no extrato	206
Tabela 5-F.1 - Parâmetros calculados para determinação de k_{Ya} e k_{Xa}	209

NOMENCLATURAS

- $C(z,t)$ - concentração de soluto no solvente na fase fluida (kg/m^3);
- CO_2SC - dióxido de carbono supercrítico;
- CER - período de taxa constante de extração (seg)
- d_a - densidade aparente (kg/m^3);
- d_r - densidade real das partículas (kg/m^3);
- $\overline{d_p}$ - diâmetro médio de Sauter (mm);
- d_{p_i} - diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras (mm);
- D_i - diâmetro de abertura das peneiras (mm);
- h - distância axial do leito de sólidos (m);
- H - altura do leito de sólidos (m)
- $J(X,Y)$ - taxa de transferência de massa interfacial;
- k_{Ya} - coeficiente de transferência de massa na fase fluida (s^{-1});
- k_{Xa} - coeficiente de transferência de massa da fase sólida (s^{-1});
- M_{CER} - taxa de transferência de massa para o período de taxa constante de extração ($\text{kg}_{\text{solute}}/\text{s}$);
- M^* - taxa de transferência de massa para o período de taxa constante de extração à vazão de 1,0 g/min ($\text{kg}_{\text{solute}}/\text{s}$);
- m_{ext} - massa do extrato (kg);
- $m_{\text{extrato total}}$ - massa de extrato total (kg);
- N - massa do sólido inerte (kg);
- P - pressão (bar);
- Q_{CO_2} - vazão do dióxido de carbono (kg/s)
- R_{CER} - rendimento para o período de taxa constante de extração (% em massa seca);
- R^* - rendimento para o período de taxa constante de extração para os ensaio com vazão de 1,0 g/min (% m.s.);
- S - área da seção transversal da coluna de extração (m^2);
- T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$);
- t_{CER} - tempo de duração do período de taxa constante de extração (s);

t^* - tempo de duração do período de taxa constante de extração para os ensaios com vazão de 1,0 g/min (s);
 T_E - tempo de extração (horas);
 t_{FER} - tempo de duração do período de taxa decrescente (s);
 t_T - tempo total de extração (s);
 U - velocidade superficial do solvente (m/s);
 V_S - vazão de solvente (g/min);
 X_i - fração em massa acumulada na peneira i (g);
 $(1-X_i)$ - fração acumulativa das partículas com diâmetro menor do que D_i ;
 ΔX_i - fração em massa retida na peneira i ;
 X_0 - razão mássica do soluto e da fase sólida inerte ($\text{kg}_{\text{solute}}/\text{kg}_{\text{sólido inerte}}$);
 X_k - razão mássica de soluto dentro das células e da fase sólida inerte ($\text{kg}_{\text{solute-cel.}}/\text{kg}_{\text{sólido inerte}}$);
 ΔX - representa a média logarítmica do soluto na fase sólida na extração;
 Y - concentração da fase solvente ($\text{kg}_{\text{solute}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$);
 Y_{CER} - razão da massa do soluto na fase fluida, na saída do leito, para o período de taxa constante de extração ($\text{kg}_{\text{solute}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$);
 Y^* - solubilidade operacional ($\text{kg}_{\text{solute}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$);
 ΔY - representa a média logarítmica do soluto na fase fluida;

LETRAS GREGAS

ε - porosidade do leito;
 ρ_S - densidade real do sólido (kg/m^3);
 ρ_F - densidade da fase fluida (kg/m^3);
 ρ - densidade do soluto (kg/m^3);
 ρ_{CO_2} - densidade do solvente (g/cm^3);
 μ - comprimento (microns)

5.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os processos para a obtenção de óleos essenciais de produtos naturais são de grande interesse para as indústrias alimentícia e farmacêutica. Como todo processo industrial, ele é projetado de modo a satisfazer as limitações econômicas e ambientais impostas pela sociedade e dentro deste contexto o processo de extração com fluidos supercríticos como solventes, têm recebido atenção especial nas últimas décadas.

Muitos trabalhos científicos vêm sendo realizados visando otimizar o processo de extração de vários óleos essenciais com dióxido de carbono comprimido, tanto no estado líquido quanto no supercrítico. Estes estudos são para compreender a fenomenologia do processo em escala laboratorial e propor modelos matemáticos capazes de serem reproduzidos em escala industrial. Nesta parte do trabalho, foi estudado o processo de extração de óleos essenciais da camomila com dióxido de carbono supercrítico. Para a descrição da cinética de transferência de massa do processo de extração de óleo essencial da camomila com dióxido de carbono supercrítico, utilizou-se o coeficiente de transferência de massa k_{Ya} , calculado a partir dos dados experimentais.

O objetivo deste trabalho foi estudar, sob o ponto de vista experimental, a influência da vazão do solvente, da temperatura e da pressão de operação. Para viabilizar a realização destes objetivos, a camomila foi submetida a uma caracterização em termos de tamanho de partícula, porosidade, além da caracterização do produto obtido.

Para estudar quais os fatores: vazão de solvente (VS); temperatura (T) e pressão de operação (PO) que mais influenciaram no rendimento e na qualidade do produto obtido, foi empregado um planejamento experimental 4x2x2.

5.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.2.1 – Métodos de Extração com Fluidos Supercríticos

5.2.1.1 - Fluidos supercríticos

Fluidos supercríticos são fluidos cuja temperatura e pressão estão acima de seus valores críticos. Os fluidos supercríticos possuem densidades semelhantes às dos líquidos e compressibilidades próximas às dos gases. Devido a estas propriedades os fluidos supercríticos apresentam grandes vantagens como solventes em processos de extração.

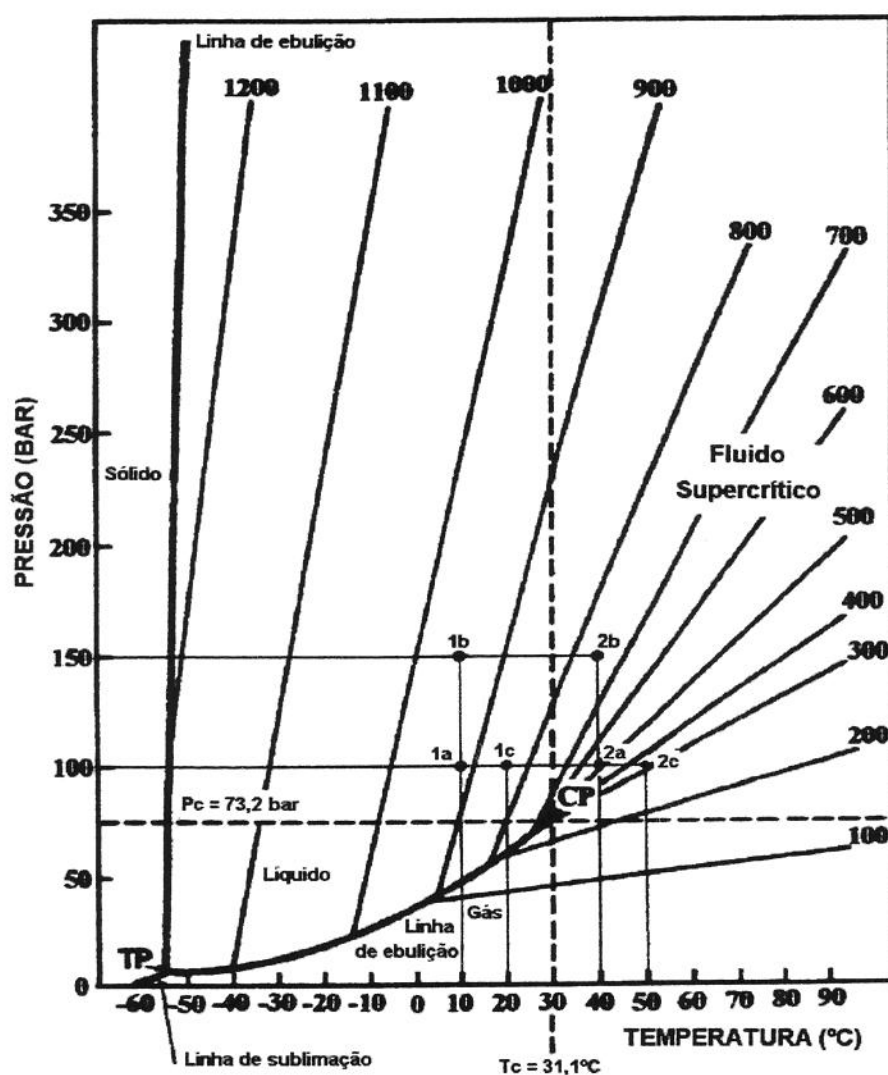


Figura 5.1 - Parte do diagrama P-T-p do dióxido de carbono [BROGLE, 1982]

O comportamento do dióxido de carbono supercrítico em torno de seu ponto crítico, pode ser explicado utilizando o diagrama da Figura 5.1 [BROGLE, 1982].

Neste diagrama é apresentada a variação da pressão em função da temperatura com linhas de densidade expressas de 100 a 1200 g/l, em terceira dimensão para o CO₂ puro. Pode-se observar grandes variações da densidade do CO₂ com pequenas mudanças na temperatura ou na pressão na fase supercrítica. Considerando-se os pontos (1a) a 10°C e (2a) a 40°C, nas regiões líquida e supercrítica, respectivamente, ambos a uma pressão de 100 bar e aumentando-se a pressão a 150 bar à mesma temperatura, observa-se uma variação da densidade na fase líquida de aproximadamente 40 g/l (ponto 1b), enquanto na fase supercrítica o aumento da densidade é de aproximadamente 250 g/l (ponto 2b). Por outro lado, considerando-se os mesmos pontos (1a) e (2a) à pressão constante de 100bar e aumentando-se a temperatura em 10°C (pontos 1c e 2c) verificam-se variações de densidades de aproximadamente 70 g/l (ponto 1c) e 200 g/l (ponto 2c), nas regiões líquida e supercrítica, respectivamente.

Portanto, próximo ao ponto crítico, observa-se um aumento na variação da densidade em função da pressão e/ou temperatura. A obtenção de fluidos com densidades semelhantes à de líquidos e portanto, maior poder de solvatação, associada à habilidade de alterar a densidade com pequenas variações de pressão, tem sido objeto de muitos estudos. Isto se deve ao fato da densidade dos solventes líquidos só poder ser alterada pela mistura com outros solventes, ou por considerável aumento da temperatura. Uma outra vantagem de uso de fluidos supercríticos em comparação aos líquidos é o fato que, um fluido supercrítico possui viscosidade menor e um coeficiente de difusividade de massa maior do que no estado líquido, apresentando portanto maiores taxas de transferência de massa (ver Tabela 5.2).

A sensibilidade da densidade em função da pressão e/ou temperatura está diretamente ligada à variação da solubilidade. O aumento da solubilidade nos fluidos supercríticos é ilustrado na Figura 5-2, com a solubilidade do ácido benzóico sólido em

dióxido de carbono supercrítico. Há duas características distintas influenciando neste comportamento:

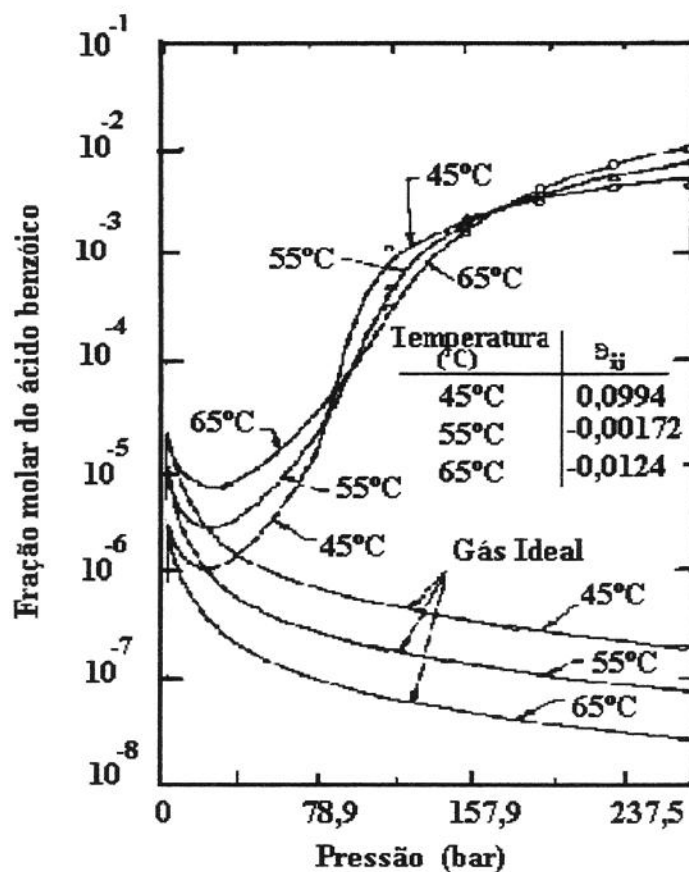


Figura 5-2 - Solubilidade do ácido benzóico sólido no CO₂ supercrítico

[KURNIK *et al.*, 1986]

1. A primeira é o grande aumento da solubilidade nas proximidades do ponto crítico do dióxido de carbono ($T_c=31,1$ °C e $P_c=73,2$ bar), devido ao aumento de pressão. Esta solubilidade é diversas vezes maior do que aquela predita pelo comportamento do gás ideal.
2. A segunda característica é o comportamento retrógrado, ou seja, o decréscimo da solubilidade do sólido no fluido supercrítico, próximo ao ponto crítico ($\cong 92$ bar), devido ao aumento da temperatura.

5.2.1.2 - Fluidos supercríticos mais utilizados

A Tabela 5.1 apresenta algumas substâncias utilizadas como solventes supercríticos.

Tabela 5.1 - Pontos Críticos e Momento Dipolo [WEAST, 1987]

Fluidos	T _C (°C)	P _C (bar)	Momento Dipolo (Debye)
CO ₂	31,1	73,2	0
N ₂ O	36,5	73,09	0,17
Freon-22 (CHClF ₂)	96,0	49,44	1,29
Freon 23 (CHF ₃)	25,9	47,81	1,65
Difluoroetileno (C ₂ H ₂ F ₂)	30,0	45,16	1,40
Metanol	240,0	80,02	1,70
Etanol (C ₂ H ₆ O)	240,8	62,59	1,68
Isopropanol (C ₂ H ₈ O)	235,2	47,64	1,58

Dentre os solventes supercríticos citados na Tabela 5.1, o dióxido de carbono (CO₂) é o mais utilizado, devido a uma série de vantagens em relação aos outros solventes:

1. É uma substância atóxica,
2. Não é inflamável
3. É relativamente barato,
4. É fácil a separação da mistura do extrato solvente, uma vez que basta reduzir a pressão e/ou a temperatura e o solvente supercrítico se separa instantaneamente.

Além dessas vantagens, possui baixa viscosidade e um elevado coeficiente de difusão (Tabela 5.2). Devido à sua densidade suficientemente alta possui um grande poder de solvatação. Entre suas propriedades termodinâmicas, tem a temperatura baixa, muito importante no caso de compostos térmicamente instáveis, e, entalpia de vaporização pequena.

Tabela 5.2 - Propriedades Físicas do CO₂ Supercrítico [RIZVI *et al.*, 1986]

Estado do CO ₂	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás P=1,02 bar, T=15-30°C	(0,6 - 2)x10 ⁻³	0,1 - 0,4	(1 - 3)x10 ⁻⁴
Líquido P=1,02 bar, T=15-30°C	0,6 - 1,6	(0,2 - 2)x10 ⁻⁵	(0,2 - 3)x10 ⁻²
Supercrítico P= P _C , T=T _C	0,2 - 0,5	0,7 x 10 ⁻³	(1 - 3)x10 ⁻⁴
P=4P _C , T=T _C	0,4 - 0,9	0,2 x 10 ⁻³	(3 - 9)x10 ⁻⁴

5.2.1.3- Extração com fluidos supercríticos

Em um processo de extração supercrítica (extração utilizando fluidos supercríticos), uma fase condensada é dissolvida pelo contato com um fluido supercrítico. O produto extraído é subsequenteemente precipitado, seguindo uma redução da temperatura e pressão. O produto é então separado e o solvente, se desejado, pode ser reciclado no processo.

O produto extraído pode também ser recuperado pela mudança de temperatura. Na região retrógrada, um aumento na temperatura resulta em um decréscimo da solubilidade, conforme mostra a Figura 5.2. Consequentemente, o produto pode ser precipitado por um pequeno aumento na temperatura, liberando o solvente para reciclo após ser resfriado à temperatura de extração. Deve-se notar que essa região termina na pressão onde as isotermas de solubilidade se cruzam. Esta pressão (aproximadamente 173 bar) na Figura 5.2 é conhecida como pressão do ponto de inversão da solubilidade (ou pressão de reversão), sendo específica para o soluto, particularmente acima dos limites de diluição infinita, onde as interações soluto-soluto se tornam importantes. A presença de distintas pressões dos pontos de inversão da solubilidade para dois componentes numa mistura é de grande importância tecnológica.

Aumentando-se a temperatura de uma mistura de dois solutos dissolvidos num fluido supercrítico, a uma pressão entre as duas pressões dos pontos de inversão da solubilidade, resulta na precipitação do componente de maior pressão de reversão, que permanece com um comportamento retrógrado. O componente de menor pressão de

reversão não precipita, ocorrendo na realidade um aumento da solubilidade. Essa técnica é potencialmente importante para a separação de misturas complexas como materiais biológicos. Estes extratos complexos podem ser fracionados em vários componentes dependendo de suas solubilidades.

Numa separação com fluidos supercríticos, a solubilidade de um produto não depende, somente, da volatilidade deste produto nas condições de processamento como é o caso da destilação, mas também, das interações soluto-solvente que é o mecanismo de controle nas extrações com solventes líquidos. De fato, a extração supercrítica foi inicialmente denominada como uma destração ($\equiv$ destilação + extração) enfatizando a possível presença dos dois mecanismos de separação. Utilizando fluidos supercríticos pode-se até separar compostos da mesma volatilidade em favor das solubilidades diferenciadas dos compostos no solvente supercrítico.

5.2.1.4 - Extração de produtos naturais com fluidos supercríticos

Os produtos naturais, normalmente, contêm compostos de diferentes classes químicas, dos quais uma ou mais substâncias poderão solubilizar-se no solvente. O uso de diferentes solventes e/ou processos poderá fornecer extratos de composição variada. Como e porque essa composição varia de acordo com o processo de extração é uma questão complexa.

Para extrair todo extrato contido em um produto natural, o CO₂ tem sido usado bem acima de seu ponto crítico (máximo poder solvente), conforme mostra a Figura 5.3 [BROGLE, 1982], ou seja, no estado supercrítico a altas pressões e temperaturas. Os extratos produzidos nestas condições são geralmente escuros, mas, se os pigmentos não são desejáveis no extrato, pode-se usar o CO₂ em condições mais amenas (baixo poder de solvatação). Por exemplo, o extrato de lúpulo produzido com CO₂ a 300 bar é verde, no entanto o produzido a 140 bar é amarelo. O mesmo ocorre com o óleo de oliva; o extrato de piretro varia do verde escuro para o incolor, de acordo com os parâmetros da extração.

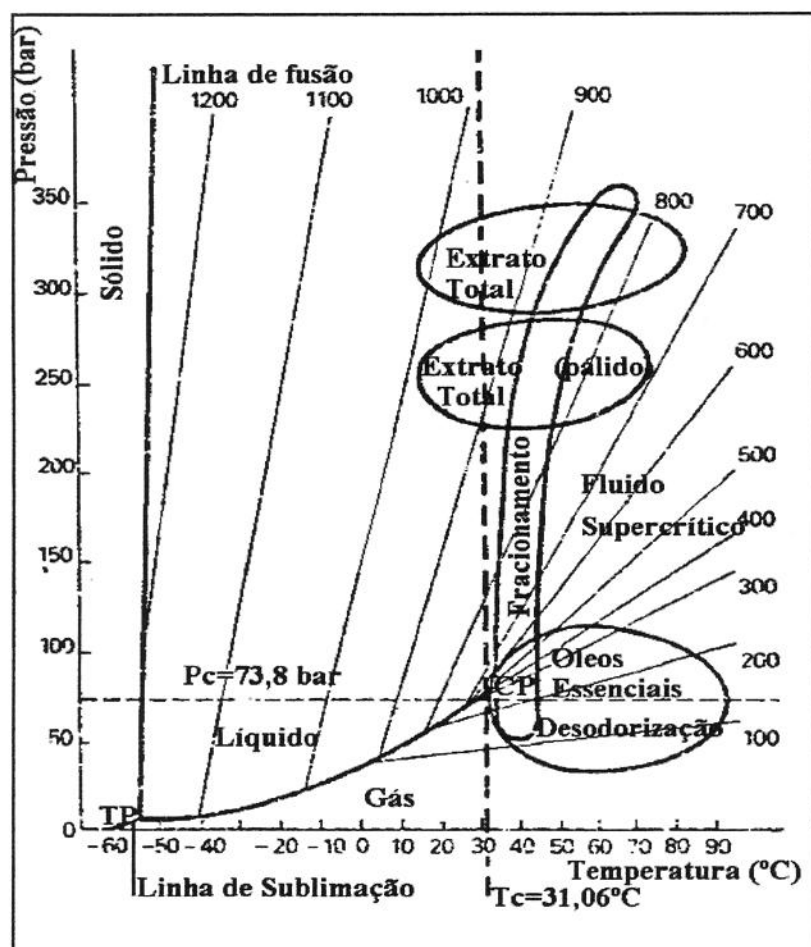


Figura 5.3 - Áreas selecionadas para algumas aplicações de extração usando CO₂SC em diferentes pressões (variação no poder de solvatação) [BROGLE, 1982]

Os fluidos supercríticos são atualmente usados, em escala comercial, na extração da cafeína dos grãos de café e na extração de substâncias responsáveis pelos sabores amargos do lúpulo [GARDNER, 1987; LACK & SEIDLITZ, 1993] citados por [KING & BOTT, 1993].

