

MARIANA SCHINCARIOL PAES

**Influência do pré-tratamento de tubérculos e rizomas de priprioca
(*Cyperus articulatus* L.) na obtenção de óleo essencial por extração
com CO₂ supercrítico**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade
de Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: **Osvaldir Pereira Taranto**

Co-orientador: **Theo Guenter Kieckbusch**

Campinas – São Paulo

Junho de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P138i Paes, Mariana Schincariol
Influência do pré-tratamento de tubérculos e rizomas de priprioça (*Cyperus articulatus* L.) na obtenção de óleo essencial por extração com CO₂ supercrítico / Mariana Schincariol Paes. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Osvaldir Pereira Taranto, Theo Guenter Kieckbusch.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Óleos essenciais. 2. Extração com fluido supercrítico. 3. Secagem. I. Taranto, Osvaldir Pereira. II. Kieckbusch, Theo Guenter. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Influence of the priprioça (*Cyperus articulatus* L.) pre-treatment on the essential oil obtainment with supercritical CO₂

Palavras-chave em Inglês: Essential oil, Supercritical fluid extraction, Drying

Área de concentração: Engenharia de Processos

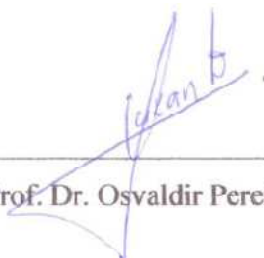
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Charles Rubber de A. Abreu, Mary Ann Foglio

Data da defesa: 09/06/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

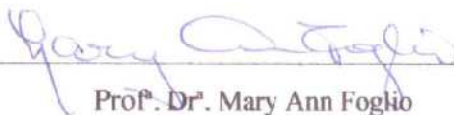
Dissertação de Mestrado defendida por Mariana Schincariol Paes e aprovada em 09 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

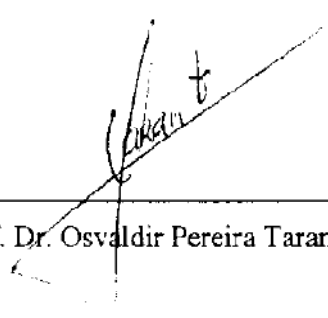


Prof. Dr. Charles Rubber de A. Abreu



Prof. Dr. Mary Ann Foglio

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Mariana Schincariol Paes e aprovada pela banca examinadora em junho de 2011.



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por iluminar meu caminho e por colocar pessoas maravilhosas em minha vida e dedico esse trabalho aos meus pais por terem sempre me incentivado e me apoiado em todos os momentos e decisões.

Agradeço aos professores Osvaldir e Theo por terem me acolhido e por tudo o que me ensinaram durante esses dois anos de trabalho, à Mary Ann e ao CPQBA pelo apoio e parceria concedida.

Também agradeço à CAPES pelo suporte financeiro e à Unicamp e ao programa de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade.

Agradeço ao Carlo por ter sempre me dado força e pela ajuda e paciência que nunca faltaram nos momentos mais difíceis.

Muitas outras pessoas foram fundamentais para a realização desse trabalho e elas merecem ser agradecidas. O seu Levi e o seu Geraldo da Valcamp pela ajuda nos ajustes do equipamento de extração, a dona Júlia por ter disponibilizado a matéria-prima que veio de muito longe, o Sérgio por ter apoiado. A Thaís pela energia e vontade de aprender, o Valter e o Túlio pela força, o Bob por ter ajudado com a estufa e pelos momentos alegres! A Juliana por ter ensinado a usar o equipamento de extração.

Muito obrigada!!

RESUMO

Óleo essencial é uma mistura de componentes voláteis produzido por vegetais e tem as funções de proteção contra predadores e de atrair agentes polinizadores. É utilizado pelas indústrias de alimentos, de cosméticos e também pela farmacêutica. O rendimento e a composição do óleo essencial variam de acordo com inúmeros fatores, dentre eles as condições de acondicionamento da matéria-prima e de extração empregados. O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do tratamento precedente à extração de óleo essencial de rizomas e de tubérculos moídos de *Cyperus articulatus* L., conhecido como priprioca, no rendimento e na composição do produto. Para isso foram empregados a secagem natural e os secadores do tipo leito fluidizado pulsado e estufa, operados em três diferentes níveis de temperatura (40, 50 e 60°C). O óleo essencial foi extraído com CO₂ supercrítico de matéria-prima com três diferentes faixas de diâmetro (0,15-0,30; 0,42-0,575 e 0,70-0,85mm). Foi observado que não há diferenças estatísticas entre os rendimentos de óleos essenciais obtidos através do emprego de diferentes secadores operados sob a mesma condição de temperatura. Os resultados de rendimentos foram favorecidos quando usadas partículas com menores faixas de diâmetro em todas as condições de secagem empregadas. O uso de maiores temperaturas de secagem reduziu significativamente o rendimento somente quando utilizado o secador leito fluidizado pulsado. As análises cromatográficas dos óleos essenciais e também o uso de detector de massas permitiram identificar como principais componentes os sesquiterpenos mustakona e corimbolona. A presença dos monoterpenos foi favorecida quando utilizadas temperaturas amenas de secagem e, em algumas situações, o uso de partículas com maiores diâmetros também favoreceu a obtenção dos monoterpenos.

ABSTRACT

Essential oil is a mixture of volatile components produced by plants whose functions are protecting against predators and attracting pollinator agents. Essential oils are used by the food, cosmetic and pharmaceutical industries. The yield and composition varies according to many factors, such as the raw-material storage conditions and the extraction process adopted. This work aimed to study the influence of the treatment of ground tubercles and rhizomes of *Cyperus articulatus* L., known as “priprioca”, on the essential oil yield and composition. Therefore, the raw material was submitted to three different drying methods prior to the extraction process: a natural drying, a pulsed fluidized bed dryer and oven. The dryers were used in three different temperature levels (40, 50 and 60°C). The essential oil was extracted with supercritical CO₂ from priprioca particulate in three different diameter ranges. The results demonstrated no difference between the essential oil yield obtained by different dryers at the same temperature condition. Whereas, the yield was improved by the usage of smaller particles in all drying conditions. Higher temperatures in the pulsed fluidized bed reduced significantly the essential oil yield. The sesquiterpenes mustakone and corymbolone were observed by gas chromatography analysis with mass detector as the two major components. The monoterpenes presence was improved when mild drying conditions were used and, in some cases, the usage of larger particulates also improved monoterpenes attainment.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
NOMENCLATURA.....	xvii
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
1.1 Objetivos	2
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 Óleos essenciais	5
2.1.1 <i>Potencial econômico</i>	7
2.1.2 <i>Cyperus articulatus</i> L.....	8
2.1.3 <i>Óleo essencial de priprioca</i>	8
2.2 Secagem	11
2.2.1 <i>Conteúdo de umidade</i>	11
2.2.2 <i>Cinética de secagem</i>	12
2.2.3 <i>Métodos de secagem</i>	15
2.2.5.1 <i>Secagem em leito fluidizado</i>	16
2.3 Extração de Óleos Essenciais	18
2.3.1 <i>Destilação com vapor</i>	18
2.3.2 <i>Enfleurage</i>	20
2.3.3 <i>Extração com fluido supercrítico</i>	20
2.3.3.1 <i>Difusividade de massa</i>	22
2.3.3.2 <i>Densidade</i>	23
2.3.3.3 <i>Viscosidade</i>	26
2.4 Influência da matriz sólida.....	27
2.5 Análise de óleos essenciais	29

2.5.1 <i>Análise Qualitativa</i>	30
CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos.....	33
3.1 Materiais	33
3.1.1 <i>Matéria-prima</i>	33
3.1.2 <i>Materiais de consumo</i>	33
3.2 Pré-tratamento físico dos rizomas de <i>pripioca</i>	34
3.3 Ensaio preliminares	36
3.3.1 <i>Extração de óleo essencial com CO₂ supercrítico</i>	36
3.3.2 <i>Distribuição granulométrica do particulado</i>	37
3.3.3 <i>Acondicionamento do particulado</i>	37
3.4 Ensaio experimentais.....	38
3.4.1 <i>Secagem</i>	38
3.4.1.1 <i>Secagem em estufa com circulação forçada de ar</i>	39
3.4.1.2 <i>Secagem em leito fluidizado pulsado</i>	39
3.4.2 <i>Determinação da umidade das amostras</i>	40
3.4.2.1 <i>Método gravimétrico</i>	41
3.4.2.2 <i>Método Karl Fischer</i>	41
3.4.3 <i>Obtenção de óleo essencial</i>	42
3.4.3.1 <i>Extração com CO₂ supercrítico</i>	42
3.4.3.2 <i>Enfleurage</i>	45
3.4.4 <i>Concentração das amostras e cálculo do rendimento de extração</i>	45
3.5 Planejamento Experimental	46
3.6 Comparação entre os resultados de rendimentos obtidos pelos materiais secados em diferentes secadores	47
3.7 Análise cromatográfica dos componentes do óleo.....	48

3.7.1 Identificação dos componentes	49
3.8 Influência do tratamento da matéria-prima na composição do óleo essencial.....	49
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão	51
4.1 Ensaios preliminares	51
4.1.1 Extração de óleo essencial com CO ₂ supercrítico	51
4.1.2 Distribuição granulométrica do particulado	53
4.1.3 Acondicionamento do particulado	54
4.2 Ensaios experimentais.....	55
4.2.1 Secagem.....	56
4.2.1.1 Estufa com circulação forçada de ar.....	56
4.2.1.2 Leito fluidizado pulsado	58
4.2.2 Comparação entre as umidades medidas pelos métodos de estufa e de Karl – Fischer	59
4.2.3 Extração de óleo essencial com CO ₂ supercrítico	60
4.2.3.1 Material úmido e submetido à secagem natural.....	60
4.2.3.2 Material secado em leito fluidizado pulsado	61
4.2.3.3 Material secado em estufa com circulação de ar	63
4.3 Comparação entre os rendimentos de extração com CO ₂ supercrítico obtidos pelos materiais secados em dois secadores distintos.....	66
4.3.1 Comparação através dos pontos centrais	66
4.3.2 Comparação ponto a ponto.....	67
4.4 Componentes do óleo.....	68
4.4.1 Identificação dos componentes	68
4.5 Influência do tratamento da matéria-prima na composição do óleo essencial.....	71
4.5.1 Matéria-prima úmida e submetida à secagem natural	72

4.5.2 <i>Matéria-prima pré-tratada em secadores</i>	73
4.5.2.1 <i>Corimbolona</i>	74
4.5.2.2 <i>Mustakona</i>	76
4.5.2.3 <i>Monoterpenos</i>	77
4.5.2.4 <i>Sesquiterpenos</i>	79
4.5.3 <i>Influência do secador</i>	81
4.5.4 <i>Influência do processo de extração</i>	82
CAPÍTULO 5 – Conclusões e Sugestões	85
5.1 Conclusões	85
5.2 Sugestões de trabalhos futuros	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICES	93
APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS	93
A.1 <i>Óleo essencial extraído por enfleurage</i>	93
A.2 <i>Óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico</i>	96
A.2.1 <i>Material úmido e submetido à secagem natural</i>	96
A.2.2 <i>Material secado em leito fluidizado</i>	98
A.2.3 <i>Material secado em estufa com circulação de ar</i>	102
APÊNDICE B: ESPECTROS DE MASSAS	107
APÊNDICE C: ÁREAS RELATIVAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Alguns componentes de óleos essenciais	6
Figura 2.2. <i>Cyperus articulatus</i> (GORDON-GRAY et al., 2006)	8
Figura 2.3. Cinética de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986)	13
Figura 2.4. Taxa de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986)	15
Figura 2.5. Vários tipos de contato sólido-fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969)	17
Figura 2.6. Curva de fluidização (adaptado de STRUMILLO e KUDRA, 1986)	17
Figura 2.7. Ilustração de equipamento para destilação com vapor (LEAL, 2008)	19
Figura 2.8. Diagrama de fases do CO ₂ (TAYLOR, 1996)	21
Figura 2.9. Solubilidade da cafeína pura no CO ₂ supercrítico e o efeito retrógrado (SALDAÑA et al., 1997)	24
Figura 2.10. Solubilidade do naftaleno em CO ₂ supercrítico em função da densidade em diferentes temperaturas (TAYLOR, 1996)	25
Figura 2.11. Diagrama de pressão reduzida (P_r) versus densidade reduzida (ρ_r) para determinadas temperaturas (T_r). RFSC = região de fluido supercrítico. RLPRFSC = região líquida próxima à região de fluido supercrítico (TAYLOR, 1996)	26
Figura 2.12. Curvas de extração de cafeína de chá-mate comercial (moído) e <i>in natura</i> (SALDAÑA, 2002)	28
Figura 2.13. Classificação das cromatografias de acordo com as fases móvel e estacionária (COLLINS et al., 2007)	30
Figura 3.1. Remoção de pequenas raízes e de resíduos do material. (a) Antes da remoção; (b) Após a remoção	34
Figura 3.2. Pré-tratamento do material. (a) Corte dos rizomas e tubérculos; (b) Secagem natural do material cortado por 48h	35
Figura 3.3. Moinho de facas. (a) Parte externa do moinho; (b) Peneira separadora no interior do moinho	36
Figura 3.4. Material particulado exposto à secagem natural	39
Figura 3.5. Sistema de leito fluidizado pulsado rotativo utilizado como secador (UGRI, 2003) ..	40
Figura 3.6. Módulo de extração supercrítico	43

Figura 3.7. Unidade de extração. (a) Cilindro de 300 mL; (b) Cartucho para o leito de partículas	44
Figura 4.1. Curvas de cinética de extração com CO ₂ supercrítico a 300 bar, 40°C e taxa de bombeamento de CO ₂ de 2 - 3 mL.min ⁻¹ para materiais com diferentes teores de umidade (X _a = g H ₂ O/g sólidos secos).....	52
Figura 4.2. Distribuição granulométrica de partículas secadas em leito fluidizado	53
Figura 4.3. Cinéticas de secagem em estufa com circulação de ar forçada a 40°C para as três faixas de diâmetros estudadas	56
Figura 4.4. Cinéticas de secagem em estufa com circulação de ar forçada a 60°C para as três faixas de diâmetros estudadas	57
Figura 4.5. Cinética de secagem em estufa com circulação de ar forçada a 40°C para as partículas de 0,71 < dp < 0,85	58
Figura 4.6. Cinética de secagem em leito fluidizado pulsado, u _{secagem} = 45 cm/s e f _{disco} = 3,5 Hz para partículas com ds = 0,52 mm.....	59
Figura 4.7. Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis do material que foi secado em leito fluidizado	63
Figura 4.8. Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis do material que foi secado em estufa.....	65
Figura 4.9. Cromatograma do óleo essencial obtido através do ensaio 3 da.....	71
Figura 4.10. Áreas relativas dos componentes presentes em óleo essencial produzido por extração com CO ₂ supercrítico através do uso de matérias-primas submetidas a diferentes pré-tratamentos	72
Figura 4.11. Áreas relativas do componente corimbolona presente em óleo essencial extraído com CO ₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em leito fluidizado pulsado	74
Figura 4.12. Áreas relativas do componente corimbolona presente em óleo essencial extraído com CO ₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em estufa com circulação forçada de ar	75
Figura 4.13. Áreas relativas do componente corimbolona presente em óleo essencial extraído com CO ₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em leito fluidizado pulsado	76
Figura 4.14. Áreas relativas do componente mustakona presente em óleo essencial extraído com CO ₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em estufa com circulação forçada de ar	77
Figura 4.15. Áreas relativas do grupo dos monoterpenos obtidos pela extração de óleo essencial com CO ₂ supercrítico de particulado secado em leito fluidizado pulsado	78

Figura 4.16. Áreas relativas do grupo dos monoterpenos presente em óleo essencial extraído com CO ₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em estufa com circulação forçada de ar	79
Figura 4.17. Áreas relativas do grupo dos sesquiterpenos obtidos pela extração com CO ₂ supercrítico de óleo essencial que de particulado secado em leito fluidizado pulsado	80
Figura 4.18. Áreas relativas do grupo dos sesquiterpenos presente em óleo essencial extraído com CO ₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em estufa com circulação forçada de ar	81
Figura 4.19. Maiores áreas relativas obtidas para as moléculas estudadas.	82
Figura 4.20. Comparação entre os componentes mais leves dos cromatogramas de óleo essencial de priprioca; a) produzido por <i>enfleurage</i> ; b) produzido por extração com CO ₂ supercrítico	83
Figura A.1. Cromatograma referente ao ensaio 1 do óleo essencial obtido por <i>enfleurage</i>	93
Figura A.2. Cromatograma referente ao ensaio 2 do óleo essencial obtido por <i>enfleurage</i>	94
Figura A.3. Cromatograma referente ao ensaio 3 do óleo essencial obtido por <i>enfleurage</i>	94
Figura A.4. Cromatograma referente ao ensaio 1 da gordura vegetal utilizada na extração por <i>enfleurage</i>	95
Figura A.5. Cromatograma referente ao ensaio 2 da gordura vegetal utilizada na extração por <i>enfleurage</i>	95
Figura A.6. Cromatograma referente ao ensaio 3 da gordura vegetal utilizada na extração por <i>enfleurage</i>	96
Figura A.7. Cromatograma referente ao ensaio 1	96
Figura A.8. Cromatograma referente ao ensaio 2	97
Figura A.9. Cromatograma referente ao ensaio 3	97
Figura A.10. Cromatograma referente ao ensaio 4	98
Figura A.11. Cromatograma referente ao ensaio 1	98
Figura A.12. Cromatograma referente ao ensaio 2	99
Figura A.13. Cromatograma referente ao ensaio 3	99
Figura A.14. Cromatograma referente ao ensaio 4	100
Figura A.15. Cromatograma referente ao ensaio 5	100
Figura A.16. Cromatograma referente ao ensaio 6	101
Figura A.17. Cromatograma referente ao ensaio 7	101
Figura A.18. Cromatograma referente ao ensaio 1	102
Figura A.19. Cromatograma referente ao ensaio 2	102