No entanto vários trabalhos, em escala laboratorial, foram realizados no sentido de comprovar a pureza dos pigmentos naturais obtidos pelo processo de extração com fluidos supercríticos. Citaremos alguns exemplos de aplicações, na área de produtos naturais

realizados no LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP [RODRIGUES, 1996; SANT'ANA, 1996; MONTEIRO *et al.* 1997; PORTILLO-PIETRO, 1999; FERREIRA *et al.* 1999; FRANÇA *et al.*, 1999].

Uma batelada de rizomas de gengibre foi dividido em três grupos [PELLERIN, 1991]. Um dos grupos foi utilizado na destilação com arraste a vapor; o segundo grupo com o solvente etanol; e o terceiro grupo com CO₂ supercrítico. Nos três tipos de extração foram feitas análises organolépticas e analíticas, através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG). A extração com dióxido de carbono supercrítico apresentou melhores rendimentos, em comparação às duas outras extrações. Neste caso foram obtidos valores altos na relação de gingerol/shogaol. Mas, na extração com etanol houve uma inversão devido à transformação de gingerol em shogaol.

A extração do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com etanol, isopropanol e CO₂ líquido foi estudada por NOBREGA *et al.* [1997]. A oleoresina obtida, com os três solventes, apresentou componentes das classes dos monoterpenos e sesquiterpenos em todas as amostras. Ácidos carboxílicos foram encontrados nos extratos obtidos com os solventes orgânicos: etanol e isopropanol, quando o tempo de extração foi de 2 horas. Os componentes que dão característica pungente à oleoresina, como os gingeróis, foram detectados nas amostras obtidas com solvente orgânico, quando o tempo de extração foi de 6 horas e, nas amostras obtidas com CO₂ líquido, com duas 2 horas de extração

5.2.1.5 – Extração da camomila com dióxido de carbono supercrítico

O óleo essencial das flores de camomila foi extraído com CO₂SC e separado das graxas cuticulares, através de uma separação fracionada, usando três separadores em série [REVERCHON & SENATORE, 1994]. Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM) e por cromatografia com fluidos supercríticos (CFS), a fim de analisar com detalhes a composição do óleo essencial e das graxas cuticulares. Segundo os autores, na condição de: P=90 bar, T=40°C; P=90 bar, T=0°C e P=30 bar, T= -5°C, correspondente aos três

separadores em série, foi obtido, no terceiro separador, um óleo com melhor composição (isento de graxas cuticulares). A maior parte dos compostos indesejáveis (graxas cuticulares, etc.) foi precipitada no primeiro separador. Neste processo, como o óleo essencial não sofreu uma degradação térmica, a matricina não foi convertida à camazuleno. A outra característica observada no óleo essencial da camomila foi em relação aos compostos: óxido de bisabolol, α -bisabolol e o óxido de bisaboleno que contribuíram em mais de 75% e os dicicloeteres que contribuíram em torno de 13% na composição do óleo. Os resultados das análises organolépticas confirmaram a alta qualidade do produto obtido. O rendimento expresso como peso de extrato por peso de matéria prima seca, foi de 1,18% de óleo essencial e 0,8% de graxas cuticulares. A água ($\cong$ 0,4%) foi recuperada no segundo separador e eliminada por centrifugação.

A camomila utilizada por REVERCHON & SENATORE [1994] foi *Chamomile recutita* (L.) Rauschert com 10,5% de umidade em base seca. Foram colocados $110,0 \pm 0,5$ gramas de flores de camomila seca e uma vazão de CO₂ de 13,33 g/min, durante 150 minutos. Uma série de experimentos preliminares foram realizados nas pressões de 100, 150, 200 bar e temperaturas de 35 à 50°C, usando um extrator supercrítico de um único estágio. Estes experimentos confirmaram que em nenhuma condição de operação usada foi possível obter um óleo essencial puro, livre das graxas cuticulares. A técnica de fracionamento em múltiplos estágios foi explorada com temperaturas entre -5°C à 30°C e pressões entre 80 à 120 bar. A percentagem relativa de ácidos graxos foi avaliada por cromatografia gasosa do óleo produzido à diferentes condições de extração e a minimização de seu conteúdo foi obtida nas extrações à densidades moderadas de CO₂SC, isto é, densidades menores que 0,5 g/cm³.

A procura das condições ótimas de extração foi conduzida entre pressões de 80 e 120 bar e temperaturas de 35°C à 50°C, porque segundo os estudos de STAHL *et al.* [1986] e REVERCHON *et al.* [1993] para pressões maiores ou igual a 200 bar e temperatura de 40°C, o CO₂ apresentou um alto poder de solvatação, com um aumento no rendimento do produto obtido. De fato, aumentando-se o poder de solvatação do dióxido de carbono

aumenta-se o rendimento do produto obtido na extração; no entanto, este acréscimo resulta no aumento da quantidade extraída de graxa cuticular e de outros produtos indesejáveis, provocado pelo decréscimo na seletividade do óleo essencial.

PEKIC *et al.* [1997] verificaram um aumento na quantidade de produto obtido, da flor de camomila (*Chamomillae flos*), quando da extração com dióxido de carbono supercrítico, nas pressões de 80 bar, 180 bar e 240 bar e temperatura de 40°C. O método dinâmico foi utilizado com uma vazão de CO₂ da ordem de 0,034 g/min. O rendimento máximo obtido, após 14 horas de extração, foi de 0,44 %. Como no trabalho de PEKIC *et al.* [1997] não foram feitas análises cromatográficas, não é possível atribuir o aumento obtido no produto final, observado pelos pesquisadores neste trabalho, como sendo um aumento específico do óleo essencial.

5.2.2 – Modelos Matemáticos Aplicados à Extração de Produtos Naturais com CO₂ SC

Uma série de modelos matemáticos vêm sendo propostos na literatura para a extração de produtos naturais com gases densos [LEE *et al.*, 1986; REVERCHON *et al.*, 1993; FERREIRA, 1996; SUBRA *et al.*, 1998; MEIRELES, 1999], só para citar alguns. Para uma modelagem mais completa seria preciso levar em consideração fatores como dispersão axial e radial, difusão intraparticular, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido à reações químicas e transições de fase. Dentre estes modelos, destaca-se o modelo tradicional da literatura, especialmente na área dos reatores químicos, denominado modelo do núcleo não reagido [FLOGGER, 1992]. ROY *et al.* [1996] propuseram uma adaptação deste modelo à extração supercrítica do óleo essencial de gengibre. Na formulação do modelo apresentado por ROY *et al.* [1996] foi proposto fluxo difusivo em estado estacionário na região porosa, no entanto, com este modelo, obtiveram bom ajuste aos dados experimentais apenas para o maior diâmetro de partícula utilizado, que foi de 2,56 mm.

Já, SPRICIGO [1998] propôs o uso do modelo do núcleo retrátil para a extração do óleo essencial de noz moscada com CO₂ líquido. Para evitar os problemas de balanço de massa encontrados por ROY *et al.* [1996], foi proposta a inclusão da região porosa no

balanço de massa realizado para o cálculo do raio do núcleo retrátil. O modelo proposto por SPRICIGO [1998] comportou-se conforme esperado, prevendo todas as etapas do processo de extração, para todas as granulometrias utilizadas, mas apresentou algumas limitações, associadas ao elevado teor de óleo graxo da noz moscada e à simetria da partícula.

Por outro lado, os modelos mais simples consideram apenas os valores médios, ajustando-os aos dados experimentais e determinando parâmetros que podem não ter nenhum sentido físico.

Observa-se, entre os pesquisadores, uma tendência à utilização de modelos matemáticos cada vez mais representativos do processo real e de extração com gases densos. Mesmo dispersões radiais vêm sendo incluídas através da divisão do leito em cilindros coaxiais. O fato é que fenômenos não levados em consideração nas equações do modelo estão embutidos em parâmetros que ficam mascarados com os ajustes aos resultados experimentais. No entanto, os valores são escassos na literatura, dada a variedade e à complexidade dos compostos extraídos e à diversidade de condições de temperatura e pressão utilizadas nos processos. Mas, para tornar o sistema tratável, com resultados adequados para o projeto de processos, trataremos o sistema (camomila/CO₂) como um sistema bifásico, considerando que a fase sólida pode ser tratada como um sólido homogêneo [MEIRELES, 1999].

Os modelos matemáticos, como o proposto por SOVOVÁ [1994], não levam em consideração os fenômenos de difusão no interior da partícula, logo, este tipo de modelo não é capaz de representar o processo de extração por completo, Por esse motivo a modelagem tem que ser dividida em duas etapas. Na primeira etapa o óleo encontra-se na superfície das partículas, estando na forma livre, sendo removido a uma taxa constante de extração. Na segunda etapa, o óleo encontra-se no interior da partícula, dificultando o acesso do CO₂SC. Esta etapa é controlada pela resistência interna à transferência de massa.

Esse modelo de SOVOVÁ [1994] foi empregado por FRANÇA *et al.* [1999] na extração do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*), 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 o aumento da pressão, devido ao aumento na solubilidade da mistura na fase gasosa. 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 modelo de SOVOVÁ [1994] ajustou-se bem aos dados experimentais.

5.2.2.1 - Modelo cinético de SOVOVÁ [1994]

PASQUEL *et al.* [2000], adaptaram o modelo de Lack, apresentado por SOVOVÁ [1994], considerando a curva de extração global, com predominância do período da taxa constante de extração.

Considerou-se, neste sistema, escoamento pistonado (desprezando-se a direção radial do fluxo) e as propriedades do sistema (temperatura, pressão e vazão do solvente) foram mantidas constantes ao longo da extração. O leito foi considerado homogêneo com respeito à distribuição do soluto, bem como o tamanho das partículas. Com base nessas suposições, pode-se admitir que as seguintes equações para o balanço material são válidas para este sistema:

Fase sólida:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (\text{eq. 5.1})$$

Fase fluida:

$$\rho_F \cdot U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (\text{eq. 5.2})$$

onde:

X e Y são a razão mássica de soluto para as fases sólida e fluida, respectivamente,

t é o tempo,

U é a velocidade superficial do solvente,

ρ_s e ρ_F são as densidades para as fases sólida e fluida, respectivamente,

ε é a porosidade do leito,

h é a altura do leito,

$J(X,Y)$ é a taxa de transferência de massa interfacial.

Usualmente, para o processo de extração supercrítica a fase fluida é uma solução diluída, então a densidade do solvente, ρ_{CO_2} , pode substituir ρ_F adequadamente.

A solução do sistema das equações 5.3 e 5.4, dada por SOVOVÁ [1994], pode ser descrita pelos seguintes sistemas de equações [PASQUEL *et al.*, 2000]:

Para o período CER, $t < t_{CER}$

$$m_{extr} = Y^* [1 - \exp(-Z)] Q_{CO_2} \cdot t \quad (\text{eq. 5.3})$$

Para o período de extração decrescente FER, $t_{CER} \leq t < t_{FER}$

$$m_{extr} = Y^* [t - t_{CER} \cdot \exp(z_w - Z)] Q_{CO_2} \quad (\text{eq. 5.4})$$

Para o período controlado pela difusão, $t \geq t_{FER}$

$$m_{extr} = N \left\langle X_o - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(\frac{WX_o}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[\left(\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N} \right) (t_{CER} - t) \right] \frac{X_k}{X_o} \right\} \right\rangle \quad (\text{eq. 5.5})$$

onde:

$$Z = \frac{N k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad (\text{eq. 5.6})$$

$$t_{CER} = \frac{X_o - X_k}{Y^* Z} \frac{N}{Q_{CO_2}} \quad (\text{eq. 5.7})$$

$$\frac{z_w}{Z} = \frac{Y^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \cdot \exp[(W \cdot Q_{CO_2} / N)(t - t_{CER})] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad (\text{eq. 5.8})$$

$$W = \frac{N \cdot k_{xa}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \epsilon)} \quad (\text{eq. 5.9})$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} \cdot W} \ln \left[\frac{X_k + (X_0 - X_k) \cdot \exp(WX_0 / Y^*)}{X_0} \right] \quad (\text{eq. 5.10})$$

sendo:

$m_{ext.}$ é a massa do extrato (kg) e N a massa do sólido inerte (kg),

Y^* é a solubilidade operacional (kg de soluto/kg de solvente),

t_{CER} é o tempo relativo ao período de taxa constante (seg.),

t_{FER} é o tempo relativo ao período de taxa decrescente (seg.),

X_0 e X_k são, respectivamente, a razão entre a massa de soluto inicial e a massa do soluto dentro das células na fase sólida.

5.3 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.3.1 - Introdução

Os experimentos de extração do óleo essencial da camomila com dióxido de carbono supercrítico foram realizados em escala laboratorial, no Laboratório de Processos de Separação do DEQ/CTC/UEM em conjunto com o LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP. Os experimentos tiveram como objetivo verificar a influência das variáveis como vazão de solvente, pressão de operação e temperatura no rendimento da extração, além de estudar a cinética de extração supercrítica. Foram feitas, também, análises granulométricas das partículas de camomila e cromatográficas dos extratos obtidos.

5.3.2 - Matéria-Prima

Conforme descrito no item 3.3.1 do capítulo 3.

5.3.3 – Procedimento Experimental

5.3.3.1 - Preparo da matéria-prima

A camomila, retirada do refrigerador era moída em um moinho elétrico de facas (TECNAL, modelo TE 340, Brasil). Cada moagem levava em torno de 30 segundos por batelada. Na primeira moagem usou-se uma peneira mais grossa e na segunda, uma peneira mais fina. O material que era moído na primeira peneira era colocado novamente na geladeira, para evitar a perda dos voláteis do óleo essencial. Após a moagem, a camomila moída era colocada em um saco plástico e misturada, para obter um material homogêneo. O material era então levado para o setor de peneiramento, onde se separava em frações granulométricas. Após o peneiramento, as partículas eram misturadas, homogeneizadas e ensacadas novamente. Depois de retirar o ar de dentro dos sacos plásticos, os mesmos eram colocados dentro de uma caixa de isopor e guardadas no refrigerador para posterior utilização nos ensaios.

5.3.3.2 – Tamanho das partículas

Conforme procedimento descrito no item 4.3.2.2 do capítulo 4.

5.3.3.3 - Umidade

Conforme procedimento descrito no item 3.3.2.1 do capítulo 3.

5.3.3.4 - Empacotamento da coluna

Para evitar o efeito de parede e a formação de canais preferenciais, é necessário um empacotamento homogêneo. Portanto, a camomila moída era empacotada em pequenas porções, com auxílio de um funil. Após a adição de cada porção comprimia-se o leito com uma haste metálica longa. Este procedimento era considerado correto quando $75,0 \pm 0,5$ g de camomila completavam o volume todo da coluna.

A relação ótima volume/massa foi encontrada quando a quantidade de massa dentro da coluna não apresentava variações na altura do leito, após cada extração.

5.3.3.5 - Determinação da densidade dos sólidos

A densidade real ou absoluta para a camomila foi determinada no Instituto de Química da Unicamp, utilizando-se a técnica da picnometria em gás Hélio. Este equipamento utiliza o gás hélio para medir o volume e a densidade absoluta das partículas sólidas através da técnica de deslocamento de gás.

A densidade aparente considera a densidade do leito de sólidos e para a sua determinação empregou-se a massa de sólidos utilizada no empacotamento da coluna e o volume total da coluna de extração. A partir destes resultados é possível calcular a porosidade do leito de camomila.

A densidade aparente foi determinada usando a própria coluna extratora. Pesou-se a coluna vazia e depois com a amostra de camomila usada nos experimentos. Compactou-se o material com uma haste metálica, repetindo-se sempre o mesmo procedimento, isto é, manteve-se a mesma relação volume/massa. A densidade aparente foi calculada por:

$$d_a = m_{\text{camomila}} \text{ (g)} / \text{volume}_{\text{final da amostra}} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (\text{eq.5.11})$$

5.3.3.6 - Determinação da porosidade do leito de camomila

A porosidade do leito foi determinada usando-se a equação 5.12 que relaciona a densidade aparente e a densidade real.

$$\varepsilon = 1 - (d_a/d_r) \quad (\text{eq. 5.12})$$

onde d_a é a densidade aparente e d_r é a densidade real.

Observou-se que a relação entre o diâmetro da coluna (D) e o diâmetro da partícula (d_p), isto é (D/d_p) era da ordem de 55 a 115 (da maior à menor partícula). Portanto, de acordo com a literatura, para relações de D/d_p maiores que 30 há pouca probabilidade de formação de canais preferenciais [ZANON, 1986].

5.3.4 - Processo de Extração com Dióxido de Carbono Supercrítico (CO₂ SC)

Neste trabalho, o aparelho experimental utilizado foi o de PINHEIRO [1995], apresentado na Figura 5.4, com características que permitem o controle independente das variáveis de processo: temperatura e pressão. O sistema experimental consta dos seguintes equipamentos principais:

Compressor - Gas Boosters and air amplifiers - modelo DLE 75-1, série 173034; pressão mínima de sucção (35 bar), pressão máxima de descarga (6974 bar), razão de pressão (1:75).

Válvulas de retenção - série SWO 4400 de 1/4". Colocada antes do extrator, para prevenir o retorno do fluido para o compressor.

Válvulas Agulhas e Micrométricas - Modelo 10V-2075 de 1/4" e 1/8" e modelo 10VRMM-2812, de 1/4" e 1/8".

Banho termostático - Com agitação e sistema de aquecimento, separado, da Quimis, modelo Q.3501, nº 249/79, 110 V e 1300 watts de potência. A temperatura é mantida constante ($\pm 0,1^\circ\text{C}$ de variação) por meio de uma chave conectora de 50 ampère e indicador/controlador de temperatura DIGIMEC - BTC - 9090 - 45131010 e termoresistência VCA - PT 100. A temperatura do sistema é lida através de um indicador de temperatura, com uma casa decimal, da Consistec, modelo ID-02A

Manômetro - Marca Record, com variação de pressão de 0 kgf/cm² a 400 kgf/cm², em aço inoxidável e escala de 2 em 2 kgf/cm².

Rotâmetro - Marca GILMONT, modelo GF-4541-1226, com escala de vazão de CO₂ de 0 a 6,0 l/min, nas condições ambientes.

Fita de Aquecimento com controlador de temperatura - A fita de aquecimento (com largura de 1,3 cm x 60 cm de comprimento) é da marca Fisaton, modelo 5, com 230 volts, consumo 100 watts. O controlador é modelo 407 - série 752040.

Extrator - uma coluna de aço inox (AISI 316) projetada para altas pressões, com as seguintes dimensões: 3,95 cm de diâmetro interno; 5,6 cm de diâmetro externo; 16,55 cm de altura interna total; volume total de aproximadamente 202,74 cm³. Possui entradas para: termopar e CO₂SC. A entrada do dióxido de carbono ocorre pela tampa, através de um tubo que vai até o fundo do extrator e a saída está situada bem próxima da tampa do extrator.

Toda tubulação, conexões, válvulas agulhas e micrométricas foram adquiridos junto a Autoclave Engineers. São de aço inoxidável (AISI 316). Na linha de ar comprimido, há um filtro marca Schrader Bellows, nº3535.1000, para evitar a sujeira e água de condensação da linha.

Procedimento

A camomila preparada com antecedência foi empacotada diretamente no extrator, com auxílio de um funil e compactada com uma haste metálica, de forma a manter sempre a mesma relação volume/massa. A quantidade de partículas sólidas colocadas no extrator sempre foi $75,0 \pm 0,5$ gramas (base úmida), depois o extrator era imerso em um banho à temperatura de extração.

Em seguida, abria-se a válvula do cilindro de CO₂, mantendo-se a válvula antecedente ao extrator fechada, até que o sistema atingisse a pressão requerida. Depois, lentamente pressurizava-se o extrator e o restante da linha. A primeira amostra foi retirada aos 30 minutos e as demais de hora em hora, até completar 10 horas de extração. A válvula micrométrica foi aquecida com fita de aquecimento, para evitar um resfriamento durante a expansão do gás (efeito Joule-Thompson).

No separador, a temperatura foi ajustada a 0°C, para recuperar componentes mais voláteis do óleo essencial. Os componentes mais leves, que poderiam ser arrastados pelo dióxido de carbono, foram retidos em uma coluna de vidro empacotada com fibra de vidro silanizada e partículas de celite 545 com diâmetro de partículas $\leq 125 \mu$. As amostras obtidas da camomila foram coletadas em frascos de vidro, previamente tarados em balança analítica (marca METTLER, modelo AE 200 S, com capacidade para 200g e precisão de 0,0001 g), em intervalos de tempo preestabelecidos. A primeira amostra foi coletada aos 30 minutos, e as outras de hora em hora até atingir o tempo de extração de 10 horas. Após cada coleta os frascos de vidro foram pesados novamente para se determinar a quantidade de material extraído. Em seguida eram fechados com tampas de borracha envoltas em fita teflon e colocados no refrigerador.

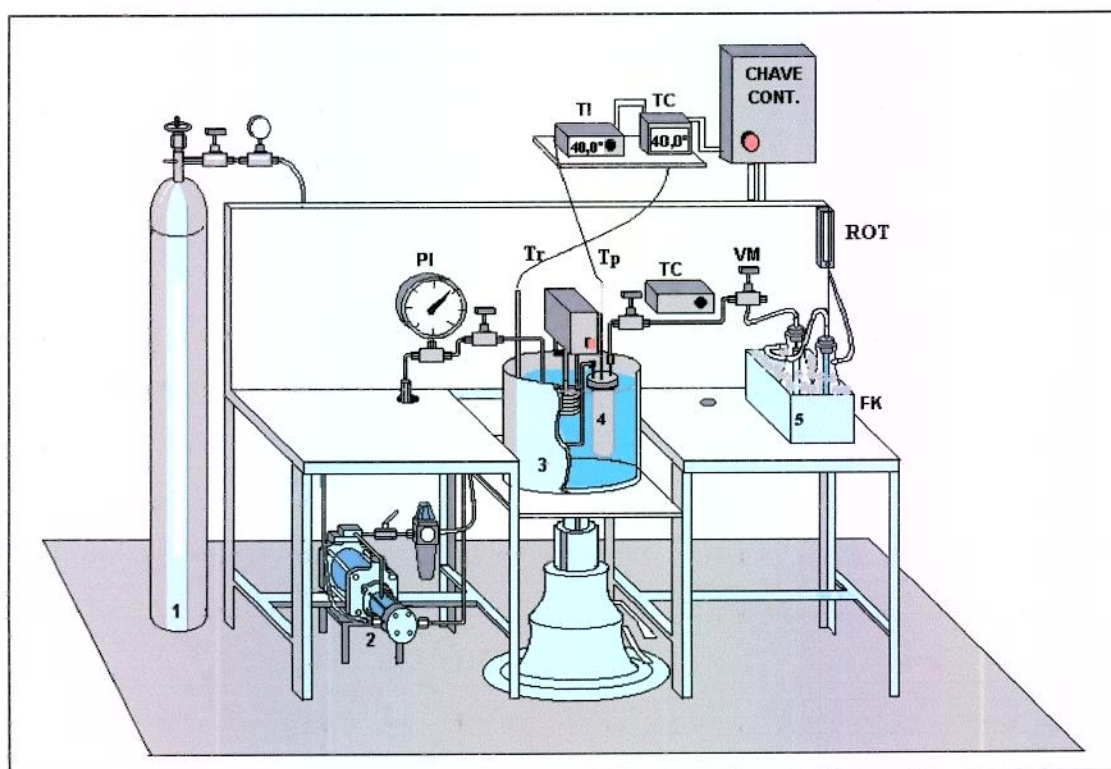


Figura 5.4 - **Aparelho Experimental.** 1 - Cilindro de CO₂, 2- Compressor de gás, 3- Banho termostático, 4- Extrator, 5- Caixa de isopor com gelo, PI - Indicador de pressão, T_R- Termoresistência, TC- Controlador de temperatura, TI- Indicador de temperatura, T_P- Termopar, ROT - rotâmetro, VM- Válvula micrométrica com fita de aquecimento. FK- Frasco Kitassato, Chave Cont. - Chave contactora.

Simultaneamente era medida a vazão de CO₂, em um rotâmetro (Marca GILMONT, modelo GF-4541-1226, com escala de 0 a 6,0 L/min, em condições ambientes) calibrado para CO₂, a fim de se calcular a massa de CO₂ utilizada, e ao finalizar os experimentos, a linha era limpa com etanol e acetona.

5.3.5 - Planejamento Experimental

Neste processo estudou-se a influência de três fatores: vazão do solvente supercrítico (VS), temperatura (T), pressão de operação (PO). Todos os fatores foram considerados quantitativos e tiveram variação em vários níveis:

Nível	a	b	c	d
Vazão do CO ₂ SC (VS)	2,0g/min	4,0g/min	-	-
Temperatura (T)	30°C	40°C	-	-
Pressão de Operação (PO)	100bar	120bar	160bar	200bar

5.3.6 - Variáveis do Processo

5.3.6.1 - Pressão de Operação

No processo de extração com CO₂ SC, trabalhou-se com pressões de 100 bar, 120 bar, 160 bar e 200 bar. Segundo os estudos feitos por BROGLE [1982], a faixa de pressão ótima para extrair óleos essenciais está entre 75-100 bar e temperatura de 30-80°C (Figura 5.3), desde que não ocorra a degradação de alguns constituintes do óleo essencial. Acima desta faixa, pode-se extrair, além do óleo essencial, outros compostos do produto natural, tais como óleos graxos, graxas, pigmentos, etc. Logo, para trabalhar até 100 bar, partindo-se de 73 bar (pressão crítica do CO₂) a faixa seria pequena.

5.3.6.2 - Temperatura

Foram escolhidas as temperaturas de 30°C e 40°C, para evitar qualquer tipo de degradação térmica de alguns constituintes do óleo essencial. Mesmo porque, nas condições de 100 bar e 50°C, o sistema apresentou um comportamento retrógrado.

5.3.6.3 - Vazão do dióxido de carbono

Foram usadas as vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min de CO₂. Estas vazões foram escolhidas porque já existem estudos cinéticos desenvolvidos pelo LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP com relação à extração de óleos essenciais [FERREIRA, 1991; FRANÇA, 1999; PORTILLO-PIETRO, 1999; RODRIGUES, 1996, SANT'ANA, 1996; MONTEIRO, 1999] e nesses estudos cinéticos estas foram as melhores vazões.

5.3.7 - Procedimentos de Cálculo

5.3.7.1 – Rendimento do processo

Conforme procedimento descrito no item 4.3.7.1 do capítulo 4.

5.3.7.2 – Propagação de erros

Conforme procedimento descrito no item 3.3.6.2 do capítulo 3.

5.3.7.3 - Determinação da solubilidade para o pseudo sistema binário (extrato/CO₂)

A solubilidade para o pseudo sistema binário (massa de soluto/massa de solvente) do extrato de camomila foi medida pelo método dinâmico, no qual o soluto é extraído pelo solvente que escoar através do leito de sólidos [RODRIGUES, 1996; FERREIRA *et al.*, 1999]. Considerou-se as extrações com vazão de solvente igual a 1g/min para a medida de solubilidade pelo método dinâmico, baseados em uma série de trabalhos do LASEFI [MONTEIRO, 1999; RODRIGUES *et al.*, 2000], que determinaram a solubilidade, para diversos materiais, numa faixa de vazão de solvente em torno de 1g/min.

5.3.7.4 - Cálculo da taxa de extração e outros parâmetros do processo

Utilizando-se os dados experimentais e o procedimento descrito por RODRIGUES *et al.* [2000], calculou-se a duração do período de velocidade constante de extração (t_{CER}), taxa de transferência de massa (M_{CER}), a razão mássica 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 utilizando o pacote estatístico SAS 6.12 e a Figura 5-

E.1 (Apêndice 5-E) ilustra graficamente o procedimento. Os parâmetros foram calculados para todos os experimentos de extração (experimentos cinéticos e de solubilidade).

5.3.7.5 - Cálculo do coeficiente de transferência de massa

O coeficiente de transferência de massa da fase fluida, k_{Ya} , e o coeficiente de transferência de massa da fase sólida, k_{Xa} , para o período de taxa constante de extração, foram calculados a partir dos dados experimentais usando as equações listadas a seguir [PASQUEL *et al.*, 2000]:

$$k_{Ya} = \frac{M_{CER}}{\rho_{CO_2} \cdot S \cdot H \cdot \Delta Y} \quad (\text{eq.5.13})$$

$$k_{Xa} = \frac{k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \Delta Y}{\rho_s \cdot \Delta X} \quad (\text{eq.5.14})$$

onde:

k_{Ya} é o coeficiente de transferência de massa na fase fluida

k_{Xa} é o coeficiente de transferência de massa na fase sólida

M_{CER} - taxa de transferência de massa para o período de taxa constante de extração
(kg soluto/s);

S - área transversal do extrator (m²)

H - altura do leito (m)

ρ_{CO_2} - densidade do CO₂ a T e P

ρ_s - densidade real do sólido inerte (kg/m³)

e,

$$\Delta Y = \frac{(Y_{CER})}{\ln[(Y^*)/(Y^* - Y_{CER})]} \quad (\text{eq. 5.15})$$

$$\Delta X = \frac{(X^* - X_p) - (X^* - X_k)}{\ln[(X^* - X_p)/(X^* - X_k)]} \quad (\text{eq.5.16})$$

onde:

ΔY é a média logarítmica do soluto na fase fluida

ΔX é a média logarítmica do soluto na fase sólida

$$Y^* = \frac{M^*}{Q_{CO_2}} \quad (\text{kg}_{\text{solute}}/\text{kg}_{CO_2}) \text{ à vazão de } 1,67 \times 10^{-5} \text{ kg}_{CO_2}/\text{seg}$$

$$Y_{\text{CER}} = \frac{M_{\text{CER}}}{Q_{\text{CO}_2}} \text{ (kg}_{\text{solute}}\text{/kg}_{\text{CO}_2}\text{) na vazão do processo;}$$

$$X_p = \frac{M_{\text{CER}} \times t_{\text{CER}}}{N} \text{ (kg}_{\text{solute}}\text{/kg}_{\text{inerte}}\text{);}$$

$X_k = X_0 - X_p$, sendo N =massa de inerte;

$$X^* = \frac{M_{\text{extr}} - M^* \times t^*}{N} \text{ (kg}_{\text{solute}}\text{/kg}_{\text{inerte}}\text{)}$$

5.3.8 - Caracterização dos Compostos Extraídos da Camomila

Conforme procedimento descrito no item 3.3.7 do capítulo 3.

5.3.9 - Quantificação do Óleo Essencial e Graxas nas Amostras

Conforme procedimento descrito no item 4.3.8.1 do capítulo 4, só que ao invés das placas de Petri foram utilizadas formas pequenas de papel alumínio, devido as pequenas quantidades de amostras. Utilizou-se as amostras retiradas após 30 minutos, 300 minutos e 600 minutos de extração.

5.3.10 - Retenção dos Compostos mais Voláteis durante os Experimentos

Para reter as substâncias voláteis do óleo, usou-se a técnica de retenção dos voláteis [CUBA, 1994]. Este procedimento consiste em reter os compostos voláteis, na saída do frasco coletor. Colocou-se uma coluna de vidro (20 cm de comprimento e 0,73 cm de diâmetro interno), recheada com $\pm 2,0$ g de celite 545 (diâmetro de partícula $\leq 125 \mu$) e fibra de vidro silanizada nas extremidades, bem próxima à saída do frasco coletor. Na extremidade da coluna de vidro conectada ao rotâmetro, a coluna foi estrangulada, para evitar que o recheio escapasse devido às vazões mais altas.

5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 - Introdução

Nesta parte do trabalho, foram realizados alguns testes preliminares e 24 experimentos, a fim de selecionar o tempo de retirada de cada amostra e o tempo de extração. Para a extração do óleo essencial da camomila foi utilizado CO₂ SC. A camomila foi escolhida como matriz para extração devido ao seu crescente uso nas indústrias cosméticas e de fitoterápicos e pela sua disponibilidade comercial no estado do Paraná.

Os experimentos de extração foram realizados utilizando-se diferentes vazões de CO₂ SC, temperaturas e pressões de operação, no intuito de analisar a influência destas variáveis no rendimento do processo. Observou-se que a extração do óleo essencial foi acompanhada pela extração de graxas cuticulares, abundante na camomila, principalmente quando da utilização de pressões mais altas. Os óleos essenciais e as graxas cuticulares foram separadas somente nas frações obtidas com 30 min., 300 min. e 600 min. de extração.

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da análise granulométrica, os resultados dos experimentos de extração e os resultados das análises descritas nas seções anteriores, referentes às caracterizações da camomila e dos extratos. E, finalmente foi utilizado um modelo matemático de LACK, apresentado por SOVOVÁ [1994] e adaptado por PASQUEL *et al.* [2000] para descrever as curvas de extração.

5.4.2 - Distribuição Granulométrica

Para os ensaios de extração com CO₂SC, a camomila foi moída e fez-se nova distribuição granulométrica, conforme o procedimento descrito no item 4.4.1 do capítulo 4. Os resultados são apresentados na Tabela 5-A.1 do apêndice 5-A, nas Figuras 5.5 e 5.6.

A Figura 5.5 apresenta a relação entre a fração em massa retida (ΔX_i) e o diâmetro médio das partículas (dp_i), enquanto que a Figura 5.6, apresenta a relação entre a fração em

massa acumulada (X_i) e a fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1-X_i$) em função do diâmetro de abertura das peneiras (D_i).

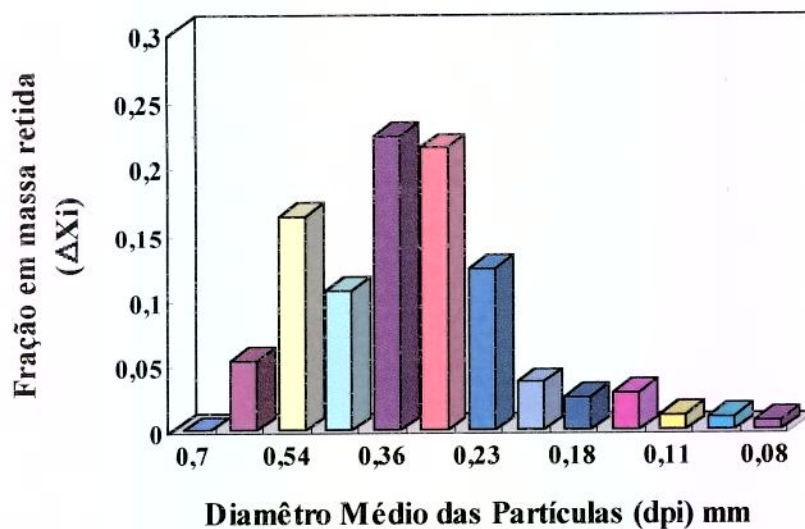


Figura 5.5 - Relação entre a fração em massa retida (ΔX_i) e o diâmetro médio das partículas (dp_i)

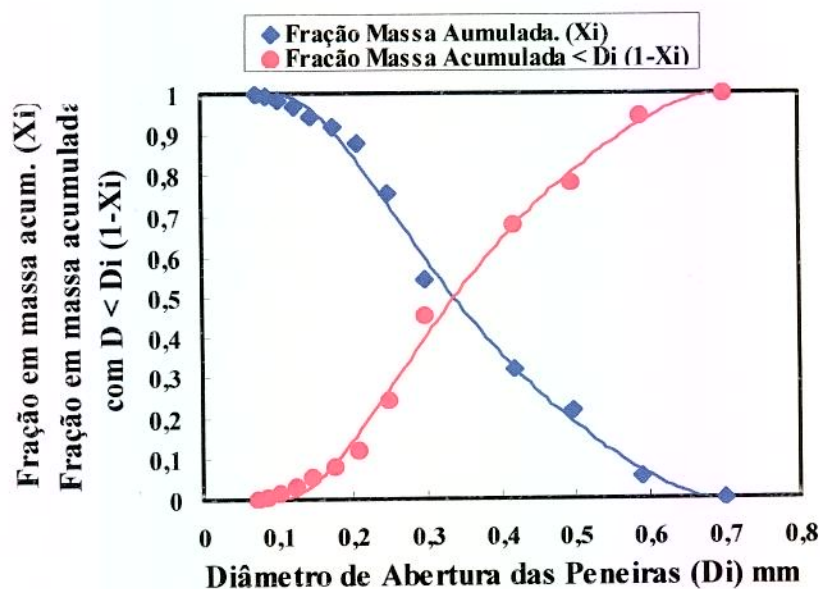


Figura 5.6 - Relação entre a fração em massa acumulada (X_i) e fração em massa com diâmetro $< D_i$ ($1-X_i$) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i).

Na Figura 5.5 pode ser visualizada a curva da distribuição de tamanho das partículas na amostra e indica, entre outras características do material, o intervalo de variação dos diâmetros, bem como as dimensões predominantes na amostra. Os picos mais acentuados caracterizam a predominância do tamanho das partículas (0,27mm; 0,36mm e 0,54mm) retidas nas respectivas peneiras.

Ao utilizar a análise granulométrica diferencial supôs-se que todas as partículas de uma dada fração apresentam o mesmo tamanho, que é a média aritmética das aberturas das malhas das duas peneiras entre as quais a fração ficou retida. No entanto, o uso das análises acumuladas não requer esta hipótese. A relação entre a fração em massa acumulada retida (X_i) e o diâmetro de abertura das peneiras (D_i) pode ser visto como uma função contínua passível de tratamento matemático. Por esta razão, a utilização das análises acumuladas conduz, em princípio, a resultados mais exatos do que os obtidos a partir da análise diferencial. As curvas da Figura 5.6 representam a análise granulométrica acumulada de retidos (X_i) e os não retidos ($1-X_i$), sob a forma de curvas contínuas.

Como o material moído foi separado por granulometria em peneiras com diâmetro de furos de 0,701 mm a 0,074 mm, calculou-se o Diâmetro Médio de Sauter, através da equação 4.1, que foi igual a $0,296 \pm 0,013$ mm.

5.4.3 - Caracterização do Leito de Partículas de Camomila

A caracterização do leito de camomila seguiu os procedimentos descritos nas Seções 5.3.3.5 e 5.3.3.6. A Tabela 5.3 apresenta os valores de densidade real (d_r), densidade aparente (d_a) e porosidade do leito (ϵ), para o leito fixo utilizado.

Tabela 5.3 - Densidade real, densidade aparente e porosidade do leito de camomila

Granulometria das Partículas (mesh)	d_a (g/cm ³) ⁽²⁾ ($\pm 0,0026$)	d_r (g/cm ³) ⁽¹⁾ ($\pm 0,01$)	ϵ ($\pm 0,004$)	Diâmetro Médio de Sauter (mm)
-28 + 200	0,3699	1,3637	0,7287	$0,296 \pm 0,013$

(1) Análise realizada no Instituto de Química/UNICAMP no Laboratório de Química Aplicada

(2) Análise realizada no Departamento de Eng. Química/UEM.

A densidade aparente, determinada na coluna extratora, refere-se a um leito compactado manualmente, no entanto, verificou-se que o volume ocupado pelas partículas sólidas, após cada extração, não mudava, pelo menos visivelmente. Portanto, conclui-se que durante a passagem do CO₂ SC pelo leito, não houve compactação, além da efetuada manualmente. Isto deveu-se, provavelmente, à forma como o CO₂ SC entrava e saía da coluna extratora. Pois a entrada do CO₂ SC ocorria pela parte superior da coluna extratora, através de uma tubulação até o fundo da mesma e a saída do CO₂ SC estava situada na parte superior, bem próxima a tampa. Desta maneira, após percorrer a tubulação, o CO₂SC expandia-se através do leito de camomila, carregando consigo o óleo essencial e a graxa.

5.4.4 - Ensaios Preliminares

Foram realizados experimentos iniciais no equipamento (Figura 5.4) para estimar o tempo de extração total de um experimento. Logo escolheu-se, os intervalos mínimo e máximo do planejamento experimental proposto inicialmente, ou seja, as condições de operação com menor temperatura, pressão de operação e vazão de solvente (VS=1,0 g/min; PO=80 bar e T=30°C) e com maior temperatura e menor vazão de solvente e pressão de operação (VS=1,0 g/min; PO=80 bar; T=50°C).

No entanto, ao realizar os experimentos com temperatura de 50°C, não se extraiu nada, durante 8 horas consecutivas; tentou-se então, a temperatura de 40°C, com VS=1,0 g/min e PO=80 bar, também, não se conseguiu extrair nada. Aumentou-se, então a pressão de operação para 100 bar, como pressão mínima para todas as outras condições e diminuiu-se a temperatura de 50°C para 40°C. Portanto, fez-se novo planejamento experimental (seção 5.3.5).

Sabe-se através da literatura [KURNIK *et al.*, 1986] que a solubilidade das substâncias aumentam com a pressão e a temperatura. No entanto, algumas substâncias apresentam um comportamento retrógrado. Este comportamento, típico de processos de extração supercrítica, ocorre quando o mesmo apresenta uma diminuição na solubilidade da substância em relação ao solvente quando do aumento da temperatura a pressões baixas [STAHL & SCHILZ, 1979]. Portanto, conclui-se que quando a temperatura aumentou de

30°C para 50°C, mantendo-se a pressão em 80 bar, o sistema apresentou um comportamento retrógrado.

O comportamento retrógrado é atribuído principalmente aos efeitos da pressão de vapor do soluto que aumenta com a temperatura, e da densidade do solvente que diminui com o aumento da temperatura. Nestas condições, concluímos que (pressões de 80 bar e 90 bar) os efeitos da densidade predominam, resultando em uma solubilidade muito baixa. Nas pressões maiores (≥ 100 bar) a solubilidade comportou-se normalmente, aumentando com a temperatura. Neste caso, o aumento da pressão de vapor foi mais que suficiente para compensar a densidade do solvente.

5.4.5 - Resultados das Extrações com CO₂ SC

Foram realizados 24 experimentos, dentre os quais 8 experimentos (ensaios 1 a 8) foram utilizados para o cálculo da solubilidade. Os outros 16 experimentos (ensaios de 9 a 24), foram utilizados para verificar o efeito das variáveis de processo (PO, VS e T) na cinética de extração.

A Tabela 5.4 apresenta as condições experimentais e os resultados obtidos, conforme previsto no planejamento experimental 4x2x2. Já a Tabela 5.5 apresenta as condições experimentais e os parâmetros de processo para o período de taxa constante (CER), nas temperaturas de 30°C e 40°C, vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min e pressões de operação de 100, 120, 160 e 200 bar. O procedimento empregado por RODRIGUES *et al.* [2000] foi usado para o cálculo dos parâmetros de processo: M_{CER} , Y_{CER} , t_{CER} e R_{TOTAL} e está descrito no apêndice 5-E.

5.4.5.1 - Efeito da pressão na cinética de extração

As curvas de extração, representadas pelas Figuras 5.7 e 5.8, mostram o efeito das pressões de 100 bar, 120 bar, 160 bar e 200 bar, às temperaturas de 30°C e 40°C e vazão de CO₂ igual a 4,0 g/min na cinética de extração. Os dados são mostrados nas Tabelas 5-B1 a 5-B.4 do apêndice 5-B.

Tabela 5.4 - Condições e resultados obtidos nas 16 extrações.