Figura A.20. Cromatograma referente ao ensaio 3.....	103
Figura A.21. Cromatograma referente ao ensaio 4.....	103
Figura A.22. Cromatograma referente ao ensaio 5.....	104
Figura A.23. Cromatograma referente ao ensaio 6.....	104
Figura A.24. Cromatograma referente ao ensaio 7.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição [%] de óleo essencial de priprioca (ZOGHBI et al., 2006)	10
Tabela 2.2. Substâncias utilizadas como fluidos supercríticos e suas propriedades críticas (CLIFFORD, 1998)	21
Tabela 3.1. Planejamento experimental 2^2 com três repetições no ponto central para os ensaios de extração com CO ₂ supercrítico	46
Tabela 3.2. Planejamento experimental 2^2 para os ensaios de extração de materiais submetidos somente à secagem natural	47
Tabela 4.1. Massa de partículas conforme as faixas de diâmetro para uma distribuição granulométrica de 319,08 g de partículas secadas em leito fluidizado	53
Tabela 4.2. Variação de umidade de particulado no interior de um dessecador com sílica à temperatura ambiente	54
Tabela 4.3. Acondicionamento de particulado em bolsas herméticas de polietileno de baixa densidade da marca Ziploc™ em congelador doméstico à -18°C	55
Tabela 4.4. Comparação entre as umidades das amostras secadas em diferentes secadores antes de iniciar a extração	60
Tabela 4.5. Resultados de um planejamento fatorial completo 2^2 para o material úmido e submetido à secagem natural	61
Tabela 4.6. Resultados de um planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para o material secado em leito fluidizado pulsado	62
Tabela 4.7. Estimativas por ponto, por intervalo e teste de hipóteses para os efeitos	62
Tabela 4.8. Resultados de um planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para o material secado em estufa com circulação de ar	64
Tabela 4.9. Estimativas por ponto, por intervalo e teste de hipóteses para os efeitos	64
Tabela 4.10. Comparação entre os rendimentos de extração obtidos através da matéria-prima secada pelos dois métodos de secagem utilizando os resultados do ponto central	66
Tabela 4.11. Comparação ponto a ponto dos rendimentos de extração obtidos através da matéria-prima secada pelos dois métodos de secagem	67
Tabela 4.12. Identificação dos componentes principais do óleo essencial de priprioca	70

Tabela C.1 Áreas dos componentes de óleo essencial obtido por <i>enfleurage</i> descontadas as áreas dos resíduos	113
Tabela C.2. Áreas relativas dos componentes de óleo essencial produzido por extração com CO ₂ supercrítico de material úmido e submetido à secagem natural	113
Tabela C.3 Áreas relativas dos componentes de óleo essencial produzido por extração com CO ₂ supercrítico de material secado em leito fluidizado pulsado	113
Tabela C.4. Áreas relativas dos componentes de óleo essencial produzido por extração com CO ₂ supercrítico de material secado em estufa com circulação forçada de ar	113

NOMENCLATURA

a_a -	atividade de água
A_e -	área do pico cromatográfico do componente extraído por <i>enfleurage</i>
A_r -	área relativa do pico do cromatograma
A_{sc} -	área do pico cromatográfico do componente extraído com CO ₂ supercrítico
C_n -	hidrocarboneto retido depois do componente X
C_{n-1} -	hidrocarboneto retido antes do componente X
D_1 -	difusividade do componente 1
d_p -	faixa de diâmetro de partícula [mm]
$\bar{d}_s$ -	diâmetro médio de Sauter [mm]
$\frac{dC_1}{dx}$ -	gradiente de concentração do componente 1 na direção x
f_a -	fugacidade de água no produto
f_a^o -	fugacidade do solvente puro no estado definido como padrão
f_{disco} -	frequência do disco [Hz]
$J_{1,x}$ -	fluxo por difusão do componente 1 na direção x
m_a -	massa de água [g]
m_{am} -	massa da amostra inserida no extrator [g]
m_{oe} -	massa de óleo essencial extraída [g]
m_p -	massa de particulado retido por peneiras [g]
m_{ss} -	massa de sólidos secos [g]
N -	número de observações
N_A -	número de observações independentes para o tratamento em leito fluidizado pulsado
N_B -	número de observações independentes para o tratamento em estufa
p_a -	pressão parcial da água no produto
p_a^o -	pressão de saturação da água pura a uma dada temperatura
P_c -	pressão crítica [bar]
P_r -	pressão reduzida
s -	desvio padrão
t -	tempo [min ou h]
t_v -	variável aleatória que segue a distribuição de Student com v graus de liberdade
T -	temperatura [°C ou K]
T_c -	temperatura crítica [°C ou K]

T_r -	temperatura reduzida
t_{RCn} -	tempo de retenção do hidrocarboneto retido depois do componente X [min]
t_{RCn-1} -	tempo de retenção do hidrocarboneto retido antes do componente X [min]
t_{RX} -	tempo de retenção do componente X [min]
u_g -	velocidade do gás [cm/s]
u_{geq} -	velocidade de equilíbrio [cm/s]
u_{gmf} -	velocidade de mínima fluidização [cm/s]
$u_{secagem}$ -	velocidade de secagem [cm/s]
W_D -	taxa de secagem [g $H_2O/cm^2 \cdot min$]
X -	frequência (material acumulado)
X_a -	umidade em base seca [g H_2O/g de sólidos secos]
Y -	rendimento de extração de óleo essencial [g óleo essencial/100g de sólidos secos]
Y_A -	rendimento de extração de óleo essencial obtido por material secado em leito fluidizado pulsado [g óleo essencial/100g de sólidos secos]
Y_B -	rendimento de extração de óleo essencial obtido por material secado em estufa [g óleo essencial/100g de sólidos secos]
IC -	intervalo de confiança
IR -	índice de retenção
$RFSC$ -	região de fluido supercrítico
$RLPRFSC$ -	região líquida próxima a região de fluido supercrítico

Letras Gregas

ΔP -	variação de pressão do leito [bar]
v -	graus de liberdade
ρ_r -	densidade reduzida
ω_a -	umidade em base úmida [g de H_2O/g de amostra]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação do consumidor com todos os aspectos de sua saúde tem intensificado a busca por produtos de origem natural. Os efeitos que alguns produtos sintéticos podem causar à saúde humana estão pressionando as indústrias a reverem seus processos e assim como buscar alternativas de matéria-prima que compõe seus produtos.

Dentre as matérias-primas que algumas empresas necessitam para compor a formulação de seus produtos, podem ser citados os óleos essenciais presentes em materiais de origem vegetal, os quais têm grande aplicabilidade na indústria farmacêutica, de alimentos, de cosméticos e também de produtos de higiene.

O Brasil é o terceiro maior exportador mundial de óleos essenciais, sendo que menos de 0,1% dos produtos comercializados são oriundos da biodiversidade brasileira. A maior parte do volume de exportação é compreendida por óleos cítricos, que apresentam baixo valor agregado. Visto esse cenário, há uma grande oportunidade de agregar valor aos produtos nacionais através da utilização de nossa biodiversidade de maneira sustentável. (FERRAZ et al., 2009).

Cyperus articulatus L. é uma espécie vegetal originária da Amazônia, popularmente denominada de pripioca e que é conhecida por produzir óleo essencial com a fragrância amadeirada, bastante utilizada pela cultura da região norte. O óleo essencial de pripioca recentemente começou a ser explorado em um nível comercial mais amplo e, além de ter aplicação na formulação de perfumes pela indústria cosmética, apresenta propriedades medicinais como, por exemplo, efeito sedativo e anticonvulsivo.

Os processos tradicionalmente utilizados para a extração de óleos essenciais apresentam uma série de desvantagens como o uso de temperaturas elevadas, que podem degradar componentes termolábeis, e também a contaminação do produto e do meio ambiente com resíduos tóxicos provenientes de solventes orgânicos. Dentro desse contexto, a aplicação da tecnologia supercrítica é vantajosa, uma vez que podem ser utilizados solventes que apresentam baixa temperatura crítica e toxicidade reduzida. Os fluidos próximos às condições críticas apresentam excelentes propriedades de transporte. Assim como ocorre com substâncias no estado líquido, fluidos supercríticos têm alta densidade, o que confere alto poder de solvatação. O

coeficiente de difusão é cerca de uma ordem de grandeza maior que o dos líquidos, o que favorece a extração devido ao maior poder de penetração do fluido supercrítico em pequenos poros da matriz sólida. Além disso, a solubilidade do fluido supercrítico no produto a ser extraído pode ser variada com pequenas alterações na temperatura e pressão do processo. Dentre os fluidos utilizados, o dióxido de carbono destaca-se pelo baixo valor de temperatura crítica (31°C) e pressão crítica moderada (73,8bar), além de ser não-inflamável, não-tóxico e apresentar baixo custo.

Assim como a escolha do processo de extração influencia na qualidade final do óleo essencial, as condições da matéria-prima utilizada como o diâmetro da partícula e a umidade também devem ser consideradas, uma vez que influenciam a retirada do óleo da matriz sólida. Através de processos de secagem é possível obter materiais com teor de umidade reduzido, porém ao tratar-se de uma matéria-prima rica em óleo essencial é necessário que haja a preocupação com a possibilidade de perda dos voláteis presentes na matéria-prima. Por isso é importante que seja selecionado o processo e as condições que proporcionem a secagem de forma a não comprometer nem o rendimento e nem a qualidade do óleo essencial produzido.

Não há na literatura técnica trabalhos que tenham estudado a influência do pré-tratamento da matéria-prima no rendimento e na qualidade de óleo essencial de *priprioca* obtido através de extração com CO₂ supercrítico.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral verificar a influência do pré-tratamento da matéria-prima no rendimento de extração e na composição de óleo essencial da espécie vegetal *Cyperus articulatus* L., conhecida como *priprioca*. Para isso, o estudo foi dividido nas seguintes etapas:

- Preparo e caracterização do particulado de rizomas e de tubérculos de *priprioca*;
- Secagem em estufa e em leito pulso-fluidizado;
- Extração de óleo essencial com CO₂ supercrítico;
- Avaliação da composição através de análise cromatográfica;

- Comparação dos resultados de rendimento e composição obtidos com as matérias-primas pré-tratadas pelos dois métodos de secagem e de diferentes faixas de diâmetro de partícula com dados da literatura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas informações que foram buscadas na literatura sobre óleos essenciais, secagem, extração de óleos essenciais e também sobre análise cromatográfica que serviram como base para o desenvolvimento desse trabalho de pesquisa.

2.1 Óleos essenciais

Óleo essencial é uma mistura complexa de constituintes voláteis resultantes do metabolismo secundário de um vegetal que apresenta como características físicas: alto índice de refração, atividade ótica, insolubilidade em água (exceto para alguns constituintes que são parcialmente solúveis em água), solubilidade em álcool, éter e em alguns solventes orgânicos e com pontos de ebulição que variam entre 200 e 300°C (MUKHOPADHYAY, 2000).

Óleos essenciais são utilizados como aditivo pela indústria de alimentos para conferir aroma e sabor aos produtos e também podem ser utilizados como conservante, uma vez que podem apresentar ação antimicrobiana (MISAGHI e BASTI, 2007). Devido ao odor característico eles também são usados pela indústria de cosméticos (ARCE et al., 2007). Há óleos essenciais que apresentam componentes que agem no combate a algumas enfermidades e, por isso, têm aplicação na indústria farmacêutica como componentes de fármacos (BANDONI, 2003).

Na natureza, os óleos essenciais têm a função de proteger as plantas contra bactérias, vírus, fungos, insetos e também contra herbívoros, além de serem atraentes a alguns insetos e animais que agem como agentes dispersores de pólen e sementes. A produção de óleos essenciais pode ocorrer em diversos órgãos do vegetal, tais como flores, folhas, caules, sementes, frutas e raízes, e sua armazenagem pode ser feita em células secretoras, canais, células epidérmicas ou em tricomas glandulares (BAKKALI et al., 2008).

A composição do produto varia conforme o órgão da planta em que foi produzido e também de acordo com fatores ambientais. Dentre esses fatores, tem-se a intensidade de luz, temperatura, composição do solo e índice pluviométrico (LIMA et al., 2003). Outros fatores

como o estado de desenvolvimento da planta e a estação do ano em que foi realizada a colheita também podem influenciar a composição do óleo essencial, o que o torna sujeito a variações caso não seja feito um controle de todas as variáveis que influenciam sua produção (BAKKALI et al., 2008).

Os componentes de óleos essenciais podem ser divididos em dois grupos de acordo com sua biossíntese, sendo o principal compreendido por terpenos e terpenóides, que são terpenos que contêm oxigênio, e o outro por constituintes aromáticos ou alifáticos, caracterizados pelo baixo peso molecular (BAKKALI et al., 2008).

Os terpenos, também conhecidos como terpenóides, são formados por unidades de isoprenos, que são moléculas com cinco carbonos e estão representados na Figura 2.1 (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

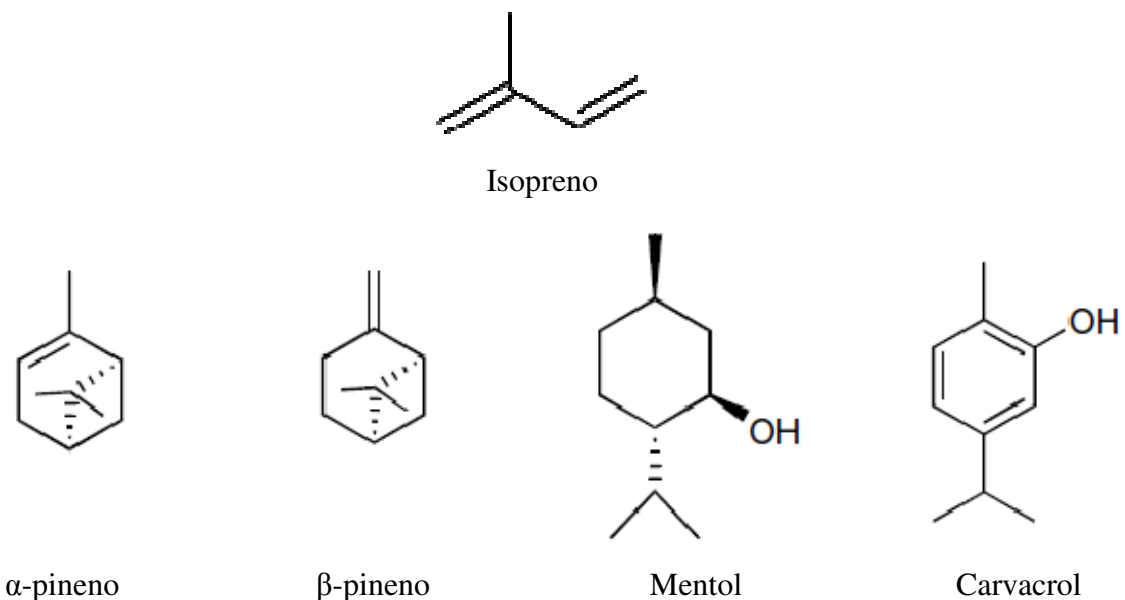


Figura 2.1. Alguns componentes de óleos essenciais

Os principais terpenos são os monoterpenos (C_{10}) e os sesquiterpenos (C_{15}), mas também existem os hemiterpenos (C_5), os diterpenos (C_{20}), os triterpenos (C_{30}) e os tetraterpenos (C_{40}) (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

2.1.1 Potencial econômico

Segundo Ferraz et al. (2009), o mercado de óleos essenciais movimenta US\$ 1,8 bilhão anuais e o Brasil se posiciona como o 3º maior exportador, com aproximadamente US\$ 147 milhões, depois dos EUA e França, tendo ultrapassado o Reino Unido em 2007. Porém, 91% do volume de exportação brasileira é representado por óleos essenciais de cítricos, principalmente de laranja (80%) que são subprodutos da indústria de sucos e apresentam baixo valor de mercado (US\$ 2,18/kg). Outros óleos essenciais como de eucalipto, pau-rosa e capim-limão têm grande grau de importância na indústria de óleos essenciais brasileira.

Apesar de destacar-se como grande produtor mundial de óleos essenciais, o Brasil ainda sofre com a dificuldade de manutenção de um padrão de qualidade, além de haver baixo investimento governamental no setor. Com o intuito de amenizar essas dificuldades, foi criada a ABRAPOE (Associação Brasileira de Produtores de Óleos Essenciais), que busca aproximar os produtores dos centros de pesquisa nacionais para melhorar a qualidade através de pesquisas e padronização, além de representar o segmento perante órgãos e programas governamentais (BIZZO et al., 2009).

Dentre as empresas do segmento de ingredientes para indústria de alimentos que empregam óleos essenciais na formulação de seus produtos, tem-se a Duas Rodas Industrial. Apesar de ter uma forte atuação no mercado brasileiro e da América do Sul, os óleos essenciais utilizados são importados principalmente da França, Inglaterra e Espanha. Em relação às empresas produtoras, pode ser mencionada a Raros, que tem como principais produtos óleos essenciais de vetiver, patchouli, capim-limão, palma-rosa e também começou a produzir óleo essencial de gerânio egípcio em 2008. Toda a produção da Raros é exportada. A Dierberger é outra empresa do segmento que atua no Brasil e seus principais óleos essenciais são mandarina, limão siciliano, laranja azeda, limão-taiti e bergamota. Em 2007, a Dierberger iniciou também a produção de óleo essencial de pimenta devido ao crescente interesse por produtos naturais oriundos da Amazônia (BIZZO et al., 2009).