Ensaio n.º	VS (g/min)	T (°C)	PO (bar)	Massa total de óleo essencial (g) ^(*)	Massa total do extr.(g) ^(*)	Rend. do extrato (%) ^(**)
9	2,0	30	100	0,8928	1,3156	1,99
10	2,0	30	120	1,7443	1,7933	2,72
11	2,0	30	160	1,0817	1,9910	3,02
12	2,0	30	200	1,3578	2,5239	3,83
13	2,0	40	100	1,1857	1,2396	1,88
14	2,0	40	120	1,4211	1,7015	2,59
15	2,0	40	160	1,1069	1,8008	2,73
16	2,0	40	200	1,5152	2,3730	3,60
17	4,0	30	100	1,5640	2,1847	3,31
18	4,0	30	120	1,9375	2,0406	3,10
19	4,0	30	160	2,1754	2,5016	3,79
20	4,0	30	200	1,3551	2,5448	3,86
21	4,0	40	100	0,9654	1,4443	2,19
22	4,0	40	120	2,1159	2,1159	3,21
23	4,0	40	160	1,6643	2,3691	3,59
24	4,0	40	200	-	2,8577	4,33

(*) Refere-se ao tempo de 600 minutos de extração

(**) Rendimento em base seca da matéria-prima

Tabela 5.5 -Parâmetros operacionais para o período de taxa constante de extração, CER

T (°C)	P (bar)	Vazãox10 ⁵ kg _{CO2} /s	M _{CER} x10 ⁷ kg _{extr} /s	Y _{CER} x10 ³ kg _{extr} /kg _{CO2}	t _{CER} /60 seg.	R _{CER} ^(**) % (kg/kg)	R _{total} ^(*) % (kg/kg)
30	100	3,33	1,094	3,285	76 ± 9	0,7543	1,99
30	120	3,33	1,018	3,057	137 ± 7	1,2652	2,72
30	160	3,33	1,455	4,369	140 ± 6	1,8479	3,02
30	200	3,33	1,499	4,502	130 ± 11	1,7678	3,82
40	100	3,33	0,654	1,964	140 ± 12	0,8306	1,88
40	120	3,33	0,952	2,859	139 ± 8	1,2004	2,56
40	160	3,33	1,504	4,516	79 ± 6	1,0779	2,73
40	200	3,33	1,795	5,390	113 ± 7	1,8401	3,60
30	100	6,66	1,425	2,140	131 ± 7	1,9608	3,31
30	120	6,66	1,135	1,704	110 ± 6	1,1326	3,09
30	160	6,66	1,867	2,803	112 ± 9	1,8969	3,79
30	200	6,66	2,20	3,303	103 ± 7	2,0556	3,86
40	100	6,66	0,971	1,460	130 ± 4	1,1451	2,19
40	120	6,66	1,624	2,438	102 ± 9	1,9617	3,21
40	160	6,66	2,490	3,739	74 ± 3	1,6715	3,59
40	200	6,66	2,811	4,221	102 ± 6	2,6010	4,33

(*) O rend. total é a razão entre a massa de extr. total (kg) pela massa de mat.-prima (kg) em base seca,

(**) O rend. CER é a razão entre a massa de extr. no tempo CER / massa de mat.-prima (kg) em base seca.

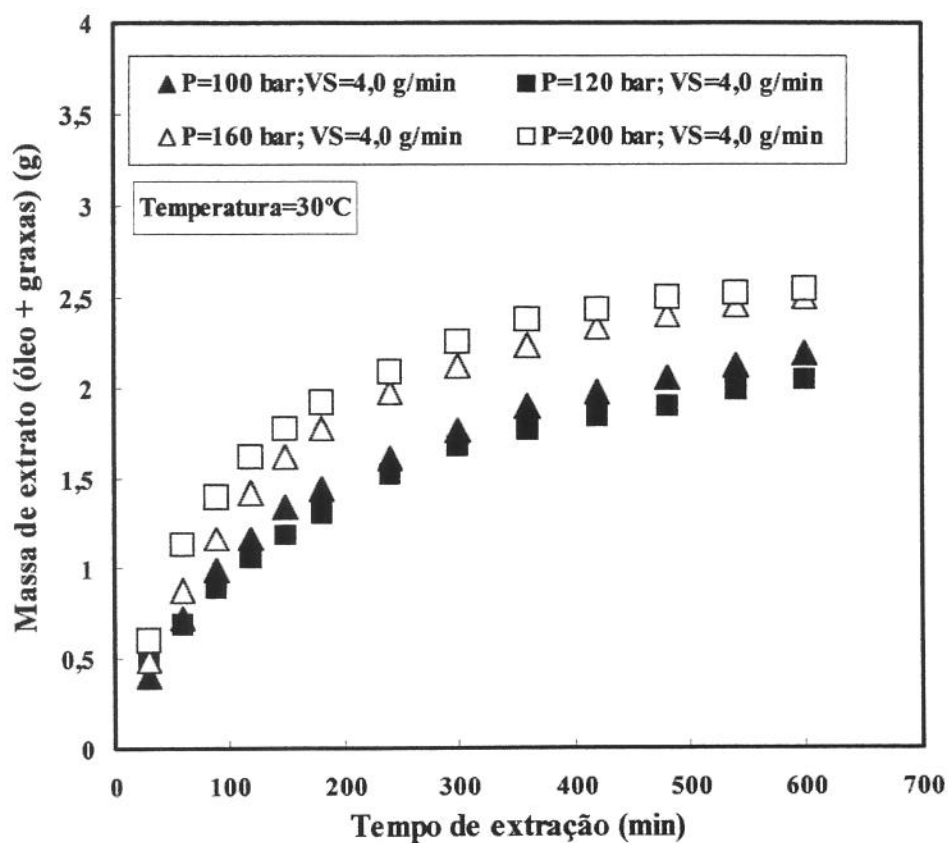


Figura 5.7 - Efeito da pressão na cinética de extração a 30°C. Ensaios realizados às pressões de 100 bar, 120 bar, 160bar e 200 bar e vazão de 4,0 g/min.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a influência da pressão na cinética de transferência de massa para as extrações conduzidas as temperaturas de 30°C e 40°C e vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min em quatro diferentes pressões (100, 120, 160 e 200 bar). O comportamento das curvas mostra que o período de taxa de extração constante aumenta com o aumento da pressão. O extrato (óleo essencial + graxas) de fácil acesso que recobre a superfície das partículas do sólido, com o aumento da pressão, solubiliza-se mais rapidamente na fase fluida, devido ao aumento do poder de solvatação do solvente. Este fato ocorreu, também, nas extrações do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) com CO₂SC [FRANÇA *et. al.*, 1999] e na extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂SC [MONTEIRO, 1999].

5.4.5.2 - Efeitos da temperatura e da vazão de CO₂ na cinética de extração.

As Figuras 5.9 a 5.12 mostram a influência da temperatura e da vazão de CO₂ na cinética da transferência de massa para as extrações conduzidas a 30°C e 40°C e vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min e em quatro diferentes pressões (100, 120, 160 e 200 bar). Em todos os casos as curvas de extração mostram as três regiões distintas, normalmente encontradas na extração de produtos naturais com fluidos supercríticos: (i) período da taxa constante de extração, (ii) período da taxa decrescente de extração (transição) e (iii) período da taxa de extração controlada pela difusão no sólido.

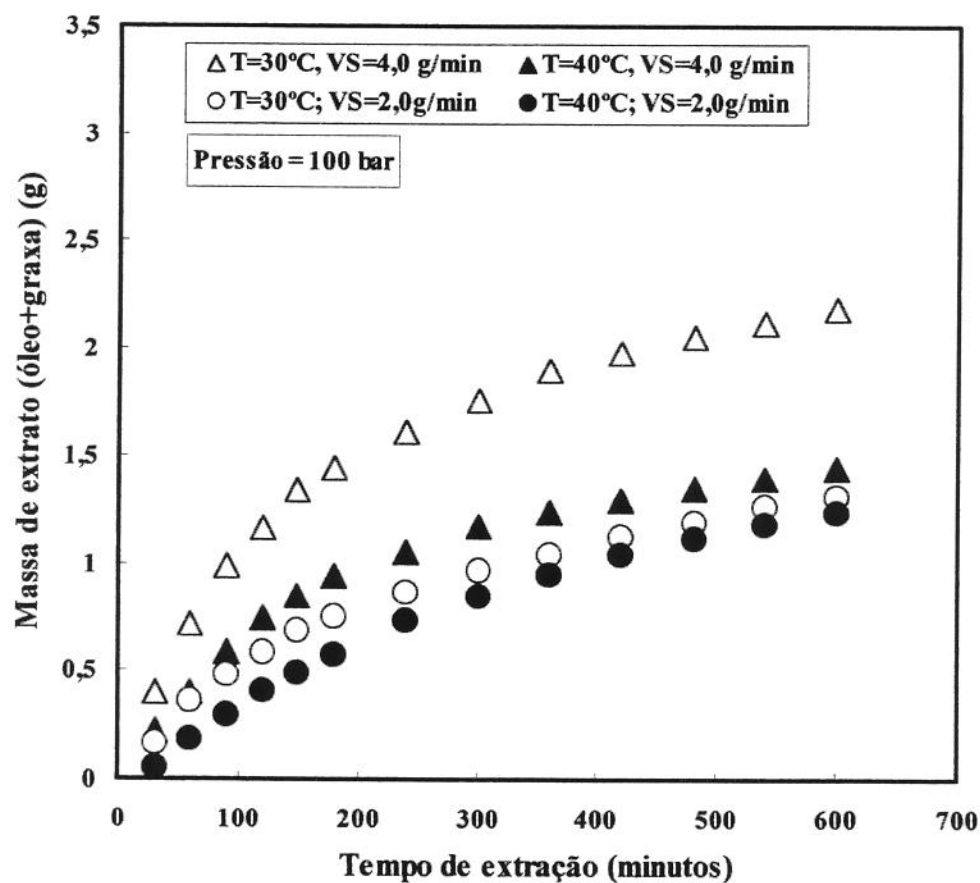


Figura 5.9 - Efeitos da temperatura e da vazão de CO₂ na cinética de extração a pressão de 100 bar. Ensaios realizados a 30°C e 40°C e vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min.

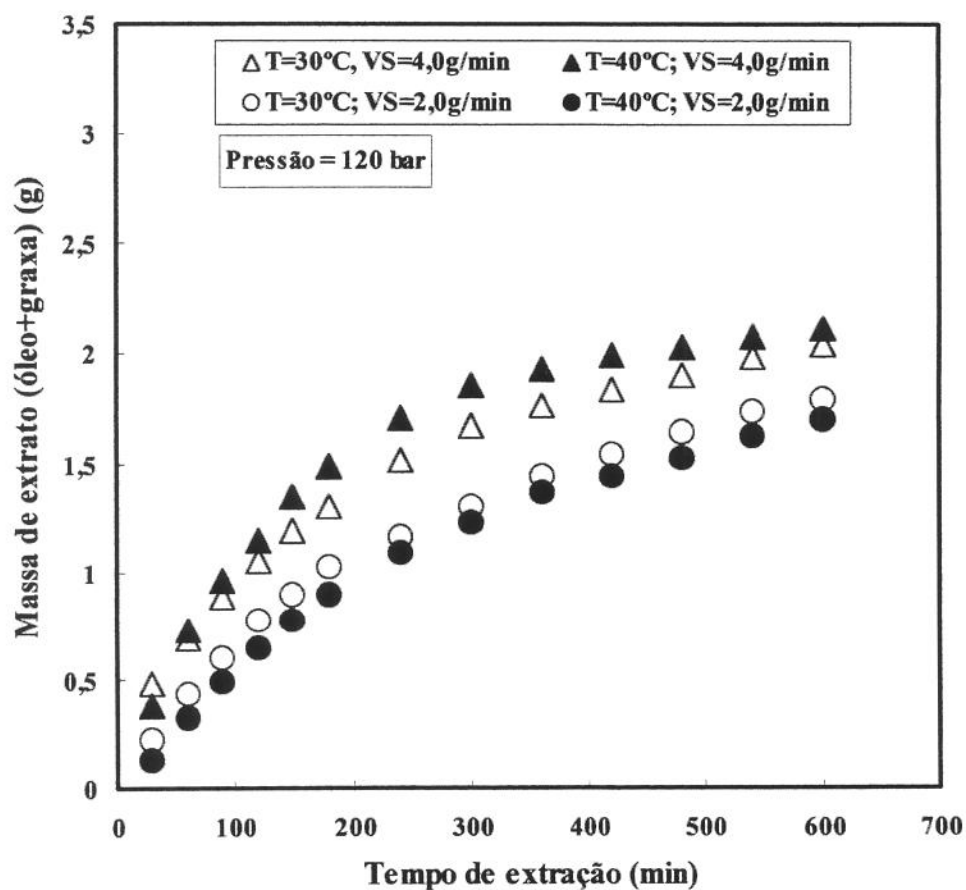


Figura 5.10 - Efeitos da temperatura e da vazão de CO₂ na cinética de extração pressão de 120 bar. Ensaios realizados a 30°C e 40°C e vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min.

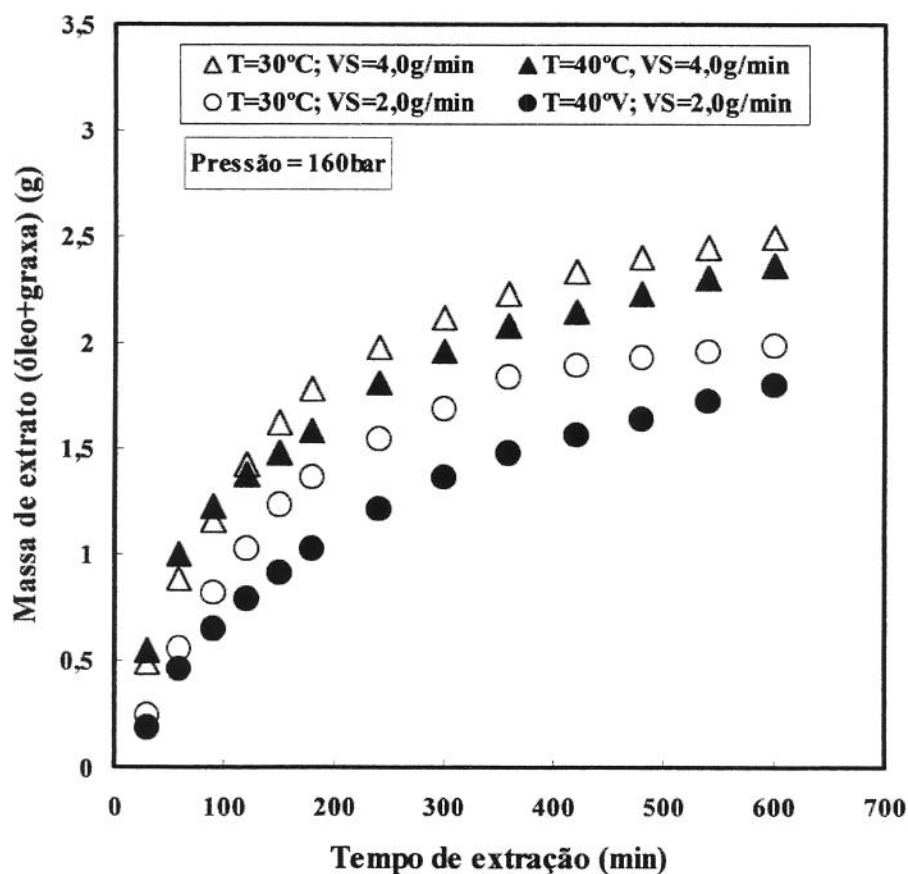


Figura 5.11 - Efeitos da temperatura e da vazão de CO₂ na cinética de extração a pressão de 160 bar. Ensaios realizados a 30°C e 40°C e vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min.

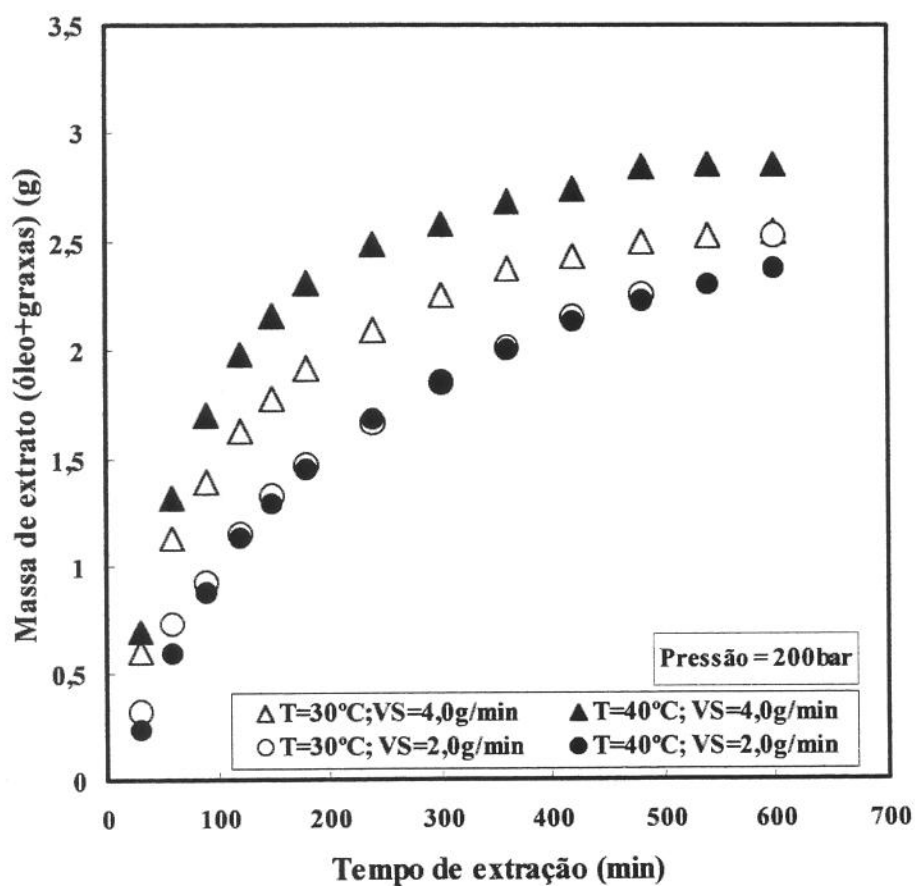


Figura 5.12 - Efeitos da temperatura e da vazão de CO₂ na cinética de extração a pressão de 200 bar. Ensaios realizados a 30°C e 40°C e vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min.

Analisando-se as curvas em termos de massa total de extrato e tempo total de extração (Figuras 5.9 a 5.12 e Tabela 5.4), verificou-se um aumento da massa de extrato (óleo essencial + graxas) com o aumento da vazão do solvente. No entanto, o rendimento do extrato foi maior à temperatura de 30°C, com exceção do experimento 22 (120bar/4,0g/min) e do experimento 24 (200bar/4,0g/min) que apresentaram um rendimento maior a 40°C.

Para a determinação das melhores condições de operação em uma extração com CO₂ SC, três variáveis foram escolhidas (PO, VS e T), sendo que a influência desses fatores sobre o rendimento foi analisada através de um fatorial 4x2x2. A matriz de planejamento dos 16 experimentos está representada pela Tabela 5.4.

A análise estatística mostrou que os coeficientes de regressão dos parâmetros (P e VS) foram estatisticamente significantes ($p=0,0001$ e $p=0,0015$, respectivamente), enquanto que o coeficiente de regressão da temperatura ($p=0,2246$) não foi significativo. Pode-se observar que a variável pressão (P) foi a que apresentou o maior coeficiente ($p=0,0001$), portanto é ela que mais influenciou no rendimento total do processo.

De acordo com o coeficiente de explicação ($r^2=0,8904$) aproximadamente 89,04% da variação no rendimento foi explicada pelos fatores experimentais (VS, P), ficando 10,96% com os resíduos. Por outro lado, a tabela da variância indicou que as variáveis independentes (PO, VS e T) estão relacionadas linearmente com a variável dependente (F é significativo para $p > 0,0002$ ou $\alpha = 0,02$)

Por outro lado, com os resultados da Tabela 5.5, fez-se uma análise de variância (ANOVA) tendo a temperatura, a pressão e a vazão de CO₂ como fatores. A análise da variância mostrou que os efeitos pressão de operação, vazão de CO₂ e temperatura sobre a taxa de transferência de massa (M_{CER}) são significantes e que os efeitos da vazão do CO₂ ($p=0,0031$) e pressão são significantes ($p=0,0013$) ao contrário do efeito da temperatura ($p=0,3676$). A duração do período de taxa constante de extração (t_{CER}) não foi afetada pelos efeitos de pressão ($p=0,6594$), temperatura ($p=0,5616$) e vazão de CO₂ ($p=0,3890$). A A

análise estatística do rendimento no período CER (R_{CER}) mostrou que os efeitos da pressão ($p=0,0290$) e da vazão de CO₂ ($p=0,0229$) foi significativa, ao contrário do efeito de temperatura ($p=0,8103$). Já a análise de variância da concentração do soluto na fase supercrítica, na saída do extrator (Y_{CER}), mostrou que os efeitos de pressão ($p=0,0004$) e vazão de CO₂ ($p=0,0027$) foram significantes, mas não o efeito da temperatura ($p=0,5039$).

5.4.5.3 - Escolha da solubilidade para o pseudo sistema binário (camomila/CO₂) (Y^*)

Um conjunto de experimentos (ensaios de 1 a 8), foi realizado para determinação da solubilidade, que caracteriza o período de taxa constante de extração (CER). A vazão de 1,0 g/min foi selecionada pois estudos realizados por outros pesquisadores [RODRIGUES *et al.* 2000; MONTEIRO, 1999] indicam que nestas condições determina-se a solubilidade. Para cada temperatura e pressão foram obtidos dados do período de taxa constante de extração (CER) à vazão de 1,0 g/min, conforme procedimento apresentado no apêndice 5-E. A Tabela 5.6 apresenta as condições experimentais e os resultados para as variáveis M^* , Y^* , t^* , R^* e R^*_{TOTAL} .

Tabela 5.6 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de 1 a 8.

P (bar)	Vazão $\times 10^5$ kg _{CO2} /s	$M^* \times 10^7$ kg _{extr} /s	$Y^* \times 10^3$ kg _{extr} /kg _{CO2}	$t^*/60$ seg	$R^*^{(1)}$ %(kg/kg)	R^*_{TOTAL} %(kg/kg)
T=30°C						
100	1,67	0,5065	3,033	192 ± 8	1,0434	0,8822
120	1,67	0,575	3,464	136 ± 6	0,8257	0,7094
160	1,67	0,686	4,110	144 ± 11	1,2443	0,8961
200	1,67	1,115	6,678	140 ± 9	1,7663	1,4161
T=40°C						
100	1,67	0,192	1,151	170 ± 21	0,8192	0,2961
120	1,67	0,576	3,472	134 ± 13	1,4598	0,7002
160	1,67	0,717	4,318	302 ± 42	1,2927	1,9643
200	1,67	0,847	5,104	227 ± 17	1,9873	1,7442

(1) O rendimento é a razão entre a massa de extrato (kg) obtida no tempo t^* , pela massa de matéria prima (kg) em base seca

(2) M^* , Y^* , t^* , R^* e R^*_{TOTAL} são os parâmetros cinéticos obtidos para os ensaios realizados nas condições relatadas na Tabela 5.6.