2.1.2 *Cyperus articulatus* L.

Cyperus articulatus L., Figura 2.2, é o nome científico da espécie vegetal que pertence à família *Cyperaceae* Juss. Algumas espécies vegetais integrantes da família *Cyperaceae* Juss são conhecidas popularmente como priprioca (POTIGUARA e ZOGHBI, 2008).

Este vegetal pode ser encontrado em locais que apresentam condições climáticas de alta umidade, como na região Amazônica (POTIGUARA e ZOGHBI, 2008), e em alguns países da África, como África do Sul (GORDON-GRAY et al., 2006) e Camarões (BUM et al., 2004).



Figura 2.2. *Cyperus articulatus* (GORDON-GRAY et al., 2006)

2.1.3 Óleo essencial de priprioca

O óleo essencial de priprioca é extraído dos rizomas e tubérculos do vegetal e apresenta uma coloração amarelada e um forte agradável odor, o que tem gerado um grande interesse pelas empresas de perfumaria e de cosméticos (POTIGUARA e ZOGHBI, 2008).

Alguns estudos mostram que o óleo essencial de priprioca apresenta propriedades medicinais. Na África e na região Amazônica, extratos obtidos dos rizomas de *Cyperus*

articulatus L. são utilizados como sedativos e também anticonvulsivos (BUM et al., 2004). Outros problemas de saúde como enxaquecas, dores de cabeça e também epilepsia são citados como passíveis de tratamento por meio desse vegetal (BUM et al., 2001).

A análise da composição química do óleo essencial de priprioca indica a presença de hidrocarbonetos monoterpênicos como α e β -pineno, monoterpene aldeídico α -mirtental, além de hidrocarbonetos sesquiterpênicos como α -copaeno, cipereno, β -selineno e (Z)-calameno, α -calacoreno e a cetona sequiterpênica α -ciperona (MATTOSO, 2005).

Zoghbi et al. (2006) estudaram a composição e o rendimento do óleo essencial de talos e de rizomas da espécie *Cyperus articulatus* L. obtido através da hidrodestilação em Clevenger por 3h.

A Tabela 2.1 apresenta os componentes encontrados para diferentes amostras de matéria-prima, sendo que a amostra A foi adquirida no mercado Ver-o-Peso em Belém - Pará; a amostra B foi cultivada por pequenos produtores no município de Acará – Pará; as amostras C, D e E são oriundas de jardins domésticos, sendo a C e a D do município de Augusto Corrêa e a E de Bragança – Pará. Os rizomas estão representados pelas letras A, B, C, D1 e E1 e os talos pelas letras D2 e E2. O termo IR significa índice de retenção e será explicado com maiores detalhes na Seção 2.5.1 Todo o material coletado foi secado durante sete dias em uma sala com atmosfera controlada e após esse período foi submetido à moagem. A umidade residual foi determinada através de destilação com o uso de tolueno e coletor Dean & Stark e o valor encontrado foi de 35,4%. O rendimento de extração de óleo essencial dos rizomas foi entre 0,9 e 1,6% enquanto que os talos apresentaram valores inferiores a 0,05%. Ao analisar a composição do óleo essencial obtido dos rizomas pode ser observado que os monoterpênicos majoritários foram α -pineno, β -pineno, trans-pinocarveol, trans-verbenol, mirtenol + mirtental. Já os talos apresentaram alta concentração de limoneno. Em relação aos sesquiterpenos majoritários presentes nos talos, tem-se o ledol e o óxido cariofileno e nos rizomas há grande presença de mustakona.

Moura et al. (2009) realizaram estudos sobre o equilíbrio de fases entre CO₂ supercrítico e extrato de priprioca. Neste estudo foram identificados alguns componentes do óleo essencial de priprioca extraído com CO₂ a 300 bar e 40°C. Foram identificados como majoritárias as moléculas de α -ciperona, corimbolona, aristolona, santalol, α -selineno, óxido cariofileno, trans-verbenol, β -selineno e cis-verbenona. Alguns compostos não conseguiram ser identificados, sendo que um deles era majoritário com 12,1% do total analisado.

Tabela 2.1. Composição [%] de óleo essencial de priprioca (ZOGHBI et al., 2006)

Componetes	IR	Amostra						
		A	B	C	D1	D2	E1	E2
α -pineno	936	12,9	12,3	7,7	5,7	0,9	6,5	0,7
Camfeneno	953	0,2		0,1	0,1			
Sabineno	976	0,4		0,2	0,1	0,4		0,7
β -pineno	980	7,4	6,6	7,4	4,2	0,7	4,4	0,4
p-cineno	1025	0,6	0,8	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
Limoneno	1030	1,2	1,3	0,6	0,7	3,6	0,7	4,1
1,8-cineolo	1032	0,3		0,8	0,2		0,2	
p-cimoneno	1089	0,4		0,4	0,4		0,3	
α -cafolenal	1126	0,7	0,7	0,3	0,6	0,7	0,4	0,1
trans-pinocarveol	1138	7,5	5,9	3,8	6,0	0,2	5,5	0,4
trans-verbenol	1144	1,7	1,6	1,4	2,7	0,1	2,4	0,2
cis-verbenol	1140	1,2	1,0	0,3	0,4		0,4	
Pinocarveno	1166	1,9	1,6	1,6	2,1	0,1	1,4	0,2
terpinen-4-ol	1177	0,8	1,0	0,2	0,2		0,2	0,2
p-cinem-8-ol	1185	0,8		0,3	0,6		0,5	
mirtenal + mirtenol	1195	7,7	6,3	4,1	5,9	0,3	5,8	0,5
Verbenona	1206	2,6	3,9	1,1	2,1		1,5	
trans-carveol	1217	0,6	0,6	0,2	0,6	0,2	0,5	0,7
cis-carveol	1229	0,1		0,1	0,1		0,1	0,2
Carvona	1242	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,2	1,0
p-cimen-7-ol	1287	0,2		0,1	0,1	0,5	0,1	
cipera-2,4-dieno	1360	0,1			0,3		0,3	
α -copaeno	1374	2,0	3,3	2,1	2,2	2,1	2,3	2,5
β -elemeno	1392	0,1		0,3	0,1			0,2
Cipireno	1396	1,1	1,8	0,6	4,3	1,1	3,2	1,2
β -cariofileno	1418			0,7	0,1			0,2
α -guaiano	1439	0,3		0,6	0,2	0,3	0,2	0,1
α -humuleno	1454	0,1		1,5	0,2	0,6	0,2	1,7
Rotundeno	1457	0,5	0,5	0,4	0,8	0,4	0,8	0,4
germacreno D	1485	0,6		0,7	0,9	1,0	1,0	1,9
eudesma-2,4,11-trieno	1469	0,9	0,7	0,9				
β -selineno	1488	1,9	2,7	2,0	0,4	0,3	0,3	1,8
α -selineno	1495	1,2	1,2	1,7	0,2	1,0		2,1
α -bulneseno	1508	1,0	2,1	1,8	0,6	0,9	0,6	0,7
δ -cadineno	1522	0,7	0,8	0,9	0,4	1,8	1,0	1,6
trans-calameno	1529	0,3	0,5	0,3	0,8	0,2	0,5	0,4
α -calacorene	1544	0,7	0,8	0,7	1,1	2,1	1,4	2,5
Ledol	1565	4,3	3,2	4,0	4,3	7,3	4,6	8,8
óxido cariofileno	1580	7,0	4,6	13,7	10,8	27,4	10,1	23,3
epóxido de humuleno II	1605	1,4	1,3	11,2	2,4	6,5	2,4	5,5
β -copaen-4 α -ol	1590	0,3		0,7	0,5	0,5	1,0	0,4
Diapiol	1620	0,8	1,0		1,3	5,3	1,4	4,5
Patchoulenono	1616	0,5	1,0	0,4	1,6	1,4	1,5	1,4
carofila-4(14),8(15)-dien-5 α -ol	1641				0,5	1,1	0,6	0,7
eudesma-3,11-dien-5-ol	1633	0,8		1,6	0,7			
Mustakona	1676	7,3	9,8	8,0	12,9	8,2	14,5	10,0
Ciperotundona	1694	2,1	4,5	3,7	3,7	6,7	5,4	6,3
α -cyperono	1755	5,4	5,9	4,2	5,2	1,3	1,4	0,7
Aristolono	1763	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5

A qualidade do óleo essencial está relacionada com a escolha do processo de extração, que depende das características físicas da matéria-prima utilizada como, por exemplo, tamanho da partícula, área superficial, porosidade e umidade. Tais características físicas do material interferem na capacidade de o fluido de extração se difundir pelas estruturas da matriz sólida e conseguir alcançar e solubilizar o material a ser extraído (POURMORTAZAVI e HAJIMIRSADEGHI, 2007).

Segundo Silva (2005), a qualidade e a quantidade de óleos essenciais presentes em plantas aromáticas podem ser influenciadas diretamente pelo método de secagem empregado, uma vez que a circulação forçada de ar e a temperatura de secagem podem causar perda de aroma e desvalorização comercial do produto.

2.2 Secagem

Secagem é o processo de retirada da água de um material por vaporização. Geralmente um gás (ar) passa através ou sobre o material úmido e promove a transferência de calor e de massa. Nos casos mais comuns, o calor necessário para vaporizar a umidade provém do próprio gás aquecido, que se esfria e tende a se saturar (KEEY, 1992).

O material úmido que é submetido a um processo de secagem apresenta características físicas, químicas, estruturais e bioquímicas específicas que influenciam no nível energético da água que se encontra no material a ser secado. É de extrema importância conhecer tais características, principalmente o teor de umidade apresentado pelo material e a forma como a umidade está ligada à matriz estrutural (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

2.2.1 Conteúdo de umidade

Há basicamente duas maneiras de definir o conteúdo de umidade: umidade em base seca (X_a) e umidade em base úmida (ω_a) que são definidas pelas Eq. (2.1) e (2.2), respectivamente.

$$X_a = \frac{m_a}{m_{ss}} \quad (2.1)$$

$$\omega_a = \frac{X_a}{X_a + 1} \quad (2.2)$$

Em que:

m_a = massa de água [g];

m_{ss} = massa de sólidos secos [g].

2.2.2 Cinética de secagem

A Figura 2.3 mostra uma curva de cinética de secagem que relaciona a variação do teor de umidade de um material com o tempo e é fortemente influenciada pela temperatura do ar e também pela isoterma de sorção do produto. O estudo da cinética de secagem permite definir o consumo energético e também o tempo necessário para atingir determinado teor de umidade. A variação do teor de umidade assim como a temperatura do material são controladas pela combinação de transferência de calor e de massa entre a superfície do material, a vizinhança e também o interior do material (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

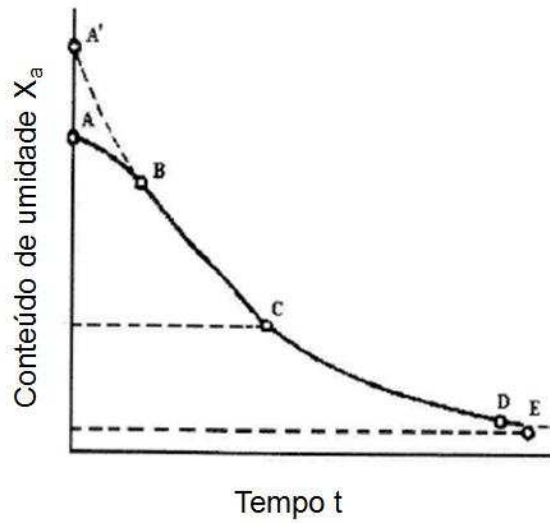


Figura 2.3. Cinética de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986)

A Figura 2.4 mostra uma curva de taxa de secagem em função da umidade residual do produto. A taxa de secagem, W_D , é definida como a quantidade de umidade removida de um material secado por unidade de tempo e por unidade de superfície de área e pode ser calculada através da Eq. (2.3) (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

$$W_D = -\frac{m_{ss}}{A} \frac{dX_a}{dt} \quad (2.3)$$

Em que:

m_{ss} = massa de material secado [g];

A = área total de secagem [cm^2];

$\frac{dX_a}{dt}$ = variação da umidade com o tempo [min^{-1}]

Na Figura 2.4 é possível separar dois principais períodos de secagem além de um pequeno período inicial de acomodação da temperatura do sólido. Durante o período inicial, geralmente muito curto, a taxa de secagem não apresenta nenhum padrão até a temperatura do sólido atingir a temperatura de bulbo úmido do ar. Neste momento é estabelecido o regime permanente e, com

isso, inicia-se o primeiro período de secagem, trecho BC, que é caracterizado por uma taxa constante. Neste período, toda a superfície do sólido está saturada de água que, à medida que é evaporada, é substituída por água advinda do interior do sólido. A estrutura do sólido influencia no mecanismo de deslocamento de água de seu interior para a superfície. Em sólidos bastante porosos, por exemplo, o mecanismo de movimentação da água do interior para a superfície é controlado pela tensão superficial e por forças gravitacionais. Já na situação de estruturas amorfas ou mais fibrosas, a movimentação do líquido é controlada por mecanismos de difusão. Uma vez que os mecanismos de difusão são extremamente lentos em relação à ação de forças gravitacionais ou de tensão superficial, sólidos cuja movimentação de líquidos é controlada por difusão apresentam uma redução no período de taxa de secagem constante ou até mesmo não passam por essa etapa (FOUST, 1982).

A partir do momento que o fluxo de água proveniente do interior do sólido não é suficiente para suprir a velocidade de evaporação da água da superfície, inicia-se o primeiro período de taxa decrescente de secagem, trecho CD. Quando o sólido não tem mais partes da superfície saturada de água e toda a evaporação de água é devida à migração da água do interior para a superfície é iniciado o segundo período de taxa decrescente de secagem, trecho DE. A secagem é finalizada quando é alcançado o teor de umidade de equilíbrio com as condições do ar, que é o menor teor de umidade que o sólido pode atingir nas condições de temperatura e umidade relativa do agente de secagem (FOUST, 1982).

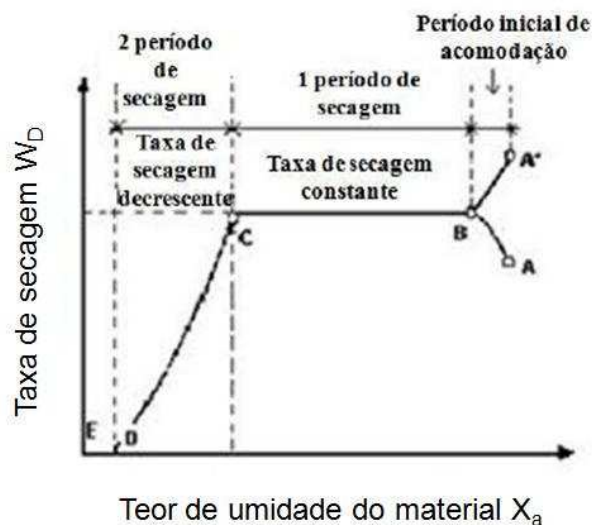


Figura 2.4. Taxa de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986)

2.2.3 Métodos de secagem

Sefidkon et al. (2006) estudaram a influência de diferentes métodos de secagem (secagem com exposição ao sol, secagem na sombra e também secagem em estufa a 45°C) das partes aéreas de *Satureja hortensis*, popularmente conhecida como segurelha, no rendimento e na qualidade de óleo essencial obtido por três métodos de extração: destilação com vapor, hidrodestilação e também destilação com água e vapor. O processo de hidrodestilação apresentou maior rendimento de extração (0,93%), porém não se mostrou estatisticamente diferente do valor obtido com o processo de extração com água e vapor (0,69%). Os três métodos de secagem aos quais foi submetido o material não contribuíram com o aumento do rendimento de óleo essencial e também não permitiram obter valores de rendimento estatisticamente diferentes. A composição do óleo essencial, porém, foi alterada conforme o método de secagem e de extração empregados, sendo que a secagem em estufa a 45°C combinada com a hidrodestilação permitiu obter um maior valor percentual de carvacrol.

Gutiérrez et al. (2008) analisaram o efeito de dois métodos de secagem (liofilização e secagem em bandejas com circulação de ar a 50°C) no rendimento e na qualidade de óleo essencial extraído da polpa e das sementes da espécie *Hippophaë rhamnoides* L., popularmente conhecida por espinheiro-marítimo. O estudo mostrou que os dois métodos de secagem

permitiram obter rendimentos semelhantes de óleo. O material que foi secado por liofilização, porém, proporcionou óleo com menor teor de peróxidos.

2.2.5.1 Secagem em leito fluidizado

A operação de secagem representa um grande gasto energético nos processos industriais. Por isso há grande interesse por operações que otimizem os custos, como é o caso do processo de fluidização (KEEY, 1992).

Secadores do tipo leito fluidizado têm diversas aplicações e são utilizados para a secagem de particulados na indústria de alimentos, farmacêutica, de cerâmica e também na agroindústria (CHUA et al., 2003).

A fluidização é um fenômeno que ocorre quando um fluido entra em contato com um leito fixo de partículas e exerce força contrária à força peso das partículas, o que resulta na expansão progressiva do leito.

Dentre as vantagens da fluidização destacam-se altas taxas de transferência de calor e de massa entre as partículas e o fluido, uma vez que ocorre grande contato entre eles.