A influência da pressão ($p=0,0541$) foi significativa enquanto a temperatura ($p=0,2274$) para Y^* não foi significativa; assim como também, para M^* o efeito da pressão ($p=0,0546$) foi significativo, ao contrário do efeito da temperatura ($p=0,2214$). O tempo no período CER (t^*) não foi influenciado pela pressão ($p=0,5919$) e pela temperatura ($p=0,2765$), também o rendimento no período CER (R^*), ou seja, ($p=0,1071$) e ($p=0,4197$), respectivamente.

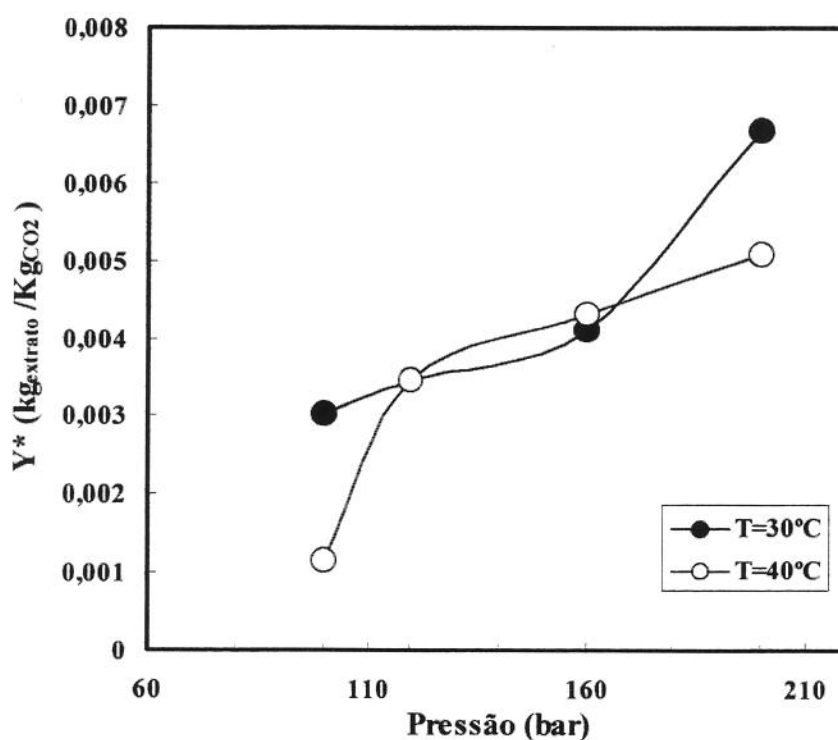


Figura 5.13 - Solubilidade do extrato (óleo essencial + graxas) de camomila no CO₂ SC.

A Figura 5.13 apresenta o comportamento da solubilidade com a pressão e temperatura. Observa-se que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão nas duas temperaturas investigadas. No entanto, a solubilidade apresenta um comportamento retrógrado, ou seja, uma diminuição na solubilidade com o aumento da temperatura nas pressões abaixo de 120 bar e acima de 170 bar (aproximadamente). Essas duas regiões

(abaixo de 120 bar e acima de 170 bar), onde as duas isotermas se cruzam (120 bar e 170 bar) são conhecidas como pressão do ponto de inversão da solubilidade (ou pressão de reversão). A presença de distintas pressões dos pontos de inversão da solubilidade para a mistura de óleo essencial e graxas cuticulares é importante, pois estes extratos complexos podem ser fracionados, dependendo de suas solubilidades no dióxido de carbono supercrítico. Isto é, aumentando-se a temperatura do sistema da mistura que forma o extrato (óleo essencial e graxas cuticulares) dissolvida no CO₂SC, há uma pressão dentro da faixa dessas pressões de reversão (abaixo de 120 e acima de 170 bar) que resulta na precipitação das substâncias de maior pressão de reversão (graxa cuticular). Esta mistura permanece com um comportamento retrógrado, enquanto a outra mistura (óleo essencial) não precipita, aumentando a solubilidade no solvente supercrítico. No trabalho de REVERCHON & SENATORE [1994] os autores utilizaram três separadores em série para separar a graxa cuticular do óleo essencial. As condições dos três separadores eram: no primeiro (T=40°C e P=90 bar), no segundo (T= 0°C e P=30 bar e no terceiro (T=-5°C e P=30 bar). A graxa cuticular do extrato de camomila, foi precipitada no primeiro separador, nas condições de P=90 bar e T=40°C, enquanto o óleo essencial só foi coletado no terceiro separador e segundo os mesmos autores isento de graxas cuticulares. Portanto, este resultado explica em parte o comportamento das isotermas na Figura 5.13.

Outro dado importante que pode ser associado a este comportamento são os rendimentos em óleo essencial de alguns experimentos, em pressões de 100 bar e 120 bar (Tabela 5-D.1), cuja percentagens em óleo essencial foram de 100%. As condições desses experimentos foram: P=100 bar e T=40°C (ensaio 13); P=120 bar e T= 40°C (ensaio 22). Outros experimentos, também, apresentaram percentagens próximas de 100% em óleo essencial, com pressões de 100 bar e 120 bar, os quais são: P=100 bar e T=30°C (ensaio 9); P=120 bar e T=30°C (ensaio 10); P=120 bar e T=30°C (ensaio 18). Neste caso, como os ensaios foram realizados a 30°C, e de acordo com o comportamento das isotermas, houve uma solubilização maior do que a 40°C. Portanto, houve uma solubilização menor da graxa no CO₂SC em comparação ao óleo essencial.

Os valores de solubilidade encontrados neste trabalho foram comparados com os valores de solubilidade encontrados por MONTEIRO [1999], conforme mostra a tabela 5.7. A diferença entre a solubilidade do extrato de camomila e a solubilidade da oleoresina de gengibre pode ser explicada pela composição química do extrato e pressão diferentes. No entanto, os valores de solubilidade estão na mesma escala e a análise estatística mostrou que os valores de solubilidade, nos dois casos, estão dentro da faixa de erro experimental.

Tabela 5.7 - Comparação dos dados de solubilidade a 30°C e 40°C.

Extrato de camomila			Oleoresina de gengibre [MONTEIRO, 1999]		
Pressão (bar)	Vazão (g/min)	$Y^* \times 10^3$ (kg _{extr} /kg _{CO2})	Pressão (bar)	Vazão (g/min)	$Y^* \times 10^3$ (kg _{extr} /kg _{CO2})
T=30°C					
120 ± 1	1,0 ± 0,03	3,46 ± 0,0061x10 ⁻³	150	0,96 ± 0,03	5,78 ± 0,004x10 ⁻³
160 ± 2	1,0 ± 0,03	4,11 ± 0,0011x10 ⁻³	200	0,975 ± 0,04	5,21 ± 0,005x10 ⁻³
200 ± 2	1,0 ± 0,03	6,68 ± 0,0011x10 ⁻²	250	1,025 ± 0,04	5,90 ± 0,003x10 ⁻³
T=40°C					
120 ± 1	1,0 ± 0,03	1,15 ± 0,0047x10 ⁻³	150	0,99 ± 0,06	6,41 ± 0,006x10 ⁻³
160 ± 2	1,0 ± 0,03	3,47 ± 0,0012x10 ⁻³	200	1,06 ± 0,02	6,73 ± 0,003x10 ⁻³
200 ± 2	1,0 ± 0,03	5,10 ± 0,0010x10 ⁻³	250	1,02 ± 0,02	7,20 ± 0,005x10 ⁻³

Observou-se que o tempo médio disponível para a determinação da solubilidade operacional (período de taxa constante de extração, t^*) foi de 180 min enquanto o tempo médio para o mesmo sistema gengibre/CO₂ [MONTEIRO, 1999] foi de 160 min.

Por outro lado, quando foram feitos os cálculos da razão mássica de soluto (óleo essencial + graxas), Y_{CER} , verificou-se que alguns destes valores para cada condição de temperatura e pressão, na vazão de 2,0 g/min, eram menores do que o Y^* (solubilidade operacional) calculado à vazão de 1,0 g/min. Este fato sugere que a solubilidade operacional, provavelmente está entre 1,0 g/min e 2,0 g/min. As Figuras 5.14 e 5.15 mostram que existe um ponto de máximo entre as vazões de 1,0 g/min e 2,0 g/min, para as condições de 100bar/30°C, 120bar/40°C, 160bar/30°C, 160bar/40°C e 200bar/40°C.

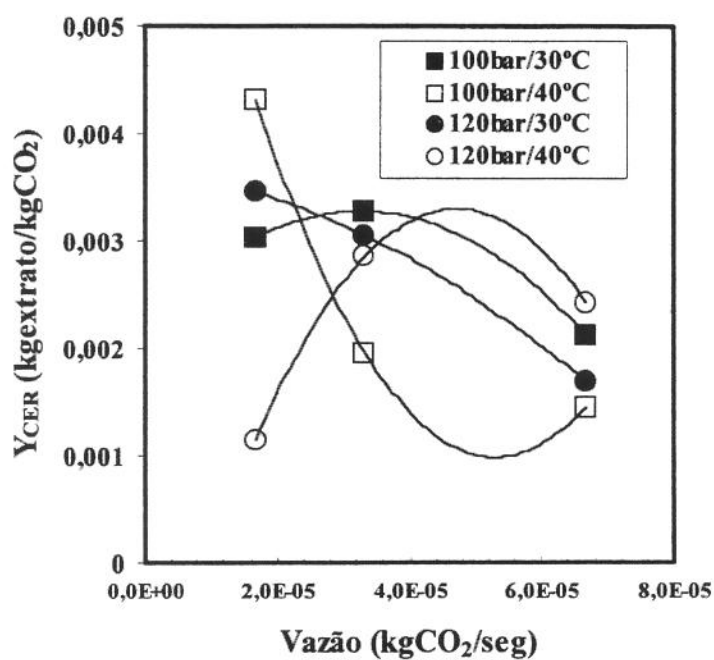


Figura 5.14 - Efeito da vazão de CO₂ na razão mássica de soluto, na fase fluida, na saída do extrator nas pressões de 100 bar e 120 bar.

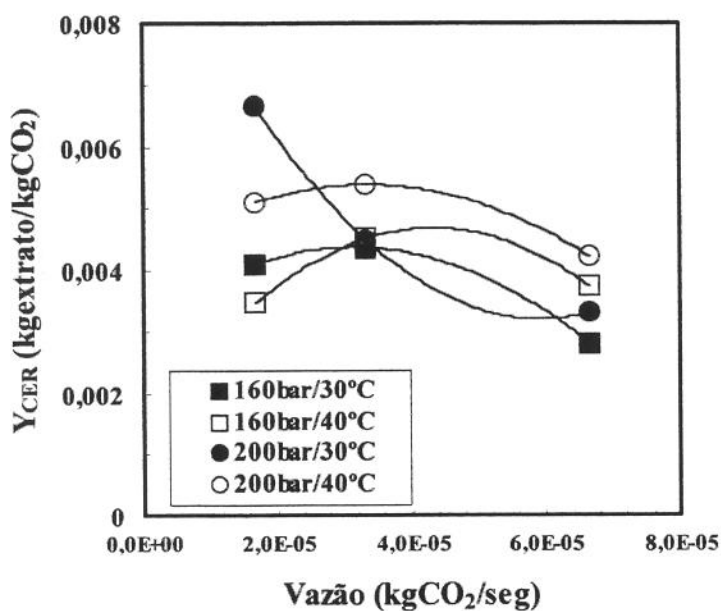


Figura 5.15 - Efeito da vazão de CO₂ na razão mássica de soluto, na fase fluida, na saída do extrator nas pressões de 160 bar e 200 bar.

Como a razão mássica de soluto (Y_{CER}) calculada para os ensaios com vazão igual a 1,0 g/min foram maiores do que as calculadas nos ensaios de vazão igual a 4,0g/min, com exceção dos ensaios 120bar/40°C/4g/min e 160bar/40°C/4g/min, decidiu-se ajustar as curvas de extração experimentais (experimentos conduzidos a 4,0g/min) ao modelo cinético de LACK-SOVOVÁ [SOVOVÁ, 1994] e adaptado por PASQUEL *et al.* [1999], discutido na seção 5.5.

5.4.6 - Caracterização dos Extratos da Camomila

5.4.6.1 - Cromatografia gasosa e espectrometria de massas

Para caracterização dos componentes dos óleos essenciais, foram feitas análises cromatográficas conforme procedimento descrito na seção 3.3.7 do capítulo 3. A análise dos cromatogramas dos extratos (óleo essencial + graxas) obtidos nas várias extrações para diferentes condições de pressão de operação, vazão de solvente e temperatura apresentaram o mesmo comportamento quanto ao perfil de composição. As Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 mostram os tempos de retenção e as áreas percentuais dos principais compostos do óleo essencial da camomila. No entanto, os picos do α -bisabolol e da matricina saem juntos. Para separá-los, é preciso utilizar uma coluna com 60 m de comprimento. Devido à quantidade excessiva de amostras, escolheu-se para as análises cromatográficas três amostras de cada experimento, para diferentes tempos de extração: 30 min, 300min e 600 min.

Tabela 5.8 - Relação das principais substâncias do óleo essencial da camomila, obtida pela extração com CO₂ SC, referente ao experimento n°. 1/30 minutos;

Principais substâncias	Tempo de retenção (min)	Área (%)
β-farneseno	30,170	0,0582
γ-cadineno	30,715	0,0039
α-farneseno	31,562	0,0042
Óxido de acetato de linalila	35,402	0,0029
Óxido de α-bisabolol B	36,365	0,0212
α-bisabolol e matricina	37,323	0,0217
Óxido de α-bisabolol A	39,585	0,0136
Cis e Trans-dicicloeter PM 200	44,085	0,0585
Solvente (acetato de etila)		99,7829
Não identificados		0,0329

Tabela 5.9 - Relação das principais substâncias do óleo essencial da camomila, obtida pela extração com CO₂ SC, referente ao experimento n°. 1/300 minutos;

Principais substâncias	Tempo de retenção (min)	Área (%)
β-farneseno	30,168	0,0762
γ-cadineno	30,712	0,0053
α-farneseno	31,547	0,0057
Óxido de acetato de linalila	35,402	0,0066
Óxido de α-bisabolol B	36,363	0,0410
α-bisabol e matricina	37,442	0,0591
Óxido de α-bisabolol A	39,587	0,0321
Cis e Trans-dicicloeter PM 200	44,207	0,1308
Solvente (acetato de etila)		99,4435
Não identificados		0,1997

As Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 representam os cromatogramas do experimento n° 1 (VS=1,0g/min; PO=100bar; T=30°C) com as substâncias identificadas através da cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Às temperaturas de 30°C e 40°C, verificou-se que o camazuleno está na forma de pró-camazuleno matricina, enquanto que nas destilações por arraste a vapor, só aparece a substância camazuleno, devido a temperatura mais alta utilizada no processo.

Tabela 5.10 - Relação das principais substâncias do óleo essencial da camomila, obtida pela extração com CO₂ SC, referente ao experimento nº. 1/600 minutos;

Principais substâncias	Tempo de retenção (min)	Área (%)
β-farneseno	30,175	0,0179
γ-cadineno	30,727	0,0030
α-farneseno	31,585	0,0019
Óxido de acetato de linalila	35,458	0,0036
Óxido de α-bisabolol B	36,420	0,0154
α-bisabolol e matricina	37,540	0,0397
Óxido de α-bisabolol A	39,703	0,0148
Cis e Trans-dicicloeter PM 200	44,305	0,0569
Solvente (acetato de etila)		99,8100
Não identificados		0,0368

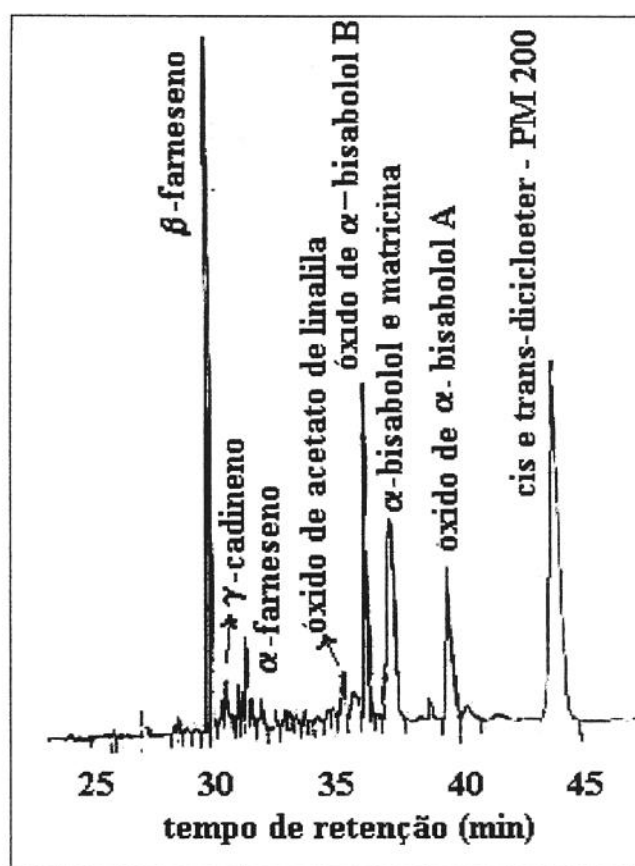


Figura 5.16 - Cromatograma do extrato de camomila por CO₂ SC
(1,0g/min/100bar/30°C-30 min)

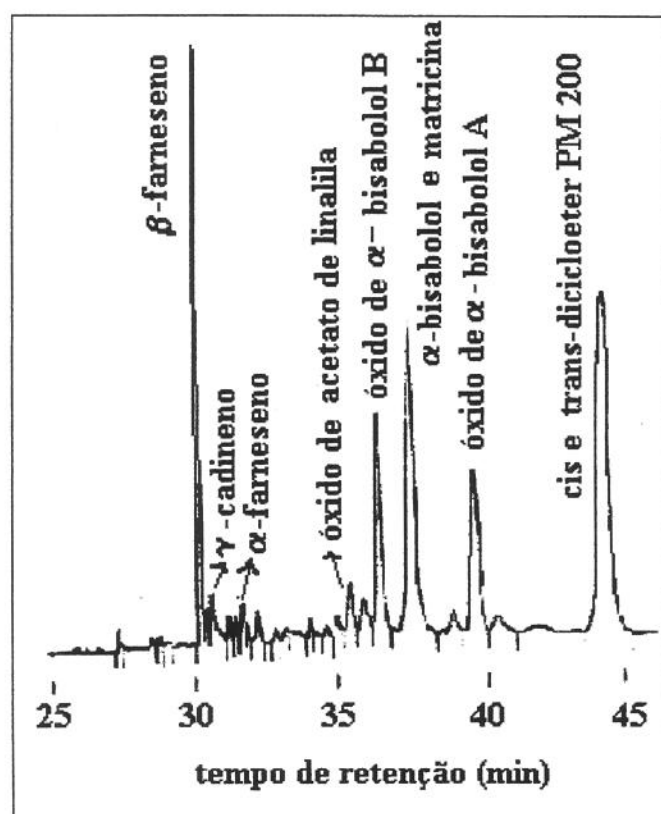


Figura 5.17 - Cromatograma do extrato de camomila por CO₂ SC
(1,0g/min/100bar/30°C-300 min.)

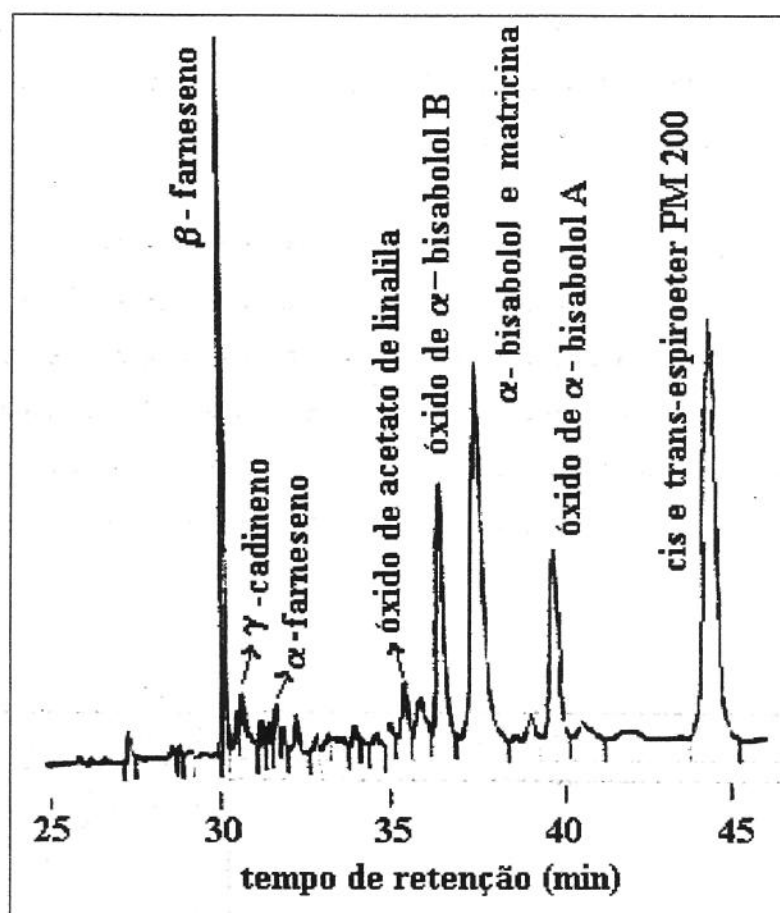


Figura 5.18 - Cromatograma do extrato de camomila por CO₂ SC
(1,0g/min/100bar/30°C-600 min.)