O leito de partículas passa por diversas etapas conforme a velocidade do fluido até atingir o estado de fluidização. Um fluido com baixa velocidade percola os espaços vazios entre as partículas do leito que permanecem paradas, o que caracteriza um leito fixo como pode ser visualizado na Figura 2.5. Ao aumentar a velocidade do fluido, as partículas que formam o leito fixo se separam e se movimentam em algumas regiões. Se a velocidade do fluido for aumentada ainda mais, todas as partículas ficarão suspensas no leito e haverá um equilíbrio entre a força peso das partículas e a força de arraste, assim, o leito atingirá o estado de mínima fluidização ou fluidização incipiente. A Figura 2.5 mostra um leito nas condições de mínima fluidização e também pode ser relacionada com a Figura 2.6 que mostra a variação da pressão do leito (ΔP) com a velocidade do fluido. Na situação de mínima fluidização, há um valor de velocidade do fluido que permite a expansão do leito e é denominada velocidade de mínima fluidização (u_{gmf}). Quando a velocidade do fluido é superior à velocidade de mínima fluidização, o leito encontra-se fluidizado. Entretanto, a Figura 2.6 mostra que há uma faixa de velocidade do fluido que possibilita a fluidização do leito e que varia entre a velocidade de mínima fluidização (u_{gmf}) e a velocidade de equilíbrio (u_{geq}). Quando há um grande aumento da velocidade do fluido de forma

que seja superior a u_{geq} , ocorre o arraste das partículas do leito, o que caracteriza a fluidização em fase diluída ou transporte pneumático como é mostrado na Figura 2.5. Durante a fluidização podem ocorrer instabilidades como a formação de bolhas ou caminhos preferenciais como mostrado na Figura 2.5, o que reduz o contato entre o fluido e as partículas e diminui a eficiência do processo.

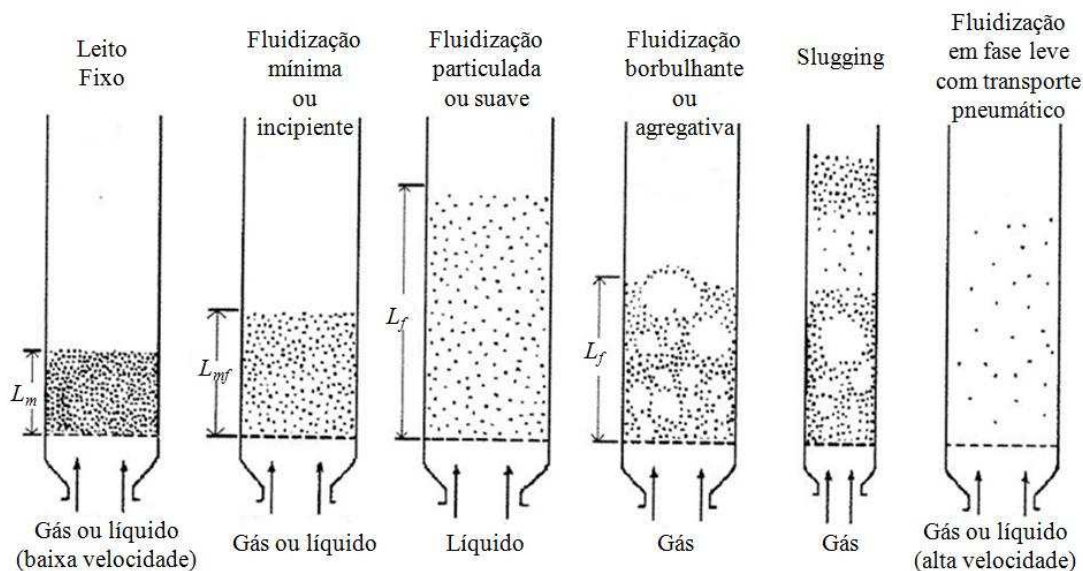


Figura 2.5. Vários tipos de contato sólido-fluido (KUNII e LEVENSPIEL, 1969)

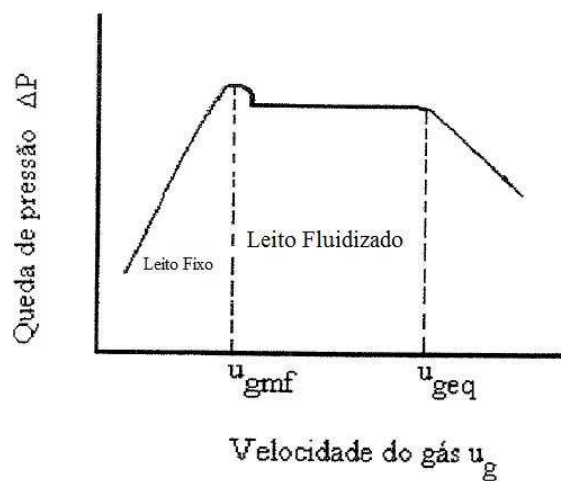


Figura 2.6. Curva de fluidização (adaptado de STRUMILLO e KUDRA, 1986)

Os fenômenos de transferência de calor, de massa e de quantidade de movimento em leitos fluidizados podem ser intensificados através do uso de modificações nos distribuidores de gás. O uso de vibrações nos distribuidores (leito vibrofluidizado) assim como a pulsação cíclica de gás (leito fluidizado pulsado) são recursos utilizados para amplificar esses fenômenos (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

No leito fluidizado pulsado, ocorre o deslocamento cíclico da corrente de gás através de um distribuidor, acima do qual há uma placa perfurada que separa o leito do distribuidor (ELENKOV e DJURKOV, 2001). O uso desse equipamento permite uma melhor distribuição do gás no interior do leito reduzindo a formação de canais preferenciais.

2.3 Extração de Óleos Essenciais

A extração é considerada um processo de separação que ocorre devido à solubilização de um ou mais componentes através do contato entre duas fases diferentes, as quais podem ser líquida, gasosa ou sólida.

Há diversos métodos de extração de óleos essenciais. A extração de óleos cítricos como o de laranja, por exemplo, é feita através da prensagem a frio. Alguns óleos essenciais presentes em flores podem ser extraídos com gorduras vegetais e também há métodos que empregam solventes orgânicos.

A seguir serão explicados com maiores detalhes três métodos de extração: a destilação com vapor, que é o mais utilizado industrialmente; a *enfleurage*, que é um método bastante tradicional; e a extração com fluido supercrítico, que foi utilizada Neste trabalho.

2.3.1 Destilação com vapor

A destilação com vapor, também chamada de destilação por arraste de vapor, é o método mais utilizado para a extração de óleos essenciais. O vapor é produzido em uma caldeira externa e é injetado no fundo do extrator que contém a matéria-prima rica em óleo essencial como pode ser observado na Figura 2.7.

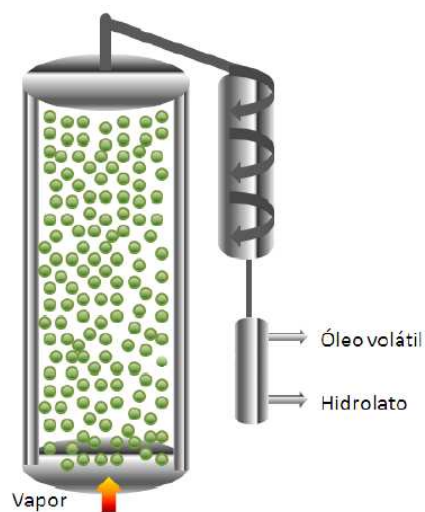


Figura 2.7. Ilustração de equipamento para destilação com vapor (LEAL, 2008)

O princípio de destilação com vapor baseia-se no fato de que o óleo essencial e água formam misturas de líquidos imiscíveis e, por isso, o ponto de ebulição dessa mistura é sempre menor do que o ponto de ebulição de qualquer um dos componentes. Esse fenômeno ocorre porque em uma mistura de líquidos imiscíveis, cada componente evapora independentemente um do outro e apresenta sua própria pressão de vapor, como se estivesse isolado. Porém, os vapores dessa mistura são miscíveis e a pressão total de vapor da mistura é igual à soma de pressões de vapor de cada líquido. Sendo assim, a pressão de vapor total é maior do que a pressão de qualquer um dos componentes, o que torna o ponto de ebulição da mistura menor do que o ponto de ebulição de qualquer um dos componentes da mistura (CONSTANTINO et al., 2004).

A possibilidade de separar o óleo essencial da matriz sólida com o uso de temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição evita o superaquecimento e confere melhor qualidade ao produto em relação a outros processos de extração que utilizam altas temperaturas, como por exemplo, extração com solventes orgânicos (BANDONI, 2003).

Os produtos obtidos pelo processo de destilação com vapor são o óleo essencial e hidrolatos (água condensada) que são condensados e separados por decantação. Apesar de muitas destilarias descartarem os hidrolatos, há possibilidade de aplicação no desenvolvimento de fragrâncias e aromas devido ao seu agradável odor (LEAL, 2008).

2.3.2 Enfleurage

O processo *enfleurage* foi desenvolvido na região de Grasse, no sul da França, para obter extratos de flores que eram utilizados no desenvolvimento de perfumes. Esse processo consiste na remoção das substâncias responsáveis pelo odor das flores com o uso de gorduras que, após a lavagem com álcool, resultam em um extrato floral (GUENTHER, 1948).

O extrato produzido apresenta o odor natural emitido pelas flores, uma vez que não há uso de calor em sua fabricação. Porém, existe a possibilidade de contaminações de traços da gordura usada no processo e, por isso, há uma etapa de congelamento e de filtração do extrato (GUENTHER, 1948).

2.3.3 Extração com fluido supercrítico

Uma vez que o sucesso na comercialização de extratos de origem vegetal está relacionado com a qualidade do produto e também com o rendimento do processo, são necessários estudos para a definição de novas rotas tecnológicas que propiciem a obtenção de óleos essenciais que estejam de acordo com as exigências de mercado. Além disso, ao considerar o uso de uma nova tecnologia, é importante que haja a preocupação com a minimização de prováveis danos ambientais. Neste contexto, a tecnologia que utiliza fluidos supercríticos é uma alternativa tecnológica apropriada (MOURA et al., 2009), pois é possível utilizar fluidos que não são tóxicos e que não causam danos ambientais, que permitam obter altos rendimentos de extração e também que geram produtos de excelente qualidade.

O estado supercrítico é caracterizado por pressões e temperaturas acima do ponto crítico. Temperatura crítica (T_c) é o máximo valor de temperatura no qual um gás pode ser transformado em líquido através do aumento da pressão, assim como a pressão crítica (P_c) é o maior valor de pressão em que um líquido pode ser convertido em gás através de um acréscimo na temperatura (TAYLOR, 1996).

A Figura 2.8 mostra um diagrama de fases no qual é possível observar o ponto crítico do dióxido de carbono e também a região correspondente ao fluido supercrítico. Na região crítica ocorre o desaparecimento do menisco que separa a fase líquida da gasosa, o que não permite mais distinguir esses dois estados.

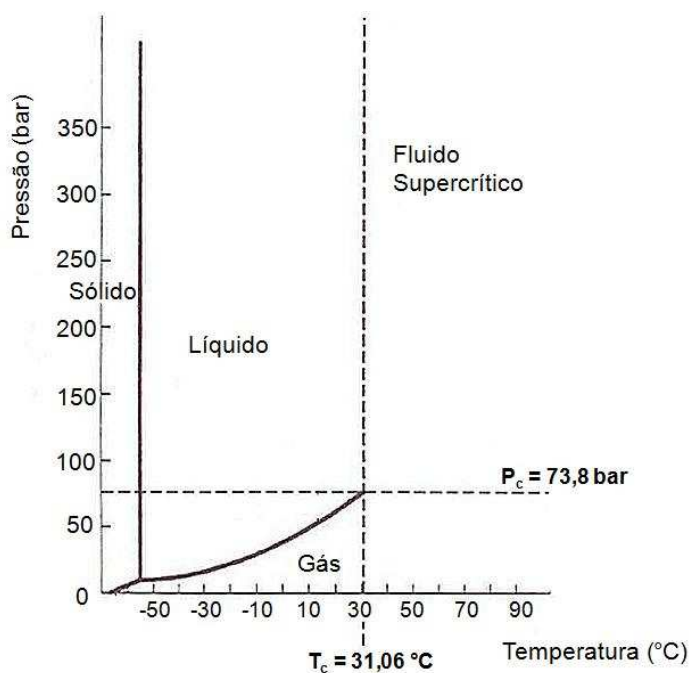


Figura 2.8. Diagrama de fases do CO₂ (TAYLOR, 1996)

As propriedades de um fluido supercrítico são intermediárias às propriedades de substâncias no estado líquido e gasoso. Por exemplo, em relação a um líquido, as densidades e viscosidades são menores, porém a difusividade de massa é maior (CLIFFORD, 1998). A Tabela 2.2 lista algumas substâncias que são utilizadas como fluidos supercríticos.

Tabela 2.2. Substâncias utilizadas como fluidos supercríticos e suas propriedades críticas (CLIFFORD, 1998)

Substância	Temperatura Crítica, T _c (K)	Pressão Crítica, P _c (bar)
Dióxido de Carbono	304	74
Água	647	221
Etano	305	49
Eteno	282	50
Propano	370	43
Xenônio	290	58
Amônia	406	114
Óxido nitroso	310	72
Fluorofórmio	299	49

Dentre os fluidos supercríticos estudados, o dióxido de carbono merece grande destaque, uma vez que é largamente utilizado devido às seguintes características (CLIFFORD, 1998; TAYLOR, 1996):

- Temperatura crítica não muito alta;
- Baixo custo;
- Quimicamente estável;
- Não-tóxico e não inflamável;
- Pode ser reutilizado sem conferir qualquer perigo;
- Representa uma boa alternativa na substituição de solventes orgânicos.

Também é importante lembrar que o CO₂ é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, mas que existe a possibilidade de reciclo do gás e sua reutilização no processo de extração.

O dióxido de carbono é caracterizado por ser um solvente apolar devido suas moléculas apolares, porém sua polaridade é intermediária a um solvente fortemente apolar (como o hexano, por exemplo) e a um solvente fracamente polar. A adição de co-solventes polares é um recurso empregado para melhorar a afinidade do CO₂ com solutos polares (CLIFFORD, 1998).

A seguir serão discutidas algumas propriedades dos fluidos supercríticos, as quais são fundamentais para a compreensão de processo de extração que utiliza tais fluidos.

2.3.3.1 Difusividade de massa

A difusividade de massa caracteriza o transporte em níveis moleculares sem a influência de convecção ou de agitação mecânica. Os fluxos por difusão são quantificados pela Lei de Fick que, no sistema cartesiano unidirecional, é definida pela Eq. (2.4) (CUSSLER, 1997).

$$J_{1,x} = -D_1 \frac{dc_1}{dx} \quad (2.4)$$

Em que:

$J_{1,x}$ = Fluxo de do componente 1 na direção x

D_1 = Difusividade do componente 1

$\frac{dc_1}{dx}$ = Gradiente de concentração do componente 1 na direção x

O valor da difusividade está relacionado com a temperatura e pressão do fluido. Para um fluido supercrítico, a variação da difusividade se assemelha a de líquidos quando ocorre um aumento da pressão. Porém, com aumentos no valor da temperatura, a elevação no valor da difusividade segue o comportamento de gases (TAYLOR, 1996).

2.3.3.2 Densidade

O poder de solvatação de um fluido supercrítico é extremamente dependente da pressão e da temperatura. A solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico decresce com o aumento da temperatura, quando o fluido se encontra em pressões acima, mas próximas do ponto crítico. Esse é um comportamento típico de gases. Entretanto, quando o fluido encontra-se na região supercrítica de altas pressões, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. Esse é um comportamento característico de líquidos (TAYLOR, 1996). A pressão que limita essas duas tendências chama-se pressão de cruzamento e o comportamento delimitado pela pressão de cruzamento é denominado de efeito retrógrado. A Figura 2.9 mostra a solubilidade de CO₂ supercrítico em cafeína e os dados permitem observar que a pressão de cruzamento encontra-se em torno de 19MPa. Isso significa que quando a extração de cafeína é realizada com pressões acima de 19MPa o aumento da temperatura gera um aumento da solubilidade da cafeína no CO₂ supercrítico, enquanto que abaixo de 19MPa temperaturas mais altas solubilizam menor quantidade de material.

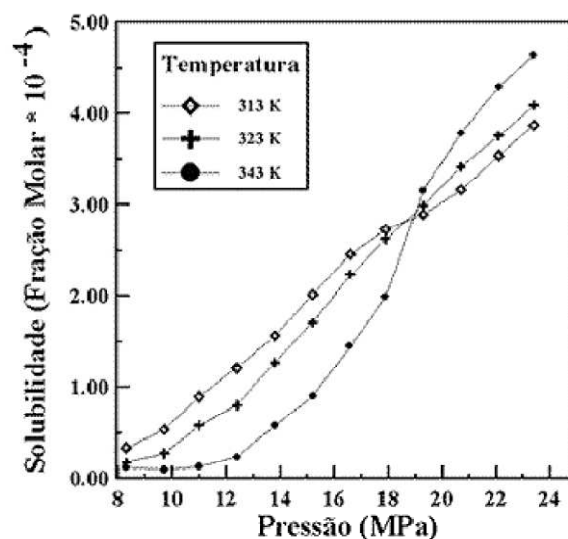


Figura 2.9. Solubilidade da cafeína pura no CO₂ supercrítico e o efeito retrógrado (SALDAÑA et al., 1997)

Segundo Taylor (1996), a engenharia de processos supercríticos seria melhor descrita em termos de densidade ao invés de pressão, uma vez que o poder do solvente supercrítico é proporcional a sua densidade, como pode ser observado na Figura 2.10, a qual mostra que o poder de solubilização do fluido supercrítico aumenta com o aumento da densidade a uma determinada temperatura constante, e diminui com a diminuição da temperatura a uma dada densidade.

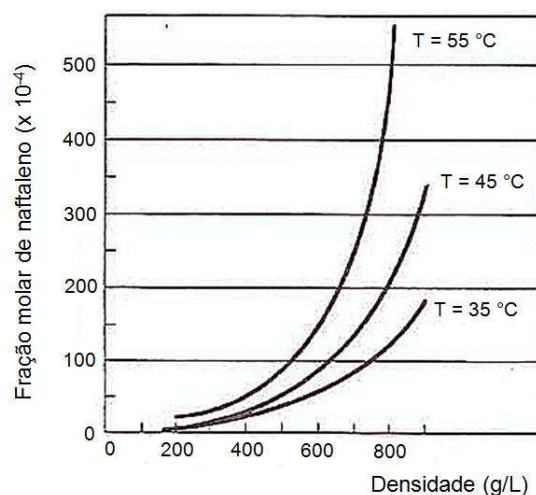


Figura 2.10. Solubilidade do naftaleno em CO₂ supercrítico em função da densidade em diferentes temperaturas (TAYLOR, 1996)

É conveniente conhecer a variação da densidade de um fluido supercrítico em termos de pressão e de temperatura.

A Figura 2.11 mostra como a densidade reduzida de um fluido supercrítico varia com a pressão e a temperatura. Para valores de temperatura reduzida mais próximos de 1, a densidade reduzida é maior, ou seja, temperaturas mais baixas favorecem o poder de solvatação do fluido supercrítico. Também é possível aumentar a densidade afastando-se da pressão crítica em uma mesma isoterma.

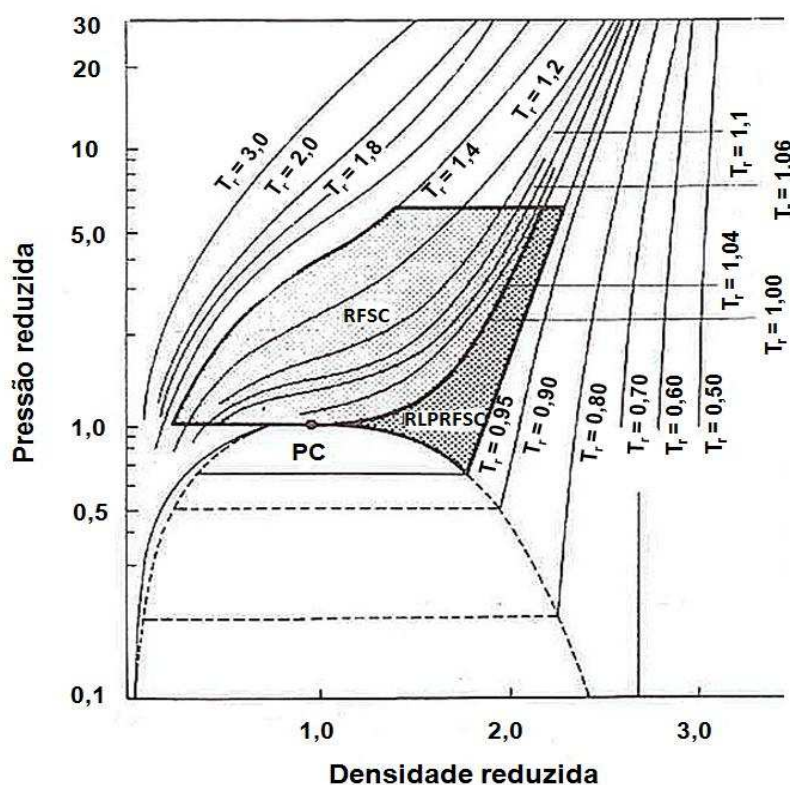


Figura 2.11. Diagrama de pressão reduzida (P_r) *versus* densidade reduzida (ρ_r) para determinadas temperaturas (T_r). RFSC = região de fluido supercrítico. RLPRFSC = região líquida próxima à região de fluido supercrítico (TAYLOR, 1996)

2.3.3.3 Viscosidade

A viscosidade é um parâmetro importante para processos de extração, uma vez que influencia a queda de pressão, transferência de massa e a eficiência da operação (BRUNNER, 1994).

Os fluidos supercríticos apresentam baixos valores de viscosidades, assim como ocorre com os gases. Da mesma forma como ocorre com a difusividade, a viscosidade de um fluido supercrítico tem o comportamento semelhante ao de um líquido quando ocorre aumento de pressão, enquanto que o aumento de temperatura diminui o valor da viscosidade. Tais variações são mais intensas próximas ao ponto crítico (TAYLOR, 1996).

As variações de viscosidade e de difusividade semelhantes aos gases e a variação de densidade similar a de um líquido, combinados com a solubilidade dependente da pressão

conferem propriedades interessantes para a aplicação de fluidos supercríticos em processos de extração (TAYLOR, 1996).

Há alguns trabalhos na literatura que já estudaram a extração de óleo essencial de *priprioca* por métodos mais tradicionais. Dentre estes métodos, a hidrodestilação já foi estudada em escala laboratorial utilizando o equipamento Clevenger por Oliveira (2007). Muitos dos artigos encontrados na literatura têm como maior objetivo verificar as propriedades medicinais do óleo essencial de *priprioca* e por isso são descritos métodos mais simples e de pequena escala como, por exemplo, a maceração feita por Bum et al. (2004) utilizando solvente orgânico. Mattoso (2005) também utilizou um processo de destilação com vapor para obter óleo essencial, porém seu foco era pesquisar a composição do extrato.

2.4 Influência da matriz sólida

As propriedades de transporte do fluido supercrítico também podem ser influenciadas pelas características físicas da matéria-prima. A presença de umidade no material submetido à extração com fluido supercrítico, por exemplo, pode funcionar tanto como uma barreira para a retirada do óleo quanto como uma maneira de melhorar o rendimento. Embora a água seja pouco solúvel em CO₂ supercrítico, sua presença em pequena quantidade pode aumentar a extração de componentes polares. Por outro lado, o excesso de água pode prejudicar o rendimento de extração devido ao fenômeno de partição que ocorre entre os componentes polares que têm maior afinidade pela água do que pelo CO₂ supercrítico (POURMORTAZAVI e HAJIMIRSADEGHI, 2007).

O tamanho da partícula também é uma variável que pode influenciar no processo de extração com fluidos supercríticos. A Figura 2.12 compara o rendimento de extração da cafeína de chá-mate moído (comercial) e *in natura* a temperatura de 343,2K, pressão de 25,5MPa e vazão de CO₂ de 0,9-1,8 g.min⁻¹ (SALDAÑA, 2002).

É possível observar que o rendimento máximo de extração de cafeína ocorre com a utilização de uma menor quantidade de CO₂ (1,5 kg) na situação em que o chá-mate apresenta-se moído enquanto que para se obter valores máximos com o material *in natura* é necessário o uso

do dobro da quantidade de CO₂ (3 kg). Isso pode ser explicado pelo aumento da área superficial da matriz sólida que ocorreu quando foi reduzido o tamanho da partícula.

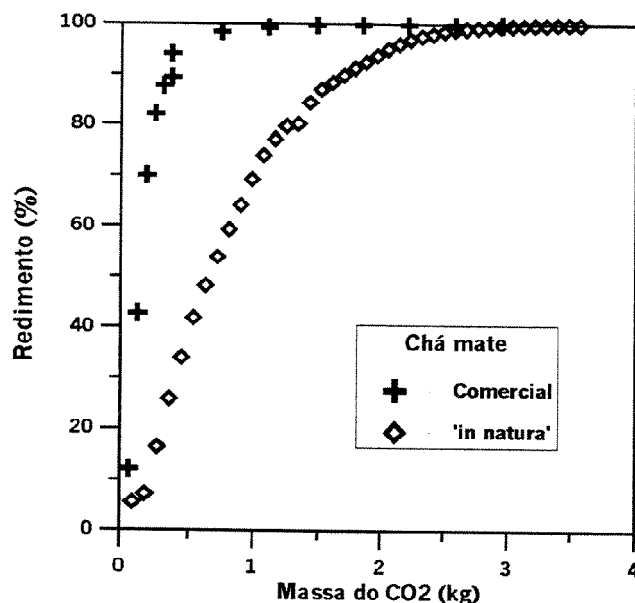


Figura 2.12. Curvas de extração de cafeína de chá-mate comercial (moído) e *in natura* (SALDAÑA, 2002)

Nagy e Simándi (2008) estudaram o efeito da distribuição do tamanho da partícula, da presença de umidade e também do conteúdo inicial na extração de óleo essencial de páprica com CO₂ supercrítico. Os resultados mostraram que a redução do tamanho da partícula aumenta o rendimento de extração, o qual foi contabilizado através da razão entre o rendimento obtido com fluido supercrítico e o rendimento obtido por meio de extração com n-hexano no Soxhlet. Também foi constatado que para umidade superior a 18% houve redução da eficiência do processo de extração.

Um estudo comparativo entre o processo de extração com CO₂ supercrítico e o processo de destilação com vapor para a produção de óleo essencial de patchouli (*Pogostemon cablin*) foi realizado por Donelian et al. (2009). Foram testados diferentes valores de pressão e temperatura de extração com CO₂ supercrítico e a condição de 40°C e 14MPa permitiu obter o maior rendimento de extração (5,07%), superior ao obtido com destilação com vapor (1,50%). Também foi possível observar que a utilização de maiores valores de pressão proporcionou a extração de

óleo com maior concentração de patchoulol, que é o principal componente do óleo e define a qualidade do produto obtido. Esses resultados mostraram-se animadores, pois as condições que permitiram maior rendimento foram também as que produziram óleo essencial de melhor qualidade.

Um estudo sobre o equilíbrio de fases entre o CO₂ supercrítico e o extrato de *priprioca* foi realizado por Moura et al. (2009). Os valores de temperatura e pressão utilizados foram baseados no estudo da modelagem matemática da cinética de extração de óleo essencial de *priprioca* com CO₂ supercrítico realizado por Moura et al. (2006). Para desenvolver o modelo matemático que descrevesse o processo foram realizados experimentos aleatorizados nos intervalos de pressão entre 100, 200 e 300 bar com temperaturas de 40 e 50°C por um período de 3 horas com taxa média de solvente de $4 \times 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$. O material utilizado apresentava o mesmo diâmetro médio de $4,86 \times 10^{-5} \text{ m}$. Os resultados obtidos mostraram que nas condições de 300°C e 40°C obteve-se maior rendimento de óleo essencial (em torno de 4,5%) e que o processo pode ser descrito segundo os três modelos matemáticos aplicados: Tan & Lio, Goto et al. e Sovová.

Não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre a influência das características da matéria-prima no rendimento de extração e na qualidade de óleo essencial de *priprioca* obtido com CO₂ supercrítico.

2.5 Análise de óleos essenciais

Dentre os métodos de análise, a cromatografia merece destaque por permitir a separação, identificação e quantificação de moléculas. A separação é efetuada de acordo com a afinidade dos componentes presentes em uma mistura que interage com duas fases que estão em contato: a fase móvel e a estacionária (COLLINS et al., 2007).

A Figura 2.13 mostra as diferentes modalidades de cromatografia que variam de acordo com o mecanismo de separação e com os diferentes tipos de fases móveis e estacionárias empregadas. Também é possível classificar os diferentes métodos de cromatografia de acordo com a polaridade relativa das fases. A cromatografia gasosa, por exemplo, apresenta a fase móvel inerte e a separação ocorre devido às interações da mistura com a fase estacionária, diferente do que ocorre com a cromatografia líquida, na qual a polaridade de ambas as fases influencia a separação (COLLINS et al., 2007).

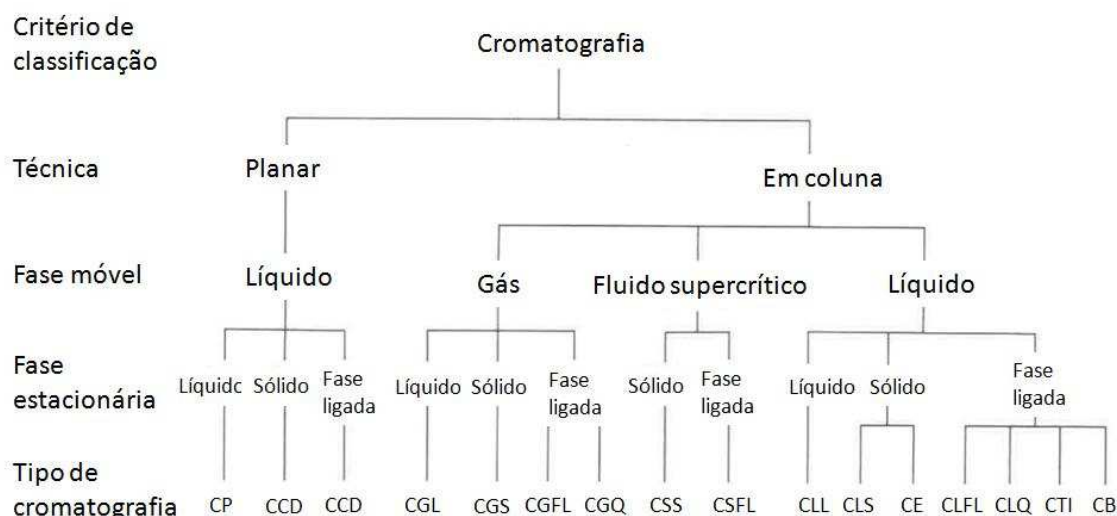


Figura 2.13. Classificação das cromatografias de acordo com as fases móvel e estacionária (COLLINS et al., 2007)

Segundo Collins et al. (2007), a cromatografia gasosa é uma técnica de análise que permite separar gases ou substâncias volatilizáveis. Como os óleos essenciais são formados por compostos voláteis e semi-voláteis é possível executar a separação de seus componentes por meio dessa técnica (MARRIOT et al., 2001).

O uso de cromatografia gasosa para a identificação e quantificação de componentes de óleos essenciais é muito vantajoso, pois essa técnica analítica apresenta alto grau de resolução e, por isso, possibilita identificar dezenas de substâncias com pequenas quantidades de uma mesma amostra (CECCHI, 2003).

2.5.1 Análise Qualitativa

A identificação de componentes com o uso de cromatografia gasosa pode ser feita por meio da comparação dos tempos de retenção da amostra com um padrão. O tempo de retenção é o tempo que o componente leva para sair do sistema desde sua injeção, ou seja, engloba todo o tempo que a substância fica no sistema cromatográfico, seja na fase móvel ou na estacionária. Porém, isso não é conclusivo, pois dois componentes podem ter o mesmo tempo de retenção em determinadas condições de análise (COLLINS et al., 2007).

Uma alternativa para solucionar a questão é comparar o tempo de retenção da amostra com um padrão de composição conhecida que também é injetado no sistema. Esse método é chamado de retenção relativa e depende apenas da temperatura da coluna e do tipo de fase estacionária utilizada (CECCHI, 2003). Também é possível relacionar o tempo de retenção da amostra e do padrão com alguma propriedade da amostra, como número de carbonos, por exemplo, e, assim calcular o índice de retenção (IR), que é um valor fixo.

A Eq. (2.5) mostra o índice de retenção que compara os tempos de retenção de um componente da amostra com uma solução padrão de hidrocarbonetos.

$$IR = \frac{[(t_{RX} - t_{RCn-1}) \times (C_n - C_{n-1})] \times 100}{(t_{RCn} - t_{RCn-1})} + (100 \times C_{n-1}) \quad (2.5)$$

Detectores seletivos acoplados ao cromatógrafo permitem ainda identificar um maior número de componentes. O espectrômetro de massas é um exemplo de detector que pode ser acoplado ao cromatógrafo a gás (CG-EM). O uso de espectrômetro de massas permite a ionização das moléculas da amostra através de impacto eletrônico ou ionização química e, assim, é obtido um perfil de fragmentação (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Os íons formados também são separados conforme a razão massa/carga, o que gera os espectros de massas que são característicos da substância e podem ser comparados com bibliotecas do computador e com dados da literatura (COLLINS et al., 2007).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados e também os métodos adotados para a realização dos experimentos e análise dos resultados. Os sistemas experimentais serão mostrados com maiores detalhes durante a descrição dos procedimentos referentes a cada etapa do trabalho.

3.1 Materiais

Esse tópico descreve com maiores detalhes a matéria-prima que foi estudada e também os materiais de consumo que foram utilizados para a realização dos experimentos.

3.1.1 Matéria-prima

Rizomas e tubérculos da espécie vegetal *Cyperus articulatus* L. foram obtidos de plantações familiares localizadas no município de Santo Antônio do Tauá – PA, a 60 km de Belém. Toda a matéria-prima utilizada teve a origem de um mesmo lote que foi colhido com nove meses de plantio em agosto de 2010. O material foi transportado de Belém até Campinas em caixas de papelão e ficou armazenado em sacos plásticos no interior de um congelador doméstico vertical (Consul, Modelo CVU20, 1°C, Brasil) a -18°C nas dependências do LPTF/FEQ/UNICAMP (Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas).

3.1.2 Materiais de consumo

O dióxido de carbono utilizado nas extrações foi adquirido da empresa White Martins (Campinas) com 99,95% de pureza em cilindros de 23kg e o etanol foi adquirido em galões de 5L da marca Dinâmica Química e apresentava 99,5% de pureza.

Para as determinações de umidade pelo método Karl Fischer foi utilizado nitrogênio adquirido da empresa White Martins (Campinas) com 99% de pureza.

3.2 Pré-tratamento físico dos rizomas de priprioca

A primeira etapa de pré-tratamento da priprioca, Figura 3.1, consistiu na remoção de partes que compõem o rizoma e que não contém óleo essencial como, por exemplo, pequenas raízes e resíduos do cultivo e de terra.