O extrato obtido, em todos os ensaios, apresentava uma coloração desde o amarelo pálido até o amarelo escuro. Notou-se que o extrato com a cor amarelo pálido foi obtido quando se trabalhou com as pressões de 100 bar e 120 bar; temperatura de 30°C; vazões de 1,0 g/min e 2,0 g/min. Para temperaturas de 40°C; pressões de 160 e 200 bar e vazões de 2,0 - 4,0 g/min o extrato tinha a cor amarelo escuro. Por outro lado, para pressão de 200 bar, temperatura de 40°C e vazão de 4,0 g/min o extrato continha quantidades razoáveis de graxas cuticulares, além do óleo essencial. Através da cor do extrato obtido, pode-se verificar que o camazuleno encontra-se na planta sob a forma de pró-camazuleno matricina, pois o camazuleno apresenta-se na cor azul anil.

5.4.6.2 - Quantificação do óleo essencial nos extratos de camomila.

A quantificação do óleo essencial nos extratos foi feita por gravimetria [SPRICIGO, 1998]. Quantificou-se o óleo essencial somente nas amostras coletadas em 30 min., 300 min. e 600 min. Os resultados estão reportados na Tabela 5.D.1 do Apêndice 5-D. As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 apresentam as percentagens em óleo essencial e graxas cuticulares no extrato obtido em cada experimento, após 30 minutos, 300 minutos e 600 minutos de extração.

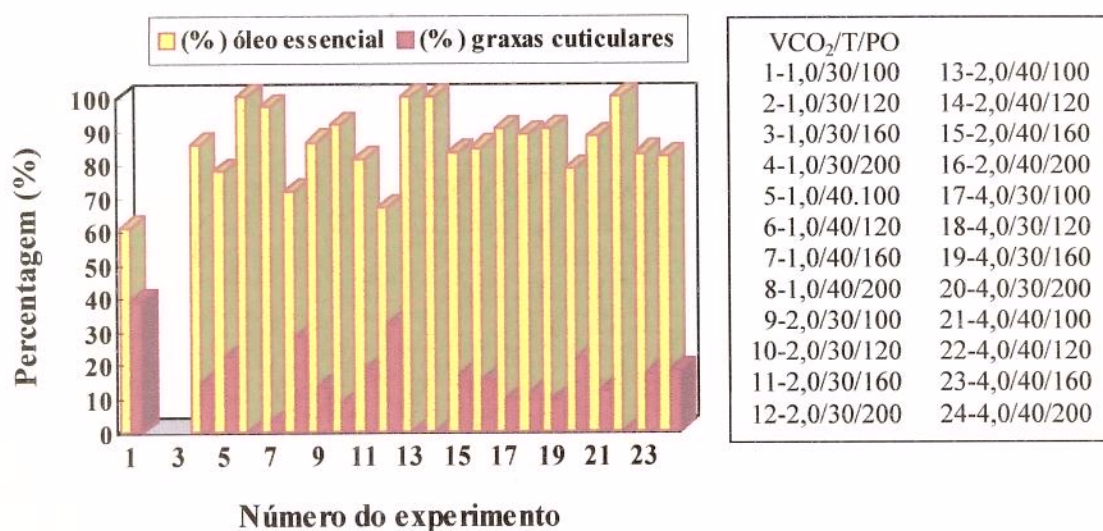


Figura 5.19 - Quantificação do óleo essencial e das graxas cuticulares no extrato após 30 minutos de extração, para todos os experimentos.

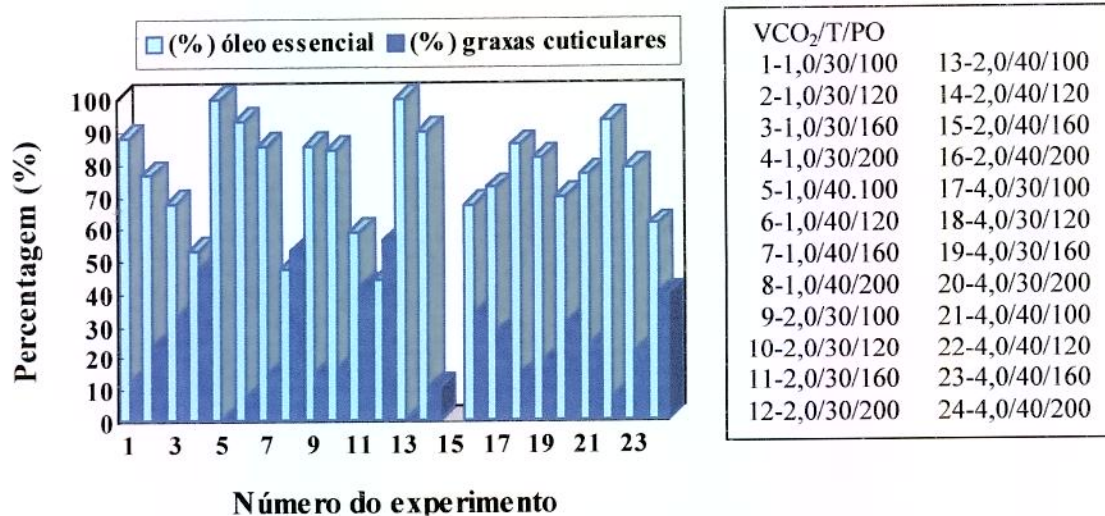


Figura 5.20 - Quantificação do óleo essencial e das graxas cuticulares no extrato após 300 minutos de extração, para todas os experimentos.

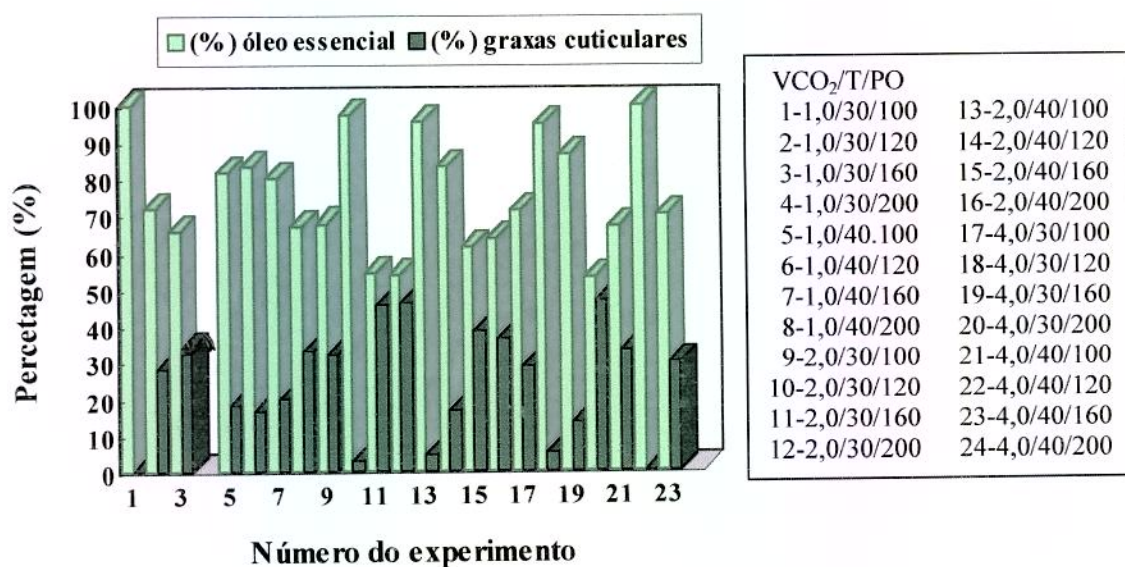


Figura 5.21 - Quantificação do óleo essencial e das graxas cuticulares no extrato após 600 minutos de extração, para todos os experimentos.

A falta de alguns experimentos nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 foi devida à pequena quantidade de amostra coletada em determinados tempos de amostragem. Por outro lado, a análise dessas Figuras e da Tabela 5-D.1 do Apêndice 5-D, mostrou que no início das extrações, a quantidade de óleo essencial foi significativamente maior do que a quantidade de graxas cuticulares extraídos no tempo de 30 minutos. Para os outros tempos de extração como 300 minutos e 600 minutos, a quantidade de óleo essencial também foi maior do que a quantidade de graxas cuticulares, contudo a relação óleo essencial/graxas cuticulares foi menor do que essa relação para 30 minutos. No entanto, ficou claro que para a pressão de 200 bar, a quantidade de graxas cuticulares extraída foi maior do que nas menores pressões (100, 120 e 160 bar). Estes dados estão em boa concordância com os dados obtidos por BROGLE [1982] em extrações usando CO₂SC em diferentes pressões.

5.4.6.3 - Quantificação dos compostos mais voláteis nas armadilhas

A retenção dos compostos mais voláteis foi feita de acordo com o procedimento descrito na seção 5.3.10. A percentagem de compostos voláteis retidos na armadilha foi pequena, conforme reportado na Tabela 5.11. Como a quantidade de compostos voláteis retidos na armadilha era pequena, utilizou-se a mesma armadilha para outros experimentos.

Verificou-se que as maiores percentagens de voláteis coletadas, ocorreram na vazão menor. Como a quantidade de extrato coletada em cada experimento, efetuado às vazões de 1,0 g/mL e 2,0 g/mL, foi menor do que à vazão de 4,0 g/min, a relação percentual da massa de voláteis capturado/massa de extrato coletada foi maior. Portanto, pode-se concluir que a volatilização dos compostos capturados independe da vazão, pelo menos nesta faixa de vazão trabalhada.

Tabela 5.11 - Percentagem de compostos voláteis retidos nas armadilhas

Ensaio nº	Massa de voláteis(g)	Massa total do extrato (g)	(%) retida na armadilha	Condições operacionais do sistema
1	0,0252	1,0970	2,29	VS=1,0 g/min; PO=100bar; T=30°C
2	0,0361	1,0034	3,60	VS=1,0 g/min; PO=120bar; T=30°C
3	0,0524	1,3911	3,77	VS=1,0 g/min; PO=160bar; T=30°C
4	0,0366	1,9780	1,85	VS=1,0 g/min; PO=200bar; T=30°C
5	0,0198	0,5447	3,63	VS=1,0 g/min; PO=100bar; T=40°C
6	0,0299	1,2701	2,35	VS=1,0 g/min; PO=120bar; T=40°C
7	0,0422	1,3737	3,07	VS=1,0 g/min; PO=160bar; T=40°C
8	0,0337	1,8771	1,80	VS=1,0 g/min; PO=200bar; T=40°C
9	0,0321	1,3156	2,44	VS=2,0 g/min; PO=100bar; T=30°C
10	0,0344	1,7933	1,92	VS=2,0 g/min; PO=120bar; T=30°C
11	0,0521	1,9910	2,62	VS=2,0 g/min; PO=160bar; T=30°C
12	0,0196	2,5239	0,77	VS=2,0 g/min; PO=200bar; T=30°C
13	0,0361	1,2396	2,91	VS=2,0 g/min; PO=100bar; T=40°C
14	0,0510	1,7015	3,00	VS=2,0 g/min; PO=120bar; T=40°C
15	0,0605	1,8008	3,36	VS=2,0 g/min; PO=160bar; T=40°C
16	0,0292	2,3730	1,23	VS=2,0 g/min; PO=200bar; T=40°C
17	0,0046	2,1847	0,21	VS=4,0 g/min; PO=100bar; T=30°C
18	0,0352	2,0406	1,72	VS=4,0 g/min; PO=120bar; T=30°C
19	0,0447	2,5016	1,79	VS=4,0 g/min; PO=160bar; T=30°C
20	0,0683	2,5448	2,68	VS=4,0 g/min; PO=200bar; T=30°C
21	0,0285	1,4443	1,97	VS=4,0 g/min; PO=100bar; T=40°C
22	0,0185	2,1159	0,87	VS=4,0 g/min; PO=120bar; T=40°C
23	0,0506	2,3691	2,14	VS=4,0 g/min; PO=160bar; T=40°C
24	0,0666	2,8577	2,33	VS=4,0 g/min; PO=200bar; T=40°C

5.5 - MODELO MATEMÁTICO PARA EXTRATORES EM LEITO FIXO

A extração de substâncias a partir de matrizes vegetais utilizando solventes supercríticos é uma operação que envolve fenômenos fluidodinâmicos e de transferência de massa. Na maior parte dos casos, o sólido permanece no interior do extrator, formando o leito fixo, e o solvente flui continuamente através do leito. Para que a extração de um soluto a partir de uma matriz vegetal aconteça, o solvente precisa penetrar na partícula porosa, solubilizar os compostos e transportá-los até a fase fluida. Os fenômenos de transferência de massa no interior das partículas são extremamente importantes no processo de extração. Assim, a extração do óleo essencial com dióxido de carbono em sistemas supercríticos, requer o conhecimento das limitações relativas tanto ao fenômeno de transferência quanto ao fenômeno de solubilização dos solutos. Neste processo a fase sólida é bastante complexa, mesmo que o produto natural tenha sido submetido a um pré-tratamento que inclua, por exemplo, desidratação e cominuição, o sólido conterá tanto células intactas quanto células “abertas”. Além disto, o sólido contém substâncias solúveis e insolúveis no solvente. E estas, por sua vez, interagem de maneira diferente entre si, com o sólido insolúvel (que também é uma mistura) e com o solvente [MEIRELES, 1999].

Os resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático proposto na seção 5.2.2 deste capítulo juntamente com a solução do sistema de equações, descritas na seção 5.2.2.1, gerou o modelo matemático empregado para descrever o fenômeno de transferência de massa em conjunto com os resultados experimentais, os valores calculados de solubilidade (seção 5.4.5.3) e dos coeficientes de transferência de massa (seção 5.5.1).

5.5.1 - Coeficiente de Transferência de Massa

Os valores de ΔY , ΔX , X^* , X_p , X_k , X_o , N e ρ_{CO_2} , são apresentados na Tabela 5.F.1 do apêndice 5-F. Com os dados das Tabelas 5.5, 5-F.1 e as Equações 5.13 e 5.14, descritas na seção 5.3.7.5 deste capítulo, calculou-se os coeficientes de transferência de massa apresentados na Tabela 5.12. Para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa adotou-se os valores de razão mássica na saída do extrator, Y_{CER} , determinados para a

vazão de solvente igual a 1 g/min como sendo a solubilidade experimental conforme discutido e mostrado no item 5.4.5.3. No entanto, como mostram as Tabelas 5.5 e 5.6, a razão mássica de soluto determinada às vazões de 2,0 g/min e 4,0 g/min, para alguns ensaios foi maior do que os valores determinados a 1,0 g/min. Dessa maneira, e segundo as constatações de RODRIGUES *et al.* [2000] é necessário para cada matriz sólida e diferentes condições de temperatura e pressão encontrar a vazão de solvente que efetivamente permite a determinação experimental da solubilidade. Como este estudo não foi feito para o caso da camomila, optou-se pela modelagem apenas dos ensaios conduzidos à vazão de solvente de 4,0 g/min.

Tabela 5.12 - Coeficiente de transferência de massa para o período de taxa constante de extração, CER

Ensaio Nº.	Temperatura (°C) ± 0,2	Pressão (bar) ± 2	$k_{Ya} \times 10^4$ (seg) ⁻¹	$k_{Xa} \times 10^5$ (seg) ⁻¹
Q_{CO₂}=2,0g/min				
9	30	100	-	-
10	30	120	2,142	2,521
11	30	160	-	-
12	30	200	1,028	6,013
13	40	100	1,218	2,502
14	40	120	1,969	1,359
15	40	160	-	-
16	40	200	-	-
Q_{CO₂}=4,0g/min				
17	30	100	3,632	4,260
18	30	120	1,355	2,960
19	30	160	2,185	3,700
20	30	200	1,252	8,820
21	40	100	0,962	-
22 ^(*)	40	120	-	-
23 ^(*)	40	160	-	-
24	40	200	3,410	-

(*) Ensaios em que $Y_{CER} > Y^*$ (solubilidade calculada em 1,0 g/min)

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam uma comparação entre os dados experimentais e o modelo cinético proposto. Para a Figura 5.22 foram utilizadas as seguintes condições: VS=4,0g/min, T=30°C e P=100bar e 120bar, enquanto que para a Figura 5.23 foram usadas as condições: VS=4,0g/min, T=30°C e P=160 e 200 bar.

RODRIGUES *et al.* [2000] e MONTEIRO [2000] determinaram, para equipamentos diferentes, que a vazão de solvente de 1,0 g/min permite a determinação da solubilidade. BITTENCOURT *et al.* [2000], num terceiro equipamento, obtiveram resultados similares para outros sistemas. Por outro lado, FERREIRA *et al.* [1999] determinaram uma vazão de solvente cerca de dez vezes menor para a determinação da solubilidade operacional de óleo de pimenta-do-reino usando um equipamento muito menor do que os citados anteriormente. Desta maneira, verifica-se que a quantidade de dados experimentais ainda não permite uma interferência direta de resultados obtidos para sistemas diferentes. No presente caso, o sistema de camomila/CO₂ difere dos sistemas anteriores em dois aspectos:

- i) as características hidro-dinâmicas do extrator são diversas dos quatro sistemas para os quais existem dados na literatura,
- ii) as características do material sólido são diferentes uma vez que no caso da camomila foram usadas flores enquanto que nos demais usou-se os botões, raízes e folhas. A característica das flores é diversa dos outros materiais.

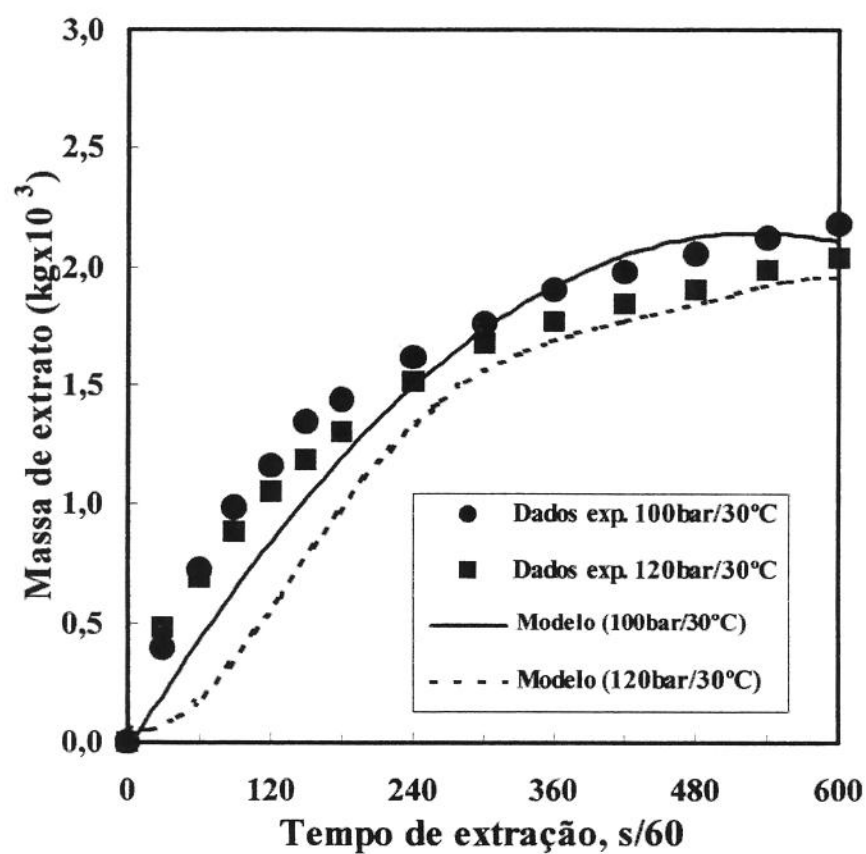


Figura 5.22 - Comparação entre os dados experimentais e o modelo cinético proposto, nas condições de VS=4,0g/min, T=30°C e P=100bar e 120bar

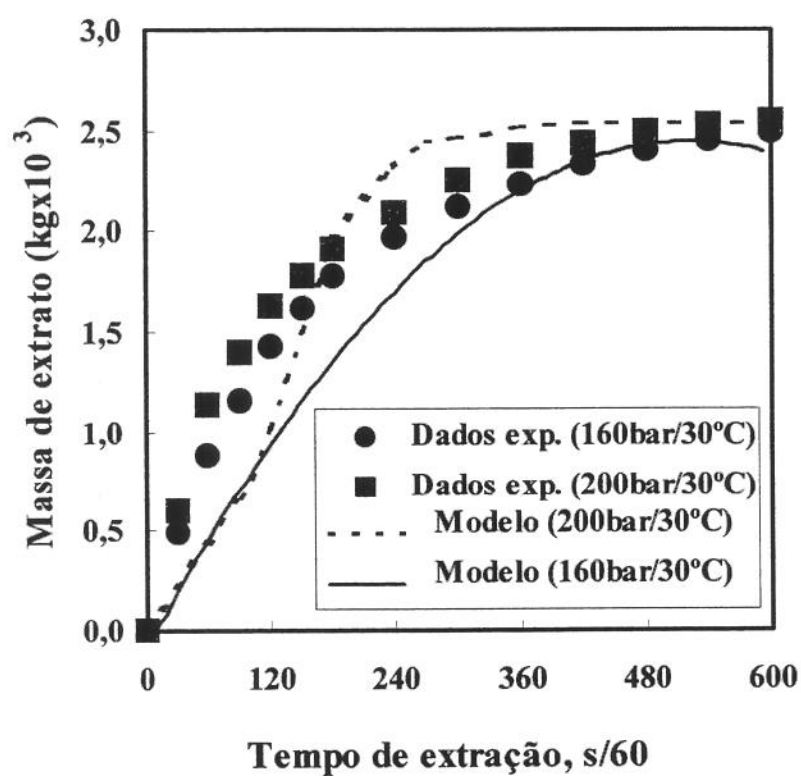


Figura 5.23 - Comparação entre os dados experimentais e o modelo cinético proposto, nas condições de VS=4,0g/min, T=30°C e P=160bar e 200bar.

Os ajustes cinéticos dos ensaios conduzidos a 4,0 g/min, 30°C e 100, 120, 160 e 200 bar, usando como equilíbrio operacional os ensaios conduzidos a 1 g/min, 30°C e 100, 120, 160 e 200 bar, apresentaram um comportamento conforme o esperado, prevendo todas as etapas do processo de extração.