Figura 3.1. Remoção de pequenas raízes e de resíduos do material. (a) Antes da remoção; (b) Após a remoção

Posteriormente, os rizomas foram cortados em partes e deixados expostos ao ar à temperatura ambiente em bandejas com área de 0,39 m² no laboratório por 48h, conforme mostrado na Figura 3.2. Tal procedimento foi definido devido ao fato de o material, ao ser cortado, apresentar cerca de 70% de umidade em base úmida, o que não permitia o bom funcionamento do moinho na separação da casca e do “miolo” (região vascular) dos tubérculos e rizomas da priprioca.



(a)



(b)

Figura 3.2. Pré-tratamento do material. (a) Corte dos rizomas e tubérculos; (b) Secagem natural do material cortado por 48h

Em seguida o material biológico cortado foi levado a um moinho de facas (Tigre SA, modelo CV2, Brasil), Figura 3.3. O moinho foi alimentado com cerca de 850g de rizomas e tubérculos e o tempo de moagem foi dividido em duas etapas: 2 minutos e posteriormente 1 minuto. No intervalo entre as duas etapas de moagem, foram removidos materiais que compunham a parte externa dos rizomas e tubérculos através de uma peneira separadora, conforme pode ser visualizado na Figura 3.3 (b). Esse procedimento foi necessário para que não fosse moído e contabilizado material que não continha óleo essencial e também para garantir a granulometria necessária ao estudo.



Figura 3.3. Moinho de facas. (a) Parte externa do moinho; (b) Peneira separadora no interior do moinho

3.3 Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados com o intuito de definir variáveis experimentais, tais como faixas de diâmetro de partícula e tempo de extração. Também foram feitos alguns ensaios de armazenagem do material em diferentes condições para que fosse possível observar a variação da umidade de acordo com o tempo e as condições de acondicionamento.

3.3.1 Extração de óleo essencial com CO_2 supercrítico

Foram realizados três ensaios preliminares de extração com CO_2 supercrítico nos quais foi variado apenas o teor de umidade das amostras. O diâmetro médio de Sauter da partícula, a pressão, a temperatura e a taxa de bombeamento de CO_2 foram fixados nos seguintes valores, respectivamente: 0,43 mm, 300 bar, 40 °C e 2 - 3 mL.min⁻¹. Os ensaios foram realizados durante 284 minutos sendo que foram coletadas sete amostras durante esse período: a primeira com 21 minutos de extração e as demais com 48, 72, 114, 156, 199 e 284 minutos.

A amostra mais úmida não foi submetida a nenhum processo de secagem após a moagem enquanto que as demais foram secas em estufa a 40 e 60°C, respectivamente, durante 60 minutos. O teor de umidade (X_a) foi determinado pelo método gravimétrico (descrito no Item 3.4.2.1) e representa a razão entre massa de umidade e massa de sólidos secos contida no material.

3.3.2 Distribuição granulométrica do particulado

Com o objetivo de obter materiais com as mesmas faixas de diâmetro de partícula após a secagem em estufa e também em leito fluidizado, foi feita uma verificação da distribuição granulométrica do particulado secado em leito fluidizado. Esse procedimento foi adotado para que fosse possível manter a fluidodinâmica e as variáveis operacionais já estudadas por Oliveira et al. (2010).

Dessa forma, a definição das faixas de diâmetros de partículas foi baseada nas maiores frequências de distribuição granulométrica encontradas para o material que foi secado em leito fluidizado pulsado por 40 minutos, a 40°C com frequência de rotação do disco de 3,5 Hz e velocidade de secagem de 45 cm/s. Maiores detalhes sobre a secagem, assim como a descrição do secador do tipo leito fluidizado estão detalhados nas Seções 3.4.1 e 3.4.1.2, respectivamente.

Após a secagem em leito fluidizado, todo o material foi pesado em uma balança semi-analítica (Marte, modelo AS 5500C, 0,01g, Brasil) e submetido ao peneiramento durante 10 minutos através de uma série de peneiras (TELASTEM, modelo GRANUTEST, 0,001mm, Brasil) com aberturas na razão de $\sqrt[4]{2}$ montadas sobre um vibrador magnético (Bertel, modelo 0302, Brasil). Em seguida, foi quantificada a massa de material retido nas peneiras e feita uma análise da distribuição do diâmetro das partículas.

3.3.3 Acondicionamento do particulado

Foram realizados alguns ensaios exploratórios de armazenamento do particulado úmido (obtido logo após a moagem) e também secado em estufa com circulação forçada de ar (Nova Ética, modelo 420-4D, 1°C, Brasil). Esses ensaios tiveram como intuito investigar a variação da umidade do material em relação ao tempo de estocagem em duas diferentes condições para analisar qual seria a melhor forma de estocagem do material.

A primeira condição estudada foi o armazenamento de amostras de particulados de diferentes faixas de diâmetros em placas metálicas no interior de um dessecador com sílica à temperatura ambiente. Camadas delgadas com cerca de 1 mm de espessura de particulado úmido obtido logo após a moagem foram acondicionadas em placas metálicas de 8 cm de diâmetro. Para

cada faixa de diâmetro de particulado foram feitas triplicatas e as umidades foram medidas a cada 24 h durante 48 h pelo método gravimétrico.

Também foram feitos ensaios de estocagem do particulado em congelador doméstico vertical (Consul, Modelo CVU20, 1°C, Brasil) a -18°C °C. Foram utilizadas amostras de particulados submetidos somente à secagem natural por 24 após a moagem, e também amostras que após a secagem natural foram secas em estufa com circulação de ar forçada por 60 minutos a 40 e a 60 °C. As amostras foram acondicionadas em bolsas herméticas de polietileno de baixa densidade da marca Ziploc™. O diâmetro médio de Sauter foi fixado em 0,43 mm e foram feitas duplicatas para cada condição estudada. Os teores de umidade foram determinados pelo método gravimétrico e o tempo de estocagem foi de 44 dias.

3.4 Ensaios experimentais

Neste tópico serão explicados os ensaios experimentais de secagem feitos nos dois diferentes secadores: estufa com circulação de ar forçada e leito fluidizado pulsado. Também serão apresentados os métodos de determinação de umidade das amostras e os procedimentos utilizados para a obtenção de óleo essencial por dois métodos: extração como CO₂ supercrítico e *enfleurage*.

3.4.1 Secagem

A secagem do material foi realizada em dois diferentes secadores: leito fluidizado pulsado e estufa com circulação forçada de ar (Nova Ética, modelo 420-4D, 1°C, Brasil).

Porém, antes de realizar a secagem no leito fluidizado pulsado, foi necessário deixar o material exposto à secagem natural em bandeja de 0,39 m² por 24h, conforme mostrado na Figura 3.4, pois o alto teor de umidade não permitia a fluidização do particulado. O mesmo procedimento de secagem natural foi adotado para o material secado em estufa para que os materiais secados tivessem umidades de entrada bastante semelhantes e que fosse possível comparar os dois processos.



Figura 3.4. Material particulado exposto à secagem natural

Em cada secador foram produzidas amostras com diferentes teores de umidade e, para isso, foram realizados experimentos com temperaturas constantes em três níveis: 40, 50 e 60°C em ambos os secadores.

3.4.1.1 Secagem em estufa com circulação forçada de ar

Os estudos de cinética de secagem e também os ensaios de secagem anteriores às extrações foram executados em uma estufa com circulação forçada de ar (Nova Ética, modelo 420-4D, Brasil).

O tempo de secagem necessário para atingir a umidade de equilíbrio foi definido através do estudo da cinética de secagem de particulado nas três diferentes faixas de diâmetros de partícula que foram definidas nos ensaios preliminares. As amostras foram secas a 40 e 60°C e introduzidas separadamente no secador conforme as faixas de diâmetros estudadas.

3.4.1.2 Secagem em leito fluidizado pulsado

Foi utilizado um segundo método de secagem em sistema de leito fluidizado pulsado rotativo instalado e instrumentado no LPTF/FEQ/UNICAMP. As secagens foram realizadas durante 40 minutos com cargas de 400g de particulado. A rotação do disco e a velocidade do fluido de secagem foram fixadas em 3,5 Hz e em 45 cm/s, respectivamente, conforme os

melhores resultados de fluidodinâmica e de cinética de secagem encontrados por Oliveira et al. (2010).

O equipamento foi desenvolvido durante o trabalho de doutorado de Ugri (2003) e está descrito em detalhes na tese de doutorado. Este equipamento apresenta um disco rotativo com abertura de 60° que distribui de maneira cíclica o fluido sob a placa distribuidora de gás. A Figura 3.5 mostra esse sistema experimental.

Para as medidas de carga no início da secagem foi usada balança semi-analítica (Marte, modelo AS 5500C, 0,01g, Brasil) pertencente ao LPTF/FEQ/UNICAMP.

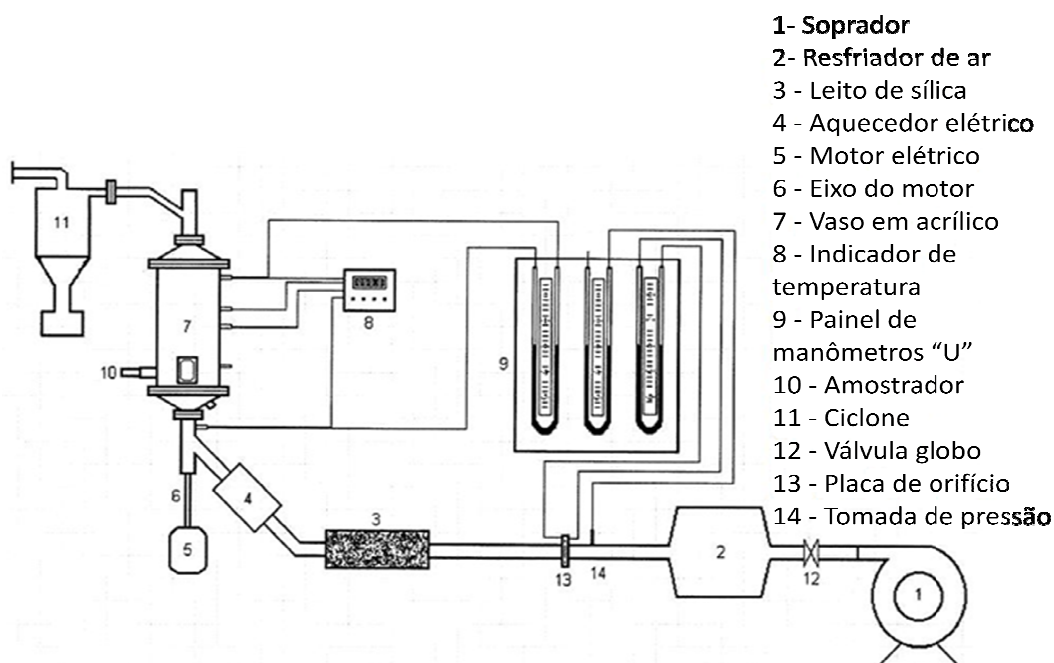


Figura 3.5. Sistema de leito fluidizado pulsado rotativo utilizado como secador (UGRI, 2003)

3.4.2 Determinação da umidade das amostras

Antes de submeter os materiais às extrações, foram determinados os teores de umidade das amostras. Para isso foram utilizados dois métodos: gravimétrico (indireto) e Karl Fischer (direto). A escolha da utilização de dois diferentes métodos foi baseada no fato de o material ser rico em óleo essencial, o qual pode ser volatilizado com o método indireto e ser contabilizado

erroneamente como água. Dessa forma, a umidade total foi obtida através do método gravimétrico e a quantidade de água presente na amostra foi determinada através do método Karl Fischer.

3.4.2.1 Método gravimétrico

A determinação dos teores de umidade das amostras foi feita através do uso de uma estufa com circulação de ar forçada (Nova Ética, modelo 420-4D, 1°C, Brasil) e de uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, 0,0001g) pertencentes ao LEPPBio/FEQ/UNICAMP (Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas).

Foi utilizada a temperatura de 105°C para evitar a degradação dos fixadores do óleo essencial que ocorre na faixa de 285 e 300°C (SHREVE e BRINK JR, 1977). A umidade em base seca foi determinada através da Equação 2.1.

3.4.2.2 Método Karl Fischer

Karl Fischer é um método direto de determinação do teor de umidade que é feito através da titulação da amostra em metanol anidro (em excesso) com um reagente formado por iodo, dióxido de enxofre (SO₂) e piridina. O ponto final da titulação é observado pela mudança de coloração devido ao excesso de iodo ou por meio de corrente elétrica (KHOPKAR, 1984).

Os ensaios de determinação de umidade foram feitos no Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem da Faculdade de Engenharia Química. Foi utilizado um titulador Karl Fischer da marca Metrohm, modelo 758 KFD Titrino que operava a 110V. Os fabricantes do equipamento recomendam o uso de um forno quando as amostras apresentarem insolubilidade na solução Karl Fischer ou reagirem na presença de etanol. Como o particulado de *príprioca* era insolúvel na solução Karl Fischer, foi utilizado o forno da marca Metrohm, modelo 768 KF Oven que operava a 110V.

Uma quantidade de 0,1 a 0,3 g de material era inserido em um tubo por onde passava um gás de arraste isento de umidade que carregava a umidade presente até o frasco onde ocorria a

reação de titulação Karl Fischer. O gás utilizado foi o nitrogênio com uma vazão de 80 mL/min e a temperatura foi de 105 °C.

3.4.3 Obtenção de óleo essencial

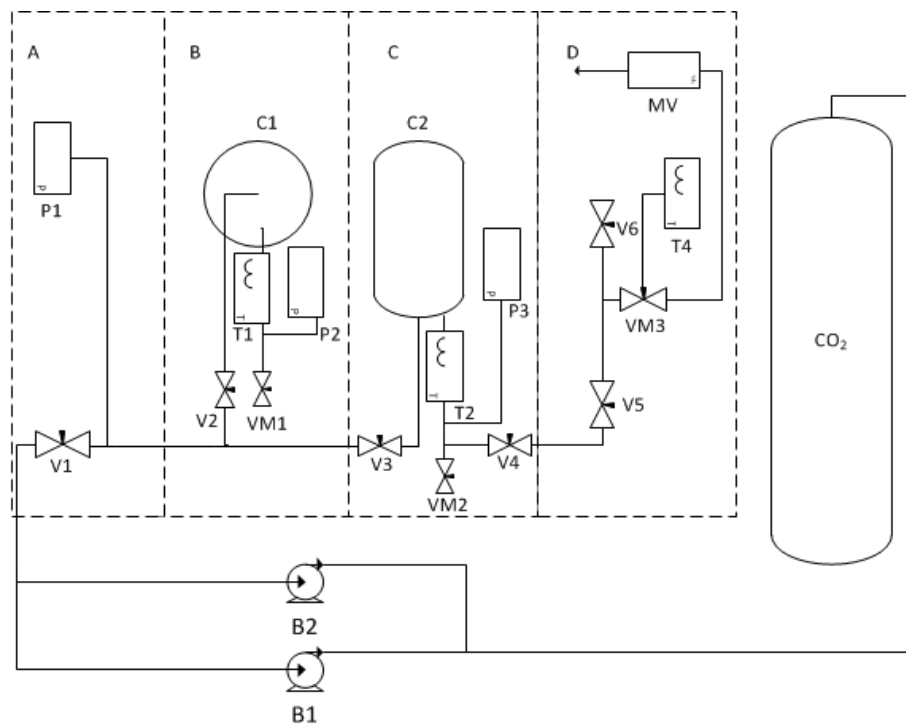
O presente trabalho teve como foco obter óleo essencial através da extração com CO₂ supercrítico e, para fins comparativos em relação à composição de óleo essencial, também foram feitas extrações pelo método *enfleurage*. Os Tópicos 3.4.3.1 e 3.4.3.2 mostram com maiores detalhes os procedimentos adotados para a obtenção de óleo essencial de *priprioca* através dos dois métodos adotados.

3.4.3.1 Extração com CO₂ supercrítico

Após a etapa de tratamento da matéria-prima, foi realizada a extração do óleo essencial com fluido supercrítico (CO₂). Os ensaios seguiram um planejamento experimental 2² com triplicatas no ponto central e estão explicados com maiores detalhes no item 3.5.

A pressão e a temperatura utilizadas na extração supercrítica, 300 bar e 40°C, respectivamente, correspondem às condições que propiciaram os maiores rendimentos encontrados por Moura et al. (2006).

A Figura 3.6 mostra o sistema experimental de extração supercrítica que foi utilizado. Este equipamento pertence ao LEPPbio/FEQ/UNICAMP e é constituído por: (A) um módulo de alimentação do solvente e co-solvente, que possui sistemas de alimentação de solvente e do co-solvente e equipado com bombas HPLC marca Gilson (EUA); (B) um módulo de esterilização com uma coluna de 500 mL com controladores de pressão e de temperatura, (C) um módulo de extração com uma coluna de 300 mL com controladores de pressão e de temperatura; e (D) um módulo de medição e coleta, que está equipado por válvulas de bloqueio e reguladora de fluxo, filtros de linha para proteger o medidor totalizador de vazão, medidor de fluxo e controlador de temperatura.



B1 e B2 – Bombas HPLC;
P1, P2 e P3 – Medidores de pressão;
C1 – Cilindro de 500 mL para esterilização;
C2 – Cilindro de 300 mL para extração;
T1, T2, T3 e T4 – Termopares;
V1, V2, V3, V4, V5, V6 - Válvulas agulha para alta pressão;
VM1, VM2, VM3 - Válvulas micrométricas;
MV – Medidor totalizador de vazão.