Por outro lado, observou-se que os experimentos conduzidos a 40°C e pressões de 100, 120, 160 e 200 bar e 4 g/min não foram modelados, pois os experimentos de 40°C/120bar e 40°C/160bar apresentaram os valores de razão mássica na saída do extrator, $Y_{CER} > Y^*$. Já os experimentos de 40°C/100bar e 40°C/200bar apresentaram um valor de $X_p > X_k$, consequentemente o valor do coeficiente de transferência de massa k_{Xa} foi negativo. O não ajuste destes ensaios (100bar/40°C e 200bar/40°C) pode ser explicado através da Figura 5.13, na qual aparecem duas faixas de condensação retrógrada. Além de que, o ensaio 100bar/40°C teve um rendimento 51% menor do que o ensaio 100bar/30°C.

Outro fato a ser analisado é a vazão de 1,0 g/min considerada como sendo a vazão apropriada para as medidas de solubilidade. Como as Figuras 5.13 e 5.14 mostram que a vazão mais adequada para as medidas de solubilidade operacional, para as condições de, 100bar/30°C; 120bar/30°C; 160bar/30°C e 200bar/40°C, situa-se na faixa pouco acima de 1,0 g/min, graficou-se a medida de solubilidade (Y_{CER}) à uma vazão de 2,0 g/min em quatro diferentes pressões. As curvas apresentadas na Figura 5.24, têm uma tendência semelhante à Figura 5.13, com exceção da pressão de 200 bar, cuja razão mássica na saída do extrator, Y_{CER} , foi maior à temperatura de 40°C. Por outro lado, a análise da variância mostrou que os efeitos de temperatura ($p=0,0001$) e vazão de CO₂ ($p=0,0010$) foram estatisticamente significantes, enquanto que o coeficiente de regressão da pressão não foi significativa ($p=0,2213$). Consequentemente, existe uma sensibilidade maior quando da variação da temperatura e da vazão de CO₂, na região supercrítica.

Na faixa de extração supercrítica aumentam-se as interações moleculares devido às menores distâncias intermoleculares, portanto o fluido supercrítico apresenta maior coeficiente de difusão e menor viscosidade, com uma variação de densidade muito sensível às pequenas mudanças de temperatura e pressão. No entanto, para que o soluto seja extraído

totalmente é preciso que o solvente penetre na partícula porosa, solubilize e transporte-o para a fase fluida. Como esta operação envolve fenômenos fluidodinâmicos e de transferência de massa, uma modelagem mais completa poderia considerar fatores como dispersão axial e radial, difusão intraparticular, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido as interações químicas e transições de fase. No entanto, dada a complexidade dos compostos extraídos e das equações, utilizou-se o modelo de LACK-SOVOVÁ [SOVOVÁ, 1994] modificado por PASQUEL *et al.* [2000], cuja modificação refere-se à determinação dos coeficientes de transferência de massa na fase fluida (k_{Ya}) e na fase sólida (k_{Xa}). Para simplicidade de estudo, considerou-se o sistema (camomila/CO₂) como um sistema bifásico, e a fase sólida como um sólido homogêneo.

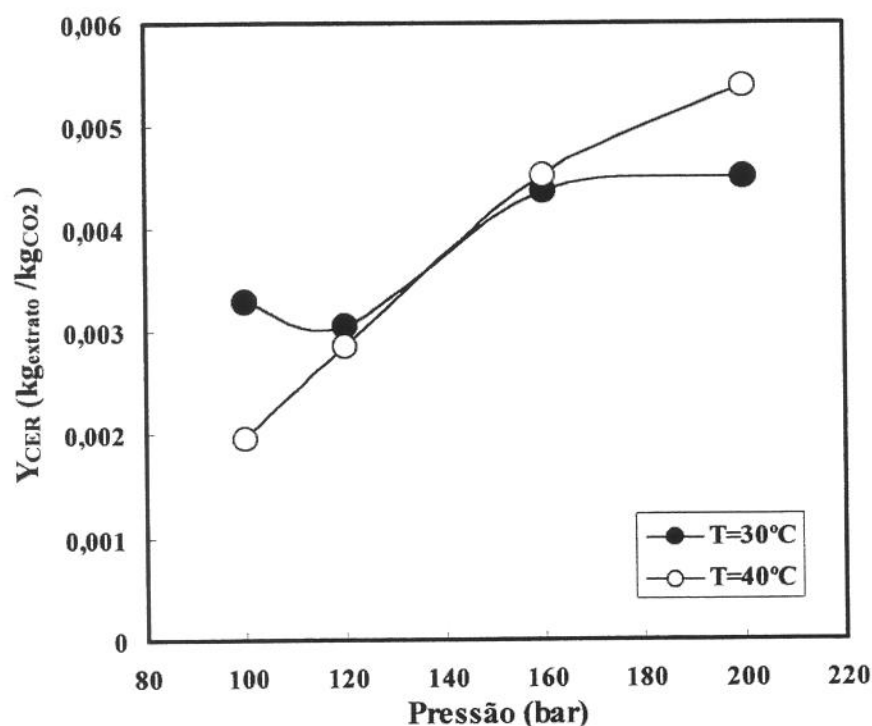


Figura 5.24 – Razão mássica de soluto (óleo essencial + graxas) no CO₂ SC à uma vazão de 2,0g/min, na saída do extrator.

De uma maneira geral, os parâmetros estimados, apesar das limitações de análise, são coerentes com os valores normalmente encontrados na literatura para sistemas semelhantes. Quanto às limitações do modelo, associadas ao elevado teor de graxa cuticular da camomila e à assimetria da partícula, sugere-se, para estudos futuros, a aplicação de um modelo que considere a compactação do leito devido às altas pressões envolvidas. Além do mais, seria interessante dar continuidade à investigação da solubilidade do extrato da camomila, em uma faixa de temperatura e pressão maiores, para melhor delineamento da etapa de condensação retrógrada.

5.6 – CONCLUSÕES

- O Diâmetro Médio de Sauter foi $0,296 \pm 0,013$ mm, com $d_a = 0,3699 \pm 0,0026$ g/cm³, $d_r = 1,3637$ g/cm³ e porosidade = 0,7287.
- Dobrando-se a pressão de operação de 100 bar para 200 bar relativa aos experimentos 9 e 12; 13 e 16; 17 e 20; 20 e 24, verificou-se um aumento significativo no rendimento do extrato (91,8%, 91,4%, 16,4% e 97,9%) e no rendimento do óleo essencial 52,1% (9 e 12), 27,8% (13 e 16), 86,6% (17 e 20), respectivamente.
- A análise dos efeitos principais e das interações mostrou que somente os coeficientes de regressão (T e VS) foram estatisticamente significantes ($p < 0,0001$), enquanto a variável pressão não foi tão significativa ($p = 0,2213$). Observou-se que a variável temperatura (T) foi a que mais influenciou no processo e que 86,90% da variação do rendimento foi explicada pelos fatores experimentais (VS e T) ficando 13,90% com os resíduos.
- As maiores médias percentuais de óleo essencial (85,86%), foram obtidas com 30 min. de extração contra 75,26%, obtidas com 300 min. de extração e 76,02% obtidas com 600 min. de extração.
- O rendimento, no período de taxa constante, R_{CER} , foi em média 1,56%, enquanto o rendimento total, R_{TOTAL} , foi em média 3,10%. Logo, 50% do total foi obtido durante o período de taxa constante, CER.
- As curvas de extração ajustadas pelo modelo de LACK-SOVOVÁ [SOVOVÁ, 1994] e adaptado por PASQUEL *et al.* [1999], usando a solubilidade e os coeficientes de transferência de massa calculados a partir dos dados experimentais, comportaram-se conforme o esperado, somente para os experimentos: 30°C/100bar e 30°C/120bar (Figura 5.22); 30°C/160bar e 30°C/200bar (Figura 5.23).
- De uma maneira geral, os parâmetros estimados, apesar das limitações de análise, são coerentes com os valores normalmente encontrados na literatura para sistemas semelhantes.

5.7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREINLICH, J. & SCHARNAGEL, K. Pharmacological Properties of EN-IN-Dicycloether from *Matricaria Chamomilla* (German). **Arzneim Forsch.** v.18, pp.429-431, 1968.
- BROGLE, H. CO₂ as a solvent: its properties and applications. **Chemistry and Industry**, v.12, pp. 385-390, 1982.
- DELLA LOGGIA, R.; CARLE, R.; SOSA, S. & TUBARO, A. Evaluation of the anti-inflammatory activity of chamomile preparations. **Planta Médica**, v.56, pp.657-658, 1990.
- FERREIRA, S. R. S. Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de Pimenta do Reino. Campinas, 1991, 191 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- FERREIRA, S. R. S. Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta do Reino. Campinas, 1996, 218 p. Tese de Doutorado (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP.
- FERREIRA, S. R. S., NIKOLOV, Z. L.; DORAISWAMY, L. K., MEIRELES, M. A. A. & PETENATE, A. J. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **The journal of supercritical Fluids**. Vol.14, pp.235-245, 1999.
- FLOGER, H. S., 1992. **Elements of chemical reaction engineering**. 2ª edição. Ed. New Jersey: Prentice Hall, 838 p.
- FRANÇA, L. F. Extração de Carotenos com CO₂ Supercrítico das Fibras Resultantes da Prensagem na Indústria de Óleo de Palma. Campinas, 1999. Tese de doutorado (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- FRANÇA, L. F., REBER G., MEIRELES, M. A.A., MACHADO, N. T., BRUNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*) a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**. Vol. 14, pp.247-256, 1999.
- GARDNER, D. S. Commercial scale extraction of alpha-acids and hop oils with compressed CO₂. In: KING, M. B. & BOTT, T.R. **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents**. Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall. Bishopbriggs. London. 1987. Cap.4, pp.84-100.

- KING, M. B. & BOTT, T. R., 1993. **Extraction of Natural Products Using Near Critical Solvents**, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, London.
- KURNIK, R. T.; HOLLA, S. J. & REID, R. C. Solubility of solids in supercritical CO₂ and ethylene. *Journal Chemical Eng. Data*. In: McHUGH, M. & KRUKONIS, V. **Supercritical Fluid Extraction – Principles and Practice**. Butterworths, 1986. p.47
- LACK, R. & SEIDLITZ, H. Commercial scale decaffeination of coffee and tea using supercritical CO₂. In: KING, M. B. & BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents**. Blackie Academic & Professional, na imprint of Chapman & Hall, Bishopbriggs. London. 1993. Cap.5, pp.101-139.
- LEE, A. K. K.; BULLEY, N. R.; FATTORY, M. & MEISEN, A. Modeling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seed in fixed beds. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v.63, n.7, pp.921-925, 1986
- MEIRELES, M. A. A., 1999. Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de óleos essenciais, óleos vegetais, corantes, estevia, amido, celulose, etc. Campinas, 1999, 65 p. Projeto Temático - FAPESP.
- MONTEIRO, A. R. Extração do Óleo Essencial/Oleoresina de Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ Supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo, 1999, 176 p. Tese de doutorado (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- MONTEIRO, A. R., MEIRELES, M. A. DE A. MARQUES, M. O. M. & PETENATE, A. J. Extrction of the soluble material from the shells of the bacuri fruti (*Platonia insignis* Mart) with pressurized CO₂ and other solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, 11, pp.91-102, 1997.
- NOBREGA, L. P.; MONTEIRO, .A R.; MEIRELES, M. A. A. & MARQUES, O. M. Comparison of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin obtained with ethanol and isopropanol with that obtained with presurized CO₂. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.4, pp.408-412, dez. 1997.
- PASQUEL, A.; MEIRELES, M. DE A.; MARQUES, M. O. M. & PETENATE, A. J. Extraction of Stevia glycosides with CO₂ + water, CO₂ + ethanol and water and ethanol. **Brazilian Journal Chemical Engineering**. v. 3, pp.271-281, 2000.

- PEKIC, B.; ZEKOVIC, Z. & TOLIC, A. Dependence of camomile flower yield on the carbon dioxide quantity during isothermal supercritical extraction. **Journal Serbian Society**, v.62, n.6, pp.531-533, 1997.
- PELLERIN, P. Supercritical Fluid Extraction of Natural Raw Materials for the Flavor and Parfum Industry. **Perfumer & Flavorist**, v.16, n.7/8, pp.37-39, 1991.
- PINHEIRO, N. P. Solubilidade e Extração da Curcumina da *Curcuma longa* Linné com Dióxido de Carbono Supercrítico. Campinas, 1995, 150 p. Exame de Qualificação de Área (Doutor em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- PORTILLO-PRIETO, R. Desenvolvimento Tecnológico de Extração do Óleo Essencial da Khoa (*Satureja boliviana*). Campinas, 1999, 200 p. Tese de doutorado (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- REVERCHON, E.; DONSI, G. & OSSÉO, L. S. Modeling supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Industry Engineering Chemical Research**, v.32, n.11, pp.2721-2726, 1993.
- REVERCHON, E. & SENATORE, F. Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile essential oil and its analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, pp.154-158, 1994.
- RIZVI, S. S. H.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A. & DANIELS, J.A. Supercritical Fluid Extraction Fundamental Principles and Modeling Methods. **Food Technology**. June, pp.55-65, 1986.
- RODRIGUES, V. M. Determinação da Solubilidade dos Óleos Essenciais de: Alecrim (*Rosmarinus officinallis*), Gengibre (*Zingiber officinale*), Cravo da Índia (*Eugenia caryophyllatta*) e Erva-Doce (*Pimpinella anisum*) com CO₂ pressurizado. Campinas, 1996. Exame de Qualificação de Área (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- RODRIGUES, V.M. MEIRELES, M. A. A., MARQUES, M. O.M. **Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids**. Westin Atlanta, Georgia-USA, April, 2000. Cdrom.

- ROY, C.B; GOTO M. & HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experimental and modeling. **Industrial & Engineering chemistry Research**, v.35, pp.607-612, 1996.
- SANT'ANA, H. B. Desenvolvimento de uma Metodologia para Determinação da Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono Pressurizado. Campinas, 1996. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- SOUZA, E. B. DUTRA de; CHIAVONE-FILHO, O., MEIRELES, M. A. A.; MORENO, M. T. S. OLIVEIRA, H. N. M. Desenvolvimento e validação de um dispositivo para extração de óleos essenciais com dióxido de carbono. **Anais do XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.2, resumo 6.107, Fortaleza, 2000.
- SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂: I-Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**. v.49, nº3, pp.409-414, 1994.
- SOVOVÁ, H.; KOMERS, R. KUCERA, J. & JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. **Chemical Engineering Science**, v. 39, nº.15, pp.2499-2505, 1994.
- SPRICIGO, C. B. Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões. Florianópolis, 1998, 100 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Química) do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina
- STAHL, E & SCHILZ, W. Mikroanalytische Untersuchungen zur Löslichkeit in Überkritischem Kohlendioxid. **Talanta**, v.26, pp.675-679, 1979.
- STAHL, E. QUIRIN, K. W. & BLAGROVE, R. J. Extraction of seed oils with supercritical carbon dioxide: effect on residual proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.32, p. 938, 1986.
- SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; JESTIN, P. & AOUI, A. Extraction of β -carotene with supercritical fluids – Experiments and modelling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.12, february, pp.261-269, 1998.
- ZANON, F. M. Z. & FREIRE, J. T. Efeito de parede em colunas de recheio. **Tópicos Especiais de Sistemas Particulados**. v. 2, pp.346-392, 1986
- WEAST, R.C. CRC Press Handbook of Chemistry and Physics, 68th Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 1987

5.7 - APÊNDICES

5.7.1 - Apêndice 5-A - Análise Granulométrica das Amostras de Camomila usadas na extração com CO₂ SC

Tabela 5.A.1 - Resultados obtidos com a análise granulométrica das partículas da camomila moída usadas na extração com CO₂ SC.

Sistema Tyler (mesh)	Abertura da peneira D _i (mm)	Diâmetro Médio das Partículas dp _i (mm)	Massa Retida (g)	Fração em massa retida (ΔXi)	Fração em massa acumulada (Xi)	Fração em massa acum. com D < Di (1-Xi)
+24	0,701	0,701	0,0	0,0	0,0	1,0000
-24 + 28	0,589	0,645	136,8	0,0533	0,0533	0,9467
-28 + 32	0,495	0,542	418,5	0,1629	0,2162	0,7838
-32 + 35	0,417	0,456	273,1	0,1063	0,3225	0,6775
-35 + 48	0,297	0,357	570,8	0,2222	0,5447	0,4553
-48 + 60	0,250	0,274	550,8	0,2145	0,7592	0,2408
-60 + 65	0,208	0,229	316,9	0,1234	0,8826	0,1174
-65 + 80	0,175	0,192	94,2	0,0367	0,9193	0,0807
-80 + 100	0,147	0,178	63,5	0,0247	0,9440	0,0560
-100 + 115	0,124	0,136	72,8	0,0283	0,9723	0,0277
-115 + 150	0,104	0,114	28,5	0,0111	0,9834	0,0166
-150 + 170	0,088	0,096	26,6	0,0104	0,9938	0,0062
-170 + 200	0,074	0,081	15,8	0,0062	1,0000	0,0000
-200		0,037				
Total....			2.568,3	1,0000		

5.7.2 - Apêndice 5-B - Resultados das Extrações com CO₂ SC

Tabela 5-B.1 - Resultados das Extrações a 100 bar

Tempo (min)	T=30, VS=1,0 M. extrato (g)	T=30; VS=2,0 M. extrato (g)	T=30; VS=4,0 M. extrato (g)	T=40; VS=1,0 M. extrato (g)	T=40; VS=2,0 M. extrato (g)	T=40; VS=4,0 M. extrato (g)
30	0,0131	0,1697	0,3957	0,0015	0,0559	0,2239
60	0,0985	0,3665	0,7209	0,0048	0,1883	0,3991
90	0,1893	0,4848	0,9887	0,0590	0,2958	0,5827
120	0,2805	0,5825	1,1615	0,0966	0,4125	0,7454
150	0,3745	0,6899	1,3449	0,1222	0,4954	0,8454
180	0,4674	0,7510	1,4389	0,1464	0,5778	0,9394
240	0,5904	0,8631	1,6139	0,2177	0,7389	1,0534
300	0,7057	0,9638	1,7634	0,3120	0,8492	1,1718
360	0,8148	1,0391	1,9005	0,3484	0,9483	1,2400
420	0,9234	1,1290	1,9797	0,3944	1,0432	1,2906
480	0,9675	1,1920	2,0551	0,4504	1,1166	1,3502
540	1,0460	1,2621	2,1267	0,500	1,1854	1,3968
600	1,0970	1,3156	2,1847	0,5447	1,2396	1,4443

Sendo a temperatura (T) em (°C) e a vazão do solvente (VS) em (g/min)

Tabela 5-B.2 - Resultados das Extrações a 120 bar.

Tempo (min)	T=30, VS=1,0 M. extrato (g)	T=30; VS=2,0 M. extrato (g)	T=30; VS=4,0 M. extrato (g)	T=40; VS=1,0 M. extrato (g)	T=40; VS=2,0 M. extrato (g)	T=40; VS=4,0 M. extrato (g)
30	0,0132	0,2222	0,4779	0,0249	0,1339	0,3772
60	0,1397	0,4303	0,6913	0,1406	0,3219	0,7294
90	0,2364	0,6002	0,8864	0,2508	0,4937	0,9620
120	0,3260	0,7767	1,0522	0,3593	0,6476	1,1491
150	0,4112	0,8928	1,1875	0,4343	0,7793	1,3489
180	0,4626	1,0211	1,3064	0,5385	0,8968	1,4857
240	0,5584	1,1598	1,5188	0,7011	1,0942	1,7117
300	0,6603	1,3028	1,6734	0,8272	1,2292	1,8607
360	0,7557	1,4368	1,7684	0,9843	1,3630	1,9326
420	0,8444	1,5468	1,8416	1,0547	1,4441	1,9991
480	0,8846	1,6468	1,9004	1,1296	1,5243	2,0331
540	0,9504	1,7318	1,9872	1,2382	1,6210	2,0793
600	1,0034	1,7933	2,0406	1,2701	1,7015	2,1159

Sendo a temperatura (T) em (°C) e a vazão do solvente (VS) em (g/min)

Tabela 5-B.3 - Resultados das Extrações a 160 bar.

Tempo (min)	T=30, VS=1,0 M. extrato (g)	T=30; VS=2,0 M. extrato (g)	T=30;VS=4,0 M. extrato (g)	T=40; VS=1,0 M. extrato (g)	T=40; VS=2,0 M. extrato (g)	T=40; VS=4,0 M. extrato (g)
30	0,0643	0,2408	0,4890	0,0781	0,1874	0,5477
60	0,2043	0,5540	0,8830	0,2264	0,4581	0,9960
90	0,3186	0,8210	1,1612	0,3511	0,6469	1,2237
120	0,4380	1,0246	1,4271	0,4666	0,7882	1,3803
150	0,5403	1,2333	1,6202	0,5797	0,9151	1,4811
180	0,6379	1,3650	1,7813	0,6693	1,0270	1,5896
240	0,7863	1,5502	1,9780	0,8358	1,2203	1,8088
300	0,9296	1,6930	2,1248	0,9601	1,3659	1,9668
360	1,0589	1,8419	2,2335	1,0627	1,4850	2,0838
420	1,1632	1,8976	2,3358	1,1625	1,5695	2,1521
480	1,2653	1,9354	2,4052	1,2301	1,6369	2,2334
540	1,3366	1,9603	2,4564	1,3006	1,7249	2,3124
600	1,3911	1,9910	2,5016	1,3737	1,8008	2,3691

Sendo a temperatura (T) em (°C) e a vazão do solvente (VS) em (g/min)

Tabela 5-B.4 - Resultados das Extrações a 200 bar.