Figura 3.6. Módulo de extração supercrítico

A Figura 3.7 mostra o cilindro de extração de 300 mL (representado por C2 na Figura 3.6) e o cartucho contido em seu interior no qual era montado o leito de extração. A montagem do leito de extração foi padronizada e, para todos os ensaios, foram inseridos 40 g do particulado de rizomas e de tubérculos de *priprioca* contabilizados em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, 0,0001g). Cerca de 48g de esferas de vidro foram misturadas à amostra para evitar caminhos preferenciais do solvente.



(a)



(b)

Figura 3.7. Unidade de extração. (a) Cilindro de 300 mL; (b) Cartucho para o leito de partículas

Após a montagem do leito de extração, os sistemas de aquecimento do extrator e da válvula micrométrica VM3 (Figura 3.6) foram ligados. As válvulas V2, V4, V5, V6, VM1, VM2 e VM3 foram fechadas para o sistema ser alimentado lentamente com CO₂. Quando a pressão no interior do extrator se igualava à pressão do cilindro e era atingida a temperatura de processo, as bombas eram ligadas para que o sistema atingisse a condição de pressão de processo. Quando isto ocorria, as válvulas V4, VM5 e VM3 (pela qual se dá a despressurização do sistema) eram então cuidadosamente abertas. Foi mantida uma taxa de bombeamento de CO₂ entre 2 e 3 mL/min que era ajustada para manter a pressão de 300 bar. O material que escoava através da válvula micrométrica VM3 era coletado em frasco separador para posterior quantificação e o CO₂ seguia para o medidor totalizador de vazão (MV) sendo medido em CNTP.

A coleta do material extraído foi feita após um tempo de extração que foi definido através de ensaios preliminares. Devido à alta viscosidade do óleo essencial, muito material ficava retido na tubulação final do equipamento. Por isso o óleo essencial foi recuperado através do uso de etanol previamente aquecido que era inserido no sistema através da válvula V6 mantendo-se a V5 fechada e a VM3 aberta.

3.4.3.2 Enfleurage

A extração de óleo essencial pelo método *enfleurage* foi feita com o material particulado de rizomas e tubérculos de priprioca logo após a moagem. O objetivo foi verificar a composição do óleo essencial para ser feita uma comparação com a composição do óleo obtido pela extração com CO₂ supercrítico.

Foram preparadas triplicatas em tubos de centrífuga nos quais foram inseridos cerca de 1g de particulado de priprioca com 3g de gordura vegetal hidrogenada levemente aquecida da marca Colméia, produzida pela empresa Vida Alimentos Ltda. Também foram preparadas triplicatas que continham apenas 3g da gordura vegetal para que fosse detectada a presença de seus resíduos. A mistura foi uniformizada e armazenada a temperatura ambiente protegida da luz. Após 48h, foram adicionados 5mL de etanol e as amostras foram levemente aquecidas em um banho (Buchi, modelo B-491, 2°C, 110V, Suíça) a 40°C até o amolecimento da gordura vegetal. As amostras foram então levadas a uma centrífuga (Thermo Electron, modelo IEC Centra CL3R, 220V, EUA) que operou a -5°C e 8500 rpm durante 20 minutos. Posteriormente, foi coletado 1,5 mL do sobrenadante para a identificação dos componentes por meio da análise cromatográfica descrita no Item 3.7.

3.4.4 Concentração das amostras e cálculo do rendimento de extração

A concentração compreende a retirada do etanol das amostras que foram obtidas através da extração com CO₂ supercrítico. Esse procedimento foi feito em um rota-evaporador (Marconi, modelo MA-120, 220V, Piracicaba, Brasil). O etanol foi completamente removido 35°C, com vácuo de 700mmHg, e 100rpm.

Após a remoção do etanol, a massa de óleo essencial foi quantificada através de uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220, 0,0001g). O cálculo do rendimento (Y) foi feito através da Equação (3.1).

$$Y = \frac{m_{oe}}{(1 - X_a) \cdot m_{am}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Em que:

m_{oe} = massa de óleo essencial [g]

X_a = umidade em base seca [g H₂O/g sólidos secos]

m_{am} = massa de amostra inserida no extrator [g]

3.5 Planejamento Experimental

Os ensaios de extração com fluido supercrítico seguiram dois planejamentos experimentais fatoriais 2² com três repetições no ponto central. Para que fosse possível estudar a influência do uso de materiais secados em diferentes secadores sobre o rendimento de extração, foram feitos dois planejamentos iguais ao mostrado na Tabela 3.1, sendo um para a estufa com circulação de ar forçada e outro para o leito fluidizado pulsado. Foram variados a temperatura de secagem da matéria-prima (fator 1) e o diâmetro da partícula inserida no extrator (fator 2). Os níveis dos fatores estão representados por x_1 e x_2 tanto na Tabela 3.1 quanto na Tabela 3.2, sendo que o nível inferior foi codificado por um sinal negativo, o nível superior por um sinal positivo e o ponto central pelo valor nulo.

Tabela 3.1. Planejamento experimental 2² com três repetições no ponto central para os ensaios de extração com CO₂ supercrítico

Fatores	-	0	+
1: Temperatura de Secagem	40	50	60
2: Faixa de diâmetro das partículas (d_p)	0,15-0,30	0,425-0,575	0,70-0,85
	Ensaio	x_1	x_2
	1	-	-
	2	+	-
	3	-	+
	4	+	+
	5	0	0
	6	0	0
	7	0	0

Para o material que foi submetido somente à secagem natural, foi seguido um planejamento 2² completo, conforme pode ser verificado na Tabela 3.2. As variáveis estudadas

foram: tempo de exposição do particulado em bandejas para a secagem natural após a etapa de moagem (fator 1) e faixa de diâmetro de partículas inseridas no extrator (fator 2).

Tabela 3.2. Planejamento experimental 2² para os ensaios de extração de materiais submetidos somente à secagem natural

Fatores	-	+	
1: Tempo de secagem natural (h)	0	24	
2: Faixa de diâmetro das partículas (d _p)	0,15-0,30	0,70-0,85	
	Ensaio	x ₁	x ₂
	1	-	-
	2	+	-
	3	-	+
	4	+	+

Os efeitos das variáveis estudadas sobre o rendimento de extração de óleo essencial foram calculados pelo programa Statistica 7.0 TM.

3.6 Comparação entre os resultados de rendimentos obtidos pelos materiais secados em diferentes secadores

Através dos resultados dos ensaios das duas matrizes de planejamento (Tabela 3.1) feitos com uso de matérias-primas que foram secadas nos dois diferentes secadores, foi feito teste de médias populacionais para a média das triplicatas e também para cada ponto experimental comum às duas matrizes.

Esse teste é utilizado para comparar médias independentes de amostras cujas diferenças são ocasionadas por apenas um fator que, no caso, é a utilização de diferentes secadores. Foi estabelecido um intervalo de confiança (IC) através da Equação (3.2) e, assim, foi possível averiguar se os rendimentos obtidos eram estatisticamente diferentes de acordo com o teste das hipóteses nulas (BRUNS et al., 2007).

$$IC = (Y_A - Y_B) \pm t_v s \sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}} \quad (3.2)$$

Em que:

Y_A e Y_B = rendimentos médios obtidos pelos tratamentos A e B

t_v = variável aleatória que segue a distribuição de Student com v graus de liberdade

N_A e N_B = número de observações independentes para os tratamentos A e B

O número de graus de liberdade, v , é definido pela Equação (3.3) e a estimativa conjunta do desvio padrão de uma observação, s , é definida pela Equação (3.4).

$$v = N_A + N_B - 2 \quad (3.3)$$

$$s = \sqrt{\frac{(N_A - 1)s_A^2 + (N_B - 1)s_B^2}{(N_A - 1) + (N_B - 1)}} \quad (3.4)$$

3.7 Análise cromatográfica dos componentes do óleo

Os óleos essenciais foram analisados em um sistema CG/EM (Agilent Technologies, modelo HP6890, EUA) equipado com coluna capilar (modelo HP5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m de espessura de filme). O gás de arraste utilizado foi o hélio a 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram 220 °C e 250 °C, respectivamente, sendo utilizada uma programação de 60 °C – 240 °C (3°C/min). As amostras analisadas foram preparadas através de uma diluição de 0,011-0,015 g de óleo essencial em 1,5 mL de acetato de etila (Synth, 99,5%). Foi utilizado um injetor automático que inseria no sistema 1 μ L de cada amostra preparada com divisão de fluxo 30:1. O espectrômetro de massas (Agilent Technologies, modelo HP5975, EUA) operou com um impacto eletrônico de 70 eV.

3.7.1 Identificação dos componentes

Foram identificados os componentes principais através da comparação dos espectros de massas e índices de retenção (IR) com os de substâncias padrão existentes nas bibliotecas do sistema (NISTTM) e com dados da literatura (ADAMS, 2007). Os índices de retenção foram obtidos através da Equação (2.7) utilizando-se soluções de n-alcenos nas mesmas condições de operação usadas para a análise cromatográfica dos óleos essenciais.

3.8 Influência do tratamento da matéria-prima na composição do óleo essencial

Foram comparadas as variações dos dois componentes majoritários e também as somas de monoterpenos e de sesquiterpenos presentes nos óleos essenciais obtidos através do uso de matérias-primas submetidas aos diferentes tratamentos.

Essas comparações foram efetuadas através das variações das áreas dos picos dos componentes identificados nos óleos que foram obtidos através da extração com CO₂ supercrítico em relação aos mesmos componentes extraídos por *enfleurage* de acordo com acordo com a Equação (3.5). Para o cálculo das áreas dos componentes do óleo essencial obtido por *enfleurage* foram descontadas as áreas dos resíduos detectados através das triplicatas que continham apenas a gordura vegetal.

$$A_r = \frac{A_{sc}}{A_e} \quad (3.5)$$

Em que:

A_{sc} = Área do pico do componente do óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico;

A_e = Área do pico do componente do óleo essencial obtido pelo método *enfleurage*.

N = número de observações que, neste caso, é 3.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos rendimentos e da composição dos óleos essenciais obtidos com o uso de particulados de rizomas e de tubérculos de *pripioca* submetidos a diferentes tratamentos. Serão analisadas as influências das variáveis: temperatura de secagem, tipo de secador utilizado e também faixas de diâmetros de partículas utilizadas no processo de extração sobre o rendimento e sobre a composição do óleo essencial.

4.1 Ensaios preliminares

Os próximos Itens apresentarão os resultados dos ensaios preliminares que foram realizados para o direcionamento dos ensaios finais. Serão apresentados os resultados de rendimentos de extração com CO₂ supercrítico, assim como resultados de distribuição granulométrica e também um estudo sobre a estocagem da matéria-prima.

4.1.1 Extração de óleo essencial com CO₂ supercrítico

A Figura 4.1 mostra as curvas da cinética de extração para as amostras com diferentes teores iniciais de umidade (X_a). Conforme descrito no Item 3.3.1, o teor de umidade (X_a) dos materiais foi determinado pelo método gravimétrico e representa a razão entre a massa de umidade e a massa de sólidos secos presentes nas amostras. Os valores encontrados para a amostra obtida logo após a moagem foi de 0,39, enquanto que para a amostra secada em estufa com circulação de ar forçada a 40°C foi de 0,13 e a 60°C de 0,07. O rendimento (Y) foi contabilizado em porcentagem pela Equação (3.1) e expressa a razão entre a massa de óleo essencial obtida e a massa de particulado em base seca inserida no extrator.

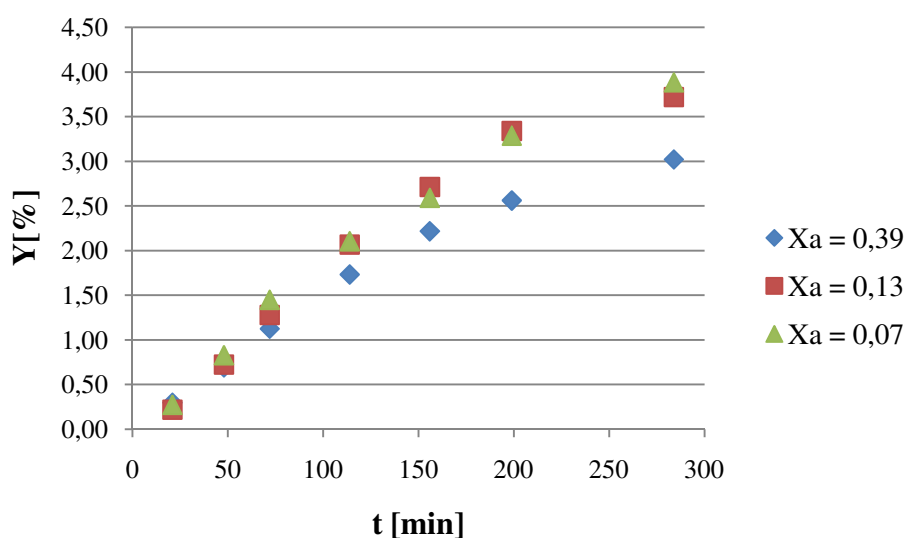


Figura 4.1. Curvas de cinética de extração com CO₂ supercrítico a 300 bar, 40°C e taxa de bombeamento de CO₂ de 2 - 3 mL.min⁻¹ para materiais com diferentes teores de umidade (X_a = g H₂O/g sólidos secos)

Os resultados preliminares de extração mostraram que é possível obter rendimentos na faixa de 3 a 3,8%. Os resultados de rendimentos de extração são próximos aos encontrados por Moura et al. (2006), que obteve 4,5% nas mesmas condições de temperatura e de pressão. Alguns fatores referentes ao pré-tratamento da matéria-prima como diâmetro e umidade do particulado, assim como a origem e a safra do material podem explicar a diferença encontrada entre os rendimentos.

Os ensaios preliminares de extração também mostraram a necessidade de investigar a influência da umidade da matéria-prima no rendimento, uma vez que os valores obtidos com as amostras secadas foram bastante semelhantes enquanto que a amostra úmida apresentou rendimento cerca de 20% menor do que as demais.

Ao analisar a cinética de extração é possível observar que em 200 minutos é possível retirar aproximadamente 86% da quantidade de óleo essencial que foi retirada durante os 284 minutos de estudo do processo. Sendo assim, o tempo de extração foi fixado em 200 minutos, pois durante esse intervalo de tempo é possível ser feita uma avaliação da influência do pré-tratamento do material para, assim, ser atingido o objetivo deste trabalho.

4.1.2 Distribuição granulométrica do particulado

A Figura 4.2 mostra a distribuição granulométrica obtida através do peneiramento de 319,1 g de material que foi secado em leito fluidizado. Os resultados mostram que há três faixas de maiores frequências.

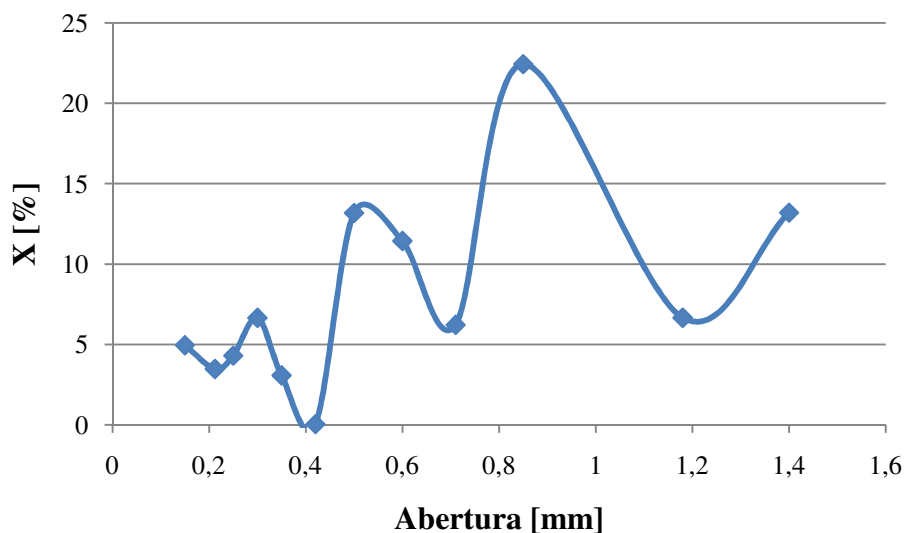


Figura 4.2. Distribuição granulométrica de partículas secadas em leito fluidizado

Através da Tabela 4.1 é possível verificar a quantidade de material retido em cada faixa de maior frequência de diâmetro e, com isso, foram definidas as três diferentes faixas de diâmetro de partículas.

Tabela 4.1. Massa de partículas conforme as faixas de diâmetro para uma distribuição granulométrica de 319,08 g de partículas secadas em leito fluidizado

Faixas de diâmetro [mm]	m _p [g]
0,700 – 0,850	91,40
0,420 – 0,575	78,65
0,150 – 0,300	61,80

4.1.3 Acondicionamento do particulado

A Tabela 4.2 mostra a variação da umidade de amostras de diferentes faixas de diâmetro de partículas armazenadas durante 48h em dessecador contendo sílica. Inicialmente, as amostras apresentavam entre 0,35 e 0,40 g H₂O/g sólidos secos e esses valores foram reduzidos para uma faixa entre 0,07 e 0,08 g H₂O /g sólidos secos durante as primeiras 24h.