Tempo (min)	T=30, VS=1,0 M. extrato (g)	T=30; VS=2,0 M. extrato (g)	T=30;VS=4,0 M. extrato (g)	T=40; VS=1,0 M. extrato (g)	T=40; VS=2,0 M. extrato (g)	T=40; VS=4,0 M. extrato (g)
30	0,1639	0,3158	0,6032	0,0954	0,2341	0,6945
60	0,3934	0,7342	1,1340	0,2741	0,5877	1,3218
90	0,6161	0,9292	1,3952	0,4839	0,8802	1,7065
120	0,7588	1,1500	1,6265	0,5782	1,1336	1,9845
150	0,9291	1,3321	1,7816	0,7078	1,2877	2,1588
180	1,0595	1,4677	1,9171	0,8899	1,4494	2,3123
240	1,2526	1,6703	2,0925	1,1534	1,6801	2,4893
300	1,4105	1,8564	2,2535	1,3346	1,8572	2,5817
360	1,5374	2,0133	2,3759	1,4705	2,0003	2,6877
420	1,6743	2,1507	2,4367	1,6005	2,1337	2,7422
480	1,7946	2,2581	2,4984	1,7007	2,2235	2,8408
540	1,8883	-	2,5223	1,8166	2,3010	2,8501
600	1,9780	2,5239	2,5448	1,8771	2,3730	2,8577

Sendo a temperatura (T) em (°C) e a vazão do solvente (VS) em (g/min)

5.7.3 - Apêndice 5-C - Resultados da propagação de erros

Tabela 5-C.1 - Resultados da propagação de erros para o rendimento do extrato

Nº ensaio	Massa de óleo Essencial (g)	Massa do extrato(g)	Rendimento do Óleo essencial (%)	Rendimento do Extrato (%)
1	1,097	1,0970	1,66 ± 0,03	1,66 ± 0,03
2	0,7212	1,0034	1,09 ± 0,07	1,52 ± 0,04
3	0,9173	1,3911	1,39 ± 0,05	2,11 ± 0,02
4	S/amostra	1,9780		3,00 ± 0,01
5	0,4469	0,5447	0,68 ± 0,18	0,83 ± 0,01
6	1,0619	1,2701	1,61 ± 0,03	1,93 ± 0,02
7	1,1039	1,3737	1,67 ± 0,03	2,08 ± 0,02
8	0,62	1,8771	0,94 ± 0,09	2,85 ± 0,01
9	0,8928	1,3156	1,35 ± 0,05	1,99 ± 0,02
10	1,7443	1,7933	2,64 ± 0,01	2,72 ± 0,01
11	1,0817	1,9910	1,64 ± 0,03	3,02 ± 0,01
12	1,3579	2,5239	2,06 ± 0,02	3,82 ± 0,01
13	1,1857	1,2396	1,80 ± 0,03	1,88 ± 0,03
14	1,4211	1,7015	2,15 ± 0,02	2,56 ± 0,01
15	1,1069	1,8008	1,68 ± 0,03	2,73 ± 0,01
16	1,5152	2,3730	2,30 ± 0,02	3,60 ± 0,01
17	1,564	2,1847	2,37 ± 0,02	3,31 ± 0,01
18	1,9375	2,0406	2,94 ± 0,01	3,09 ± 0,01
19	2,1754	2,5016	3,30 ± 0,01	3,79 ± 0,01
20	1,3551	2,5448	2,05 ± 0,02	3,86 ± 0,01
21	0,9654	1,4443	1,46 ± 0,04	2,19 ± 0,02
22	2,1159	2,1159	3,21 ± 0,01	3,21 ± 0,01
23	1,6643	2,3691	2,52 ± 0,02	3,59 ± 0,01
24	S/amostra	2,8577	-	4,33 ± 0,01

Foi considerado o tempo de 600 min de extração

A massa de camomila seca (g) = 65,978 g

5.7.4 – Apêndice 5-D - Caracterização do Extrato da Camomila

Tabela 5-D.1 - Quantificação do óleo essencial e da graxa no extrato da camomila.

Ensaio/ Amostra	Massa de extrato(g)	Massa de óleo essencial (g)	Massa de graxas(g)	(%) óleo essencial	(%) graxas cuticulares
1/30	0,0092	0,0056	0,0036	60,87	39,13
1/300	0,0289	0,0253	0,0036	87,54	12,46
1/600	0,0146	0,0146	0	100	0
2/30	S/amostra	S/amostra	S/amostra		
2/300	0,0176	0,0134	0,0042	76,14	23,86
2/600	0,0313	0,0225	0,0088	71,88	28,12
3/30	S/amostra	S/amostra	S/amostra		
3/300	0,0204	0,0138	0,0066	67,65	32,35
3/600	0,0229	0,0151	0,0078	65,94	34,06
4/30	0,0317	0,0272	0,0045	85,80	14,20
4/300	0,0298	0,0157	0,0141	52,68	47,32
4/600	S/amostra	S/amostra	S/amostra		
5/30	0,0027	0,0021	0,0006	77,78	22,22
5/300	0,018	0,018	0	100	0
5/600	0,0117	0,0096	0,0021	82,05	17,95
6/30	0,009	0,009	0	100	0
6/300	0,0244	0,0226	0,0018	92,62	7,38
6/600	0,0183	0,0153	0,003	83,61	16,39
7/30	0,0165	0,016	0,0005	96,97	3,03
7/300	0,0179	0,0153	0,0026	85,47	14,53
7/600	0,0219	0,0176	0,0043	80,36	19,64
8/30	0,0107	0,0077	0,003	71,96	28,04
8/300	0,0245	0,0115	0,013	46,94	53,06
8/600	0,0109	0,0073	0,0036	66,97	33,03
9/30	0,0269	0,0233	0,0036	86,62	13,38
9/300	0,0308	0,0262	0,0046	85,06	14,94
9/600	0,0112	0,0076	0,0036	67,86	32,14
10/30	0,0283	0,026	0,0023	91,87	8,13
10/300	0,0249	0,0209	0,004	83,94	16,06
10/600	0,011	0,0107	0,0003	97,27	2,73
11/30	0,0452	0,0368	0,0084	81,42	18,58
11/300	0,0346	0,0203	0,0143	58,67	41,33
11/600	0,0127	0,0069	0,0058	54,33	45,67
12/30	0,0244	0,0163	0,0081	66,80	33,20
12/300	0,0141	0,0062	0,0079	43,97	56,03
12/600	0,0171	0,0092	0,0079	53,80	46,20
13/30	0,0149	0,0149	0	100	0

continuação da Tabela 5-D.1...

13/300	0,0116	0,0116	0	100	0
13/600	0,023	0,022	0,001	95,65	4,35
14/30	0,0165	0,0165	0	100	0
14/300	0,0222	0,0199	0,0023	89,64	10,36
14/600	0,0176	0,0147	0,0029	83,52	16,48
15/30	0,0318	0,0264	0,0054	83,02	16,98
15/300	S/amostra	S/amostra	S/amostra		
15/600	0,0244	0,015	0,0094	61,47	38,53
16/30	0,0347	0,0294	0,0053	84,73	15,27
16/300	0,0254	0,0169	0,0085	66,53	33,47
16/600	0,0166	0,0106	0,006	63,85	36,16
17/30	0,0634	0,0574	0,006	90,54	9,46
17/300	0,0421	0,0304	0,0117	72,21	27,79
17/600	0,0088	0,0063	0,0025	71,59	28,41
18/30	0,0604	0,0535	0,0069	88,58	11,42
18/300	0,0221	0,0189	0,0032	85,52	14,48
18/600	0,0099	0,0094	0,0005	94,95	5,05
19/30	0,029	0,0262	0,0028	90,34	9,66
19/300	0,0146	0,0119	0,0027	81,51	18,49
19/600	0,0092	0,008	0,0012	86,96	13,04
20/30	0,0498	0,0391	0,0107	78,51	21,49
20/300	0,0144	0,01	0,0044	69,44	30,56
20/600	0,0077	0,0041	0,0036	53,25	46,75
21/30	0,0372	0,0328	0,0044	88,17	11,83
21/300	0,0203	0,0155	0,0048	76,35	23,65
21/600	0,019	0,0127	0,0063	66,84	33,16
22/30	0,0259	0,0259	0	100	0
22/300	0,0127	0,0118	0,0009	92,91	7,09
22/600	0,0055	0,0055	0	100	0
23/30	0,0211	0,0175	0,0036	82,94	17,06
23/300	0,0204	0,016	0,0044	78,43	21,57
23/600	0,0121	0,0085	0,0036	70,25	29,75
24/30	0,0496	0,0407	0,0089	82,06	17,94
24/300	0,0181	0,011	0,0071	60,77	39,23
24/600	S/amostra	S/amostra	S/amostra		

5.7.5 – Apêndice 5-E - Curva de extração para o teste de solubilidade experimental

Aos pontos experimentais foram ajustadas três retas com inclinações diferentes, utilizando-se o pacote estatístico SAS 6.12. Neste método obtém-se os pontos de intercessão das retas e a inclinação das mesmas, através de uma estimativa inicial dos pontos de intercessão. A estimativa inicial foi feita por meio de uma análise visual das curvas de esgotamento. O método empregou dois programas, sendo que para o primeiro os dados de entrada foram: tempo de extração, a massa total de óleo e a estimativa dos pontos de intercessão. Deste programa obtém-se uma estimativa inicial para os parâmetros, que foi utilizada no segundo programa, onde se obteve as estimativas finais para os parâmetros. O valor da solubilidade (Y_{CER}) foi determinado pelo coeficiente angular (M_{CER}) da segunda reta e pela vazão do solvente (Q_{CO_2}) no período [RODRIGUES, 1996].

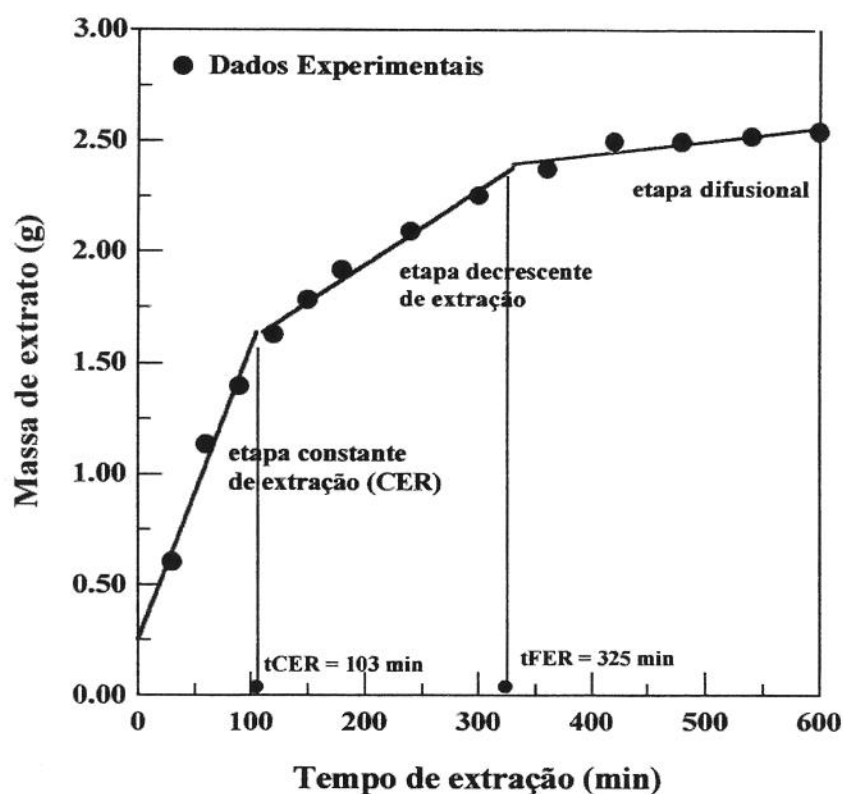


Figura 5-E.1 - Exemplo de uma curva de extração para cálculo dos parâmetros operacionais para o período de taxa constante de extração (CER) (4,0g/min/30°C/200bar)

5.7.6 – Apêndice 5-F - Parâmetros calculados para a determinação dos coeficientes de transferência de massa, k_{YA} e k_{XA}

Tabela 5-F.1 - Parâmetros calculados para determinação de k_{YA} e k_{XA}

Ensaio n°.	$\rho_{CO_2}^{(1)}$ (kg/m ³)	X_p (m/N) (kg/kg _{inerte})	$X_k (X_o - X_p)$ (kg/kg _{inerte})	$X_o(m_{extr.}/N)$ (kg _{sol.} /kg _{inerte})	X^* (kg/kg _{inerte})	ΔY (eq. 5.15)	ΔX (eq. 5.16)	N (Kg _{inerte})
Q_{CO2}=2								
9	763,53	0,00685	0,0232	0,0300	0,02199	-	-	0,07282
10	816,62	0,01147	0,0165	0,0280	0,02154	0,00143	0,00727	0,07296
11	856,92	0,01686	0,0176	0,0345	0,02633	-	0,00907	0,07250
12	890,84	0,01614	0,0190	0,0351	0,02220	0,00402	0,00448	0,07246
13	699,65	0,00747	0,0122	0,0196	0,01491	0,00188	0,00470	0,07356
14	719,56	0,01089	0,0181	0,0290	0,02097	0,00165	0,01260	0,07288
15	795,7	0,00982	0,0228	0,0326	0,02468	-	0,00628	0,07263
16	840,37	0,01687	0,0227	0,0396	0,02362	-	0,01840	0,07214
Q_{CO2}=4								
17	763,53	0,01468	0,0153	0,0300	0,02199	0,00146	0,00698	0,07282
18	816,62	0,01027	0,0177	0,0280	0,02154	0,00252	0,00690	0,07296
19	856,92	0,01731	0,0172	0,0345	0,02633	0,00245	0,00908	0,07250
20	890,84	0,01876	0,0164	0,0351	0,02220	0,00484	0,02200	0,07246
21	699,65	0,02140	0,0018	0,0196	0,01491	0,00044	0,00708	0,07356
22	719,56	0,01780	0,0112	0,0290	0,02097	0,00128	0,01390	0,07288
23	795,7	0,01522	0,0174	0,0326	0,02468	0,00186	0,00832	0,07263
24	840,37	0,02385	0,0158	0,0396	0,02362	0,00241	0,02050	0,07214

Onde: $X_k - X_o - X_p$ (kg_{solut}/kg_{inerte}); $X_p = M_{CER} \cdot t_{CER} / N$, sendo N=massa de inerte;

$X_o = M_{extr.} / N$, a 4,0 g/min, para cada de Te P. (kg_{solut}/kg_{inerte})

$X^* = (M_{extr.} - M^* \times t^*) / N$ (kg_{solut}/kg_{inerte})

(1) - dados extraídos do CRC - Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis (IUPAC)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 6

6 - CONCLUSÃO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a obtenção de óleo essencial de camomila pelos três processos:

- (i) Destilação por arraste a vapor,
- (ii) Extração com etanol e isopropanol,
- (iii) Extração com dióxido de carbono supercrítico.

Para isso, a camomila foi comprada in natura e seca ($\cong 12,03\%$) em base úmida; nas destilações por arraste a vapor foram usados flores e ramos inteiros; nas extrações com solventes orgânicos e CO_2SC o material a ser extraído foi moído ($\bar{d}_p = 0,280 \pm 0,035\text{mm}$ e $\bar{d}_p = 0,296 \pm 0,013\text{ mm}$), respectivamente.

A qualidade, bem como as propriedades físico-químicas do óleo essencial são fortemente influenciadas pelas condições da planta vegetal, tais como: a idade da planta, tipo de solo, percentagem de umidade, época e forma de colheita, método de extração, grau de cominuição, qualidade do solvente, qualidade do vapor d'água, etc. No entanto, como foi usada a mesma matéria-prima nos três métodos, as vantagens e desvantagens de cada processo ficam limitadas pelo compromisso entre custos, rendimento e composição do produto obtido:

- (i) Destilação por arraste a vapor:
 - a vantagem está na utilização de grandes volumes de produção, pois requerem equipamentos convencionais mais baratos. Por outro lado, se o óleo essencial obtido tem um baixo valor comercial e não há alteração em sua composição devido à temperatura da destilação por arraste a vapor, este método é o mais indicado.
 - A desvantagem está na solubilização de compostos tais como fenóis e alguns álcoois e ácidos que ficam retidos na água de condensação. Outra desvantagem é a perda dos constituintes do óleo essencial mais voláteis quando da destilação, além de que, alguns óleos essenciais contêm compostos voláteis que são

sensíveis à temperatura do processo. No caso da camomila, a matricina oxidou-se em camazuleno devido a temperatura do processo de destilação. Por outro lado, a destilação de certas plantas está diretamente ligada às dificuldades de hidrodifusão. O óleo pode também, em parte resinificar e em parte permanecer nos tecidos das plantas. Devido a estas dificuldades, em muitos casos, sugere-se o uso do método de extração com solventes voláteis e depois a concentração do extrato por destilação por arraste a vapor.

(ii) Extração com solventes orgânicos:

- A vantagem deste processo consiste na obtenção de um rendimento bem maior em relação ao método de destilação por arraste a vapor, além de se obter um extrato com o odor mais próximo ao odor original da planta. No entanto, o extrato obtido contém certas quantidades de resinas, graxas, corantes, etc. Portanto, este processo pode ser aplicado com vantagem somente se o extrato tiver um preço alto no mercado.
- A desvantagem está no alto custo do processo de separação do óleo essencial dos demais materiais extraídos, tais como: resinas, graxas, corantes, etc.; na escolha do solvente apropriado para cada caso e o custo do mesmo.

Apesar dos extratos obtidos serem mais escuros dos que os obtidos pela destilação por arraste a vapor, eles possuem a grande vantagem de possuírem o odor mais característico da planta.

(iii) Extração com dióxido de carbono supercrítico:

- As vantagens principais deste método consistem na utilização de um solvente que não é inflamável, é atóxico, é relativamente barato e de fácil separação, bastando para isso reduzir a pressão e/ou a temperatura do sistema; a obtenção de um extrato altamente purificado, com o odor original da planta. Além de que, neste processo os voláteis podem ser retidos em armadilhas na saída da válvula micrométrica. Outra vantagem é o fracionamento do extrato, mudando-se as pressões e temperaturas do sistema. Por exemplo, na separação do óleo essencial e da graxa cuticular que formam o extrato de camomila, REVERCHON &

SENATORE [1994] usaram três separadores em série a diferentes temperaturas e pressões.

- A desvantagem deste processo está relacionada ao alto custo dos equipamentos e manutenção do sistema supercrítico, além de pessoal capacitado e responsável para trabalhar com os equipamentos.

Comparando-se o melhor rendimento em óleo essencial obtido em cada processo:

- (i) Destilação por arraste a vapor ($PO=0,98$ bar; $VC=60\text{mL/min}$; $TE=60\text{min}$),
- (ii) Extração com etanol ($RSS=30\text{g}/180\text{ mL/min}$; $TE=4\text{h}$; $T=40^{\circ}\text{C}$),
- (iii) Extração com CO_2SC ($PO=160\text{bar}$; $VS=4,0\text{g/min}$; $T=30^{\circ}\text{C}$).

Constatou-se que a destilação por arraste a vapor apresentou menor rendimento em óleo essencial do que a extração com etanol e com dióxido de carbono supercrítico, isto é, $0,0012\text{ g/g}$; $0,0410\text{ g/g}$ e $0,0330\text{ g/g}$ em peso seco de matéria-prima, respectivamente. Por outro lado, a destilação por arraste a vapor teve menor tempo de extração (1 hora contra 4 horas para a extração com etanol e 10 horas para a extração com CO_2SC), no entanto requereu uma quantidade de material vegetal 10 e 4 vezes maior, respectivamente.

Uma análise da variância mostrou que o tempo de extração, vazão de condensado, interação entre vazão de condensado e tempo de extração e pressão ($p=0,0001$, $p=0,0002$, $p=0,0002$, $p=0,0060$, respectivamente), foram significativos para o processo de destilação por arraste a vapor, enquanto que no processo de extração com solventes orgânicos a temperatura (T) e o tipo de solvente (TS) foram as variáveis mais significantes ($p=0,0001$). Já no processo de extração com dióxido de carbono supercrítico a pressão (P) e a vazão de CO_2 (VS) foram as variáveis mais significantes, isto é, $p=0,0001$ e $p=0,0015$, portanto a pressão foi a que mais influenciou no processo.

As análises da composição química dos extratos obtidos pelos três processos foram feitas por cromatografia gasosa e a identificação das principais substâncias detectadas nesses extratos foi feita por comparação dos cromatogramas com dados encontrados na literatura e através da análise do banco de dados do sistema CG-EM, por comparação do padrão de fragmentação obtido na espectrometria de massas. Os cromatogramas dos

extratos apresentaram um perfil cromatográfico qualitativo similar, apesar do teor variável das substâncias principais.

No processo de destilação por arraste a vapor as áreas percentuais das substâncias:

(i) γ -cadineno, α -farneseno, acetato de linalila, óxido de bisabolol B, α -bisabolol, camazuleno, óxido de α -bisabolona-A foram maiores do que as áreas percentuais dessas mesmas substâncias obtidas pelos processos de extração com solventes orgânicos e extração com CO₂SC. Além de que o camazuleno só foi detectado no processo de destilação por arraste a vapor, pois durante a destilação, devido à temperatura da pressão de vapor d'água, transforma-se no camazulenogênico (ácido camazulênico instável) e por fim, em camazuleno. Nos processos de extração com solventes orgânicos e extração com CO₂SC, o camazuleno encontra-se na forma de pró-camazuleno (matricina), devido à baixa temperatura utilizada nos dois processos (máxima de 40°C). O acetato de linalila foi encontrado em uma pequena quantidade nos extratos obtidos por extração com solventes orgânicos e nos extratos obtidos por CO₂SC foi encontrado na forma de óxido de acetato de linalila.

Segundo alguns pesquisadores [BREINLICH & SCHARNAGEL, 1968], os diciteloéteres (chamo-espiroeter), contidos na flor da camomila, têm propriedades farmacológicas quanto às atividades anti-inflamatória e anti-espasmódicas. Neste caso, para se obter uma quantidade maior de chamo-espiroeter, o processo de extração com etanol é o mais recomendado, pois apresenta uma percentagem 160% maior do que nos outros dois processos.

Por outro lado, DELLA LOGGIA *et al.*, 1990, quantificaram substâncias hidrofílicas, responsáveis pela atividade anti-inflamatória (AAI) no extrato de camomila (extração com solventes) e no óleo essencial (hidrodestilação). Concluíram que a apigenina (flavanóide) possui substâncias hidrofílicas 10 vezes maior do que a matricina (terpenóide), que por sua vez foi 10 vezes maior que o camazuleno (terpenóide). Portanto, as extrações

com solventes orgânicos e com dióxido de carbono supercrítico, permitem a obtenção da substância matricina, já que o camazuleno só é obtido nas destilações por arraste a vapor.