Tabela 4.2. Variação de umidade de particulado no interior de um dessecador com sílica à temperatura ambiente

dp [mm]	X _a			dp [mm]	X _a			dp [mm]	X _a		
	0h	24h	48h		0h	24h	48h		0h	24h	48h
	0,367	0,084	0,084		0,416	0,081	0,075		0,448	0,076	0,069
0,15-0,3	0,374	0,085	0,078	0,42-0,6	0,400	0,080	0,075	0,71-0,85	0,451	0,078	0,069
	0,350	0,083	0,078		0,407	0,079	0,074		0,442	0,088	0,071
Média	0,364	0,084	0,080	-	0,408	0,080	0,075	-	0,447	0,081	0,070
Desvio Padrão	0,012	0,001	0,003	-	0,008	0,001	0,001	-	0,005	0,006	0,001

d_p = faixa de diâmetro da partícula

X_a = umidade [g H₂O/g sólidos secos]

A Tabela 4.3 mostra a variação da umidade de amostras moídas de rizomas e tubérculos de priprioca que foram submetidas a diferentes tratamentos de secagem. É possível observar que após 44 dias de acondicionamento em congelador doméstico a -18°C todas as amostras, independentemente do tratamento prévio que receberam, perderam umidade. As amostras que foram secadas em estufa a 60°C sofreram uma redução média do teor de umidade de 50,8% em relação ao valor inicial, enquanto que as amostras que foram secadas a 40°C reduziram em média 39,7% e as amostras que não receberam nenhum tratamento em secador reduziram em média 21,7%. Esses resultados mostram que a secagem em estufa permitiu que a umidade presente na amostra fosse removida com maior facilidade durante o acondicionamento do material em congelador doméstico em relação ao material que não foi pré-tratado no secador. Também é interessante observar que pode ter ocorrido uma influência da temperatura de secagem, uma vez

que as amostras secadas a 60°C tiveram uma redução de umidade 11,16% maior do que aquelas secadas a 40°C.

Tabela 4.3. Acondicionamento de particulado em bolsas herméticas de polietileno de baixa densidade da marca Ziploc™ em congelador doméstico à -18°C

Tratamento da amostra	X _a [g H ₂ O/g sólidos secos]	
	Inicial	44 dias
Secagem natural	0,207	0,166
Secagem natural	0,207	0,159
Estufa à 40°C	0,163	0,097
Estufa à 40°C	0,163	0,099
Estufa à 60°C	0,149	0,070
Estufa à 60°C	0,149	0,076

Os resultados dos ensaios de acondicionamento mostraram que as condições de armazenagem estudadas não permitiram manter estáveis os teores de umidade da matéria-prima. Sendo assim, optou-se por estocar o material em forma de rizomas e tubérculos sem moer em freezer vertical à -18°C, pois o material inteiro apresenta menor área superficial e garante maior estabilidade do teor de umidade em relação ao material moído. Já o uso de baixas temperaturas de estocagem diminui as velocidades das reações enzimáticas e garante a estabilidade dos componentes presentes no óleo essencial.

4.2 Ensaio experimentais

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos que seguiram os planejamentos experimentais descritos no Item 3.5. Primeiramente serão apresentados os resultados da secagem, os valores de umidade das amostras e os resultados dos rendimentos obtidos através do uso de materiais que foram submetidos aos diferentes tratamentos de secagem.

4.2.1 Secagem

A seguir serão apresentados os resultados de secagem obtidos para os materiais secados em estufa com circulação forçada de ar e também em leito fluidizado pulsado. Também serão estudadas suas cinéticas de secagem.

4.2.1.1 Estufa com circulação forçada de ar

As Figura 4.3 e Figura 4.4 apresentam as curvas de cinética de secagem obtidas em estufa com circulação forçada de ar de material particulado com as três diferentes faixas de diâmetros estudadas. Pode ser observado que as três curvas apresentam o mesmo comportamento, o que mostra que pode ser adotado o mesmo valor para o tempo de secagem das partículas nas três faixas de diâmetro estudadas.

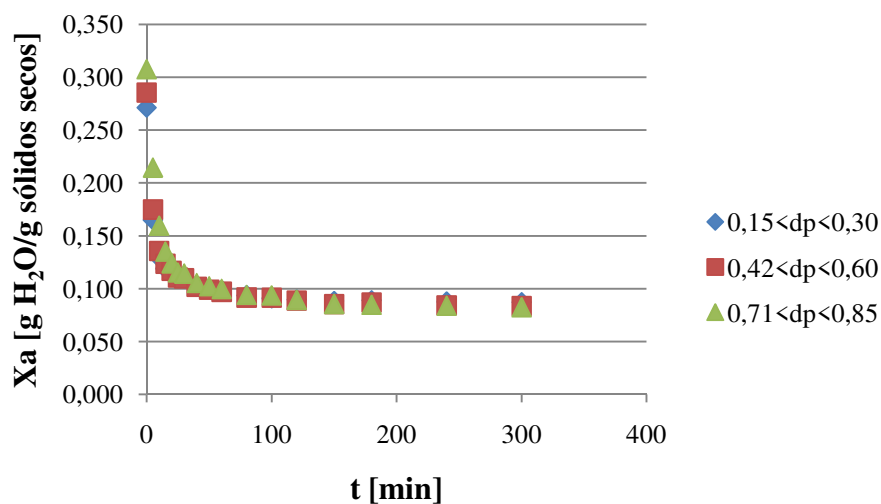


Figura 4.3. Cinéticas de secagem em estufa com circulação de ar forçada a 40°C para as três faixas de diâmetros estudadas

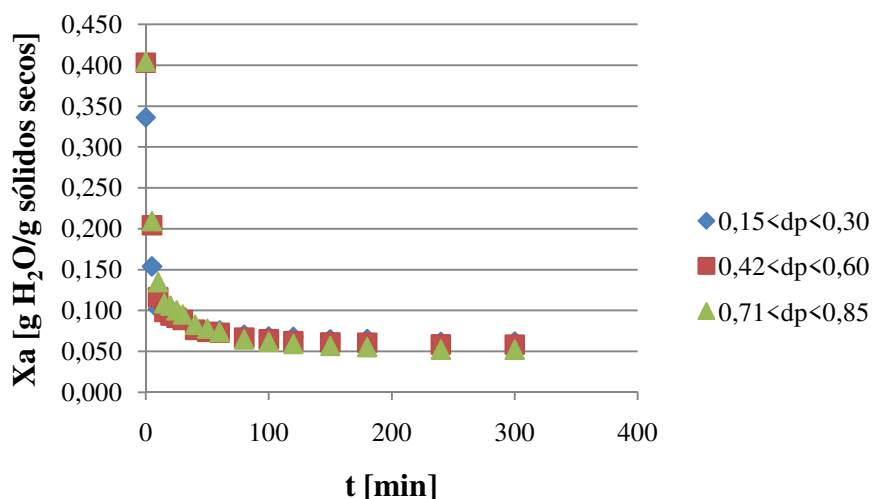


Figura 4.4. Cinéticas de secagem em estufa com circulação de ar forçada a 60°C para as três faixas de diâmetros estudadas

A definição do tempo mínimo de secagem em estufa com circulação de ar forçada foi feita através da condição menos favorável de secagem, ou seja, menor temperatura e maior valor de faixa de diâmetro de partícula, que pode ser visualizada através da Figura 4.5. Pode ser observado que durante os primeiros 10 minutos ocorreu o regime permanente de secagem, quando a superfície do sólido está saturada de água que é evaporada e substituída por água oriunda do interior do material. Após esse período, foi estabelecido o segundo período de secagem que é quando não há mais água superficial e a redução da umidade é devida à frente de evaporação da água se deslocar para o interior do sólido.

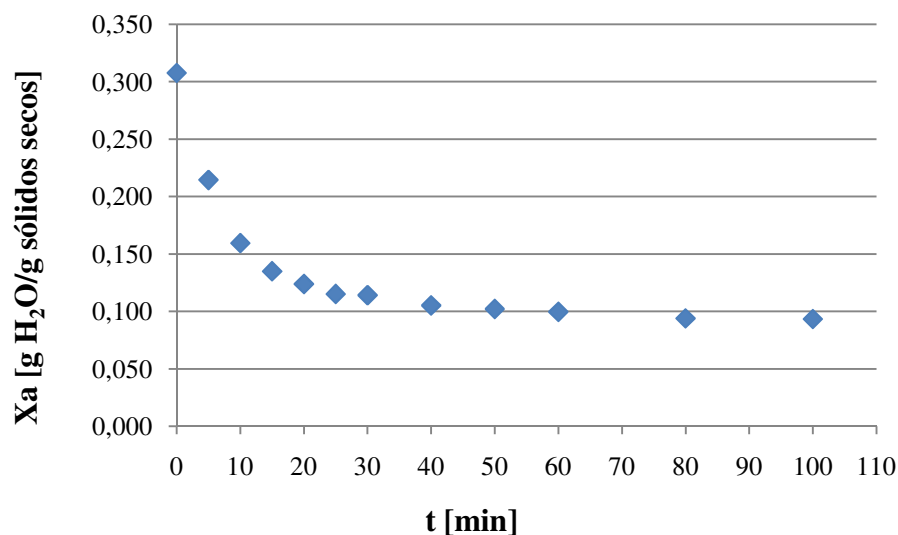


Figura 4.5. Cinética de secagem em estufa com circulação de ar forçada a 40°C para as partículas de $0,71 < dp < 0,85$

4.2.1.2 Leito fluidizado pulsado

A Figura 4.6 mostra as curvas de cinéticas de secagem obtidas com o particulado de rizomas e tubérculos de *priproica* secado em leito fluidizado pulsado a 40, 50 e 60°C.

Através da curva de cinética de secagem a 40°C é possível observar que houve um período inicial de acomodação da temperatura do sólido de cerca de 6 minutos. À partir de 6 minutos de secagem, o sólido atingiu a temperatura de bulbo úmido do ar e foi estabelecido o regime permanente de secagem que se estendeu até cerca 20 minutos de processo, conforme a água superficial era evaporada e substituída por água advinda do interior do sólido. Após 20 minutos de secagem, o sólido já não tinha mais toda sua superfície saturada por água o processo foi controlado pela migração da água do interior para a superfície do sólido e, assim, houve uma menor variação da umidade do material até ser atingida a umidade de equilíbrio, cujos valores encontrados foram ao redor de 0,1 g H₂O/g de sólidos secos.

Os resultados obtidos reforçam a decisão de utilizar 40 minutos de secagem do material nos três níveis de temperatura, conforme já foi verificado nos estudos de cinética de secagem em leito fluidizado realizados por Oliveira et al. (2010).

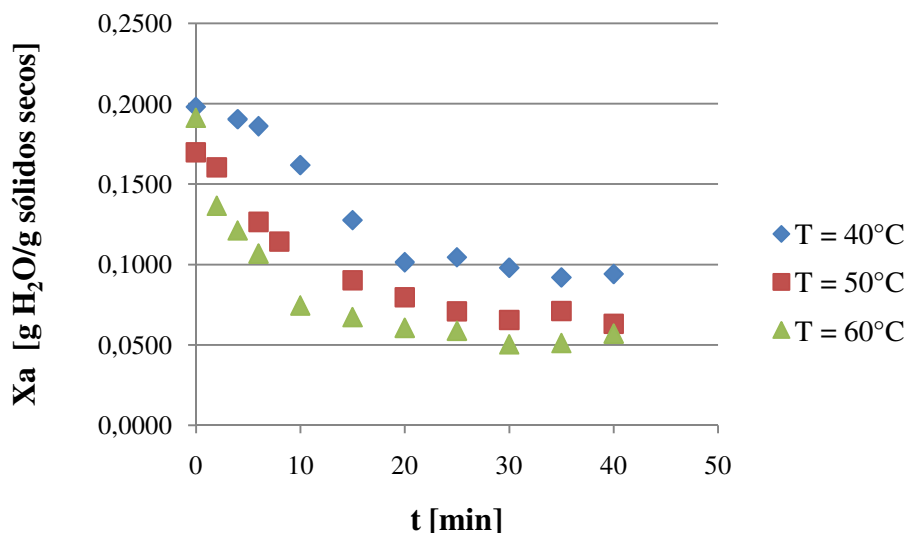


Figura 4.6. Cinética de secagem em leito fluidizado pulsado, $u_{\text{secagem}} = 45 \text{ cm/s}$ e $f_{\text{disco}} = 3,5 \text{ Hz}$ para partículas com $\bar{d}_s = 0,52 \text{ mm}$

4.2.2 Comparação entre as umidades medidas pelos métodos de estufa e de Karl – Fischer

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de umidade obtidos pelos métodos direto (Karl Fischer) e indireto (gravimétrico) dos particulados que foram secados em estufa e em leito fluidizado.

Foi possível observar que todos os valores de umidade calculados foram menores quando contabilizados pelo método direto. Essas variações podem ser atribuídas às diferenças analíticas entre os dois métodos. Também podem ter ocorrido perdas de voláteis com a secagem pelo método gravimétrico e esses voláteis terem sido contabilizados como água, o que justifica o valor maior de umidade medida pelo método indireto.

Tabela 4.4. Comparação entre as umidades das amostras secadas em diferentes secadores antes de iniciar a extração

Ensaio	Leito fluidizado pulsado		Estufa com circulação forçada de ar	
	X _a	X _a Karl	X _a	X _a Karl
	Gravimétrico	Fischer	Gravimétrico	Fischer
1	0,109	0,083	0,088	0,072
2	0,056	0,046	0,078	0,052
3	0,095	0,076	0,109	0,084
4	0,060	0,046	0,084	0,068
5	0,069	0,051	0,088	0,050
6	0,066	0,058	0,071	0,059
7	0,071	0,049	0,068	0,036

4.2.3 Extração de óleo essencial com CO₂ supercrítico

Nos próximos Itens serão apresentados os resultados de rendimentos de óleos essenciais extraídos com CO₂ supercrítico através do uso de materiais que sofreram diferentes tratamentos. Foram utilizados materiais que passaram somente pela etapa de pré-tratamento físico descrito no Item 3.2 e materiais que foram secados em leito fluidizado pulsado e em estufa com circulação de ar forçada. Os ensaios seguiram o planejamento experimental apresentado no Item 3.5.

4.2.3.1 Material úmido e submetido à secagem natural

A Tabela 4.5 dispõe os resultados dos rendimentos de extração de óleo essencial obtidos com o uso de particulados que foram submetidos à extração logo após a moagem ($t = 0h$) e também com o uso de materiais com diferentes faixas de diâmetros de partícula que foram submetidos à secagem natural por 24h. Os níveis dos fatores tempo de secagem (1) e diâmetro da partícula (2) estão codificados por x_1 e x_2 , respectivamente, de acordo com o planejamento experimental apresentado no Item 3.5. O rendimento (Y) foi calculado pela Equação 3.1.

É possível verificar variações inferiores a 10% dos valores dos rendimentos obtidos pela extração de particulado que foi submetido a diferentes tratamentos de secagem, mas que apresentava as mesmas faixas de diâmetros.

Por outro lado, a extração de óleo essencial de matéria-prima que apresentava menores faixas de diâmetro proporcionou acréscimos superiores a 17% no valor de rendimento em relação ao uso de particulados com maiores faixas de diâmetro. Isso é observado ao comparar os ensaios 2 e 4, cuja diferença entre os valores de rendimento foi na ordem de 29%.

Esses resultados evidenciam a influência do diâmetro da partícula no rendimento e mostram que a secagem natural pode não ser uma variável de grande influência no rendimento de óleo essencial.

Tabela 4.5. Resultados de um planejamento fatorial completo 2^2 para o material úmido e submetido à secagem natural

Ensaio	(1) t [h]	(2) d _p [mm]	x ₁	x ₂	Y [%]
1	0	0,15 – 0,30	-1	-1	4,1
2	24	0,15 – 0,30	1	-1	4,4
3	0	0,70 – 0,85	-1	1	3,4
4	24	0,70 – 0,85	1	1	3,1

4.2.3.2 Material secado em leito fluidizado pulsado

A Tabela 4.6 mostra os resultados dos rendimentos de extração com CO₂ supercrítico que foram obtidos através do uso de material secado em leito fluidizado pulsado. Os níveis dos fatores temperatura de secagem (1) e diâmetro da partícula (2) foram codificados por x₁ e x₂ de acordo com o planejamento experimental descrito no Item 3.5. O rendimento foi calculado pela Equação 3.1.

Tabela 4.6. Resultados de um planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para o material secado em leito fluidizado pulsado

Ensaio	(1) T [°C]	(2) d _p [mm]	x ₁	x ₂	Y [%]
1	40	0,15 – 0,30	-1	-1	4,1
2	60	0,15 – 0,30	1	-1	3,7
3	40	0,70 – 0,85	-1	1	2,7
4	60	0,70 – 0,85	1	1	2,1
5	50	0,425 – 0,575	0	0	2,5
6	50	0,425 – 0,575	0	0	2,4
7	50	0,425 – 0,575	0	0	2,4

Uma análise estatística dos resultados com 95% de confiança está apresentada na Tabela 4.7, na qual os fatores que tiveram efeito estatisticamente significativo estão destacados. É possível observar que o efeito do diâmetro da partícula foi maior do que o da temperatura de secagem e que, para os dois fatores, os efeitos foram negativos, o que significa que a redução de seus valores aumenta a resposta, representada pelo rendimento de extração. Porém, não houve o efeito de interação entre os dois fatores, uma vez que o intervalo de confiança abrange o valor nulo.

Tabela 4.7. Estimativas por ponto, por intervalo e teste de hipóteses para os efeitos

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	Intervalo de confiança (95%)	
			L. Inferior	L. Superior
T (°C)	-0,50000	0,057735	-0,74841	-0,25159
d_p (mm)	-1,50000	0,057735	-1,74841	-1,25159
T x d _p	-0,10000	0,057735	-0,34841	0,14841

A Figura 4.7 ilustra a significância dos efeitos estudados e reforça a Tabela 4.7, mostrando com 95% de confiança que há efeitos do diâmetro de partícula e também da temperatura de secagem nos rendimentos de extração.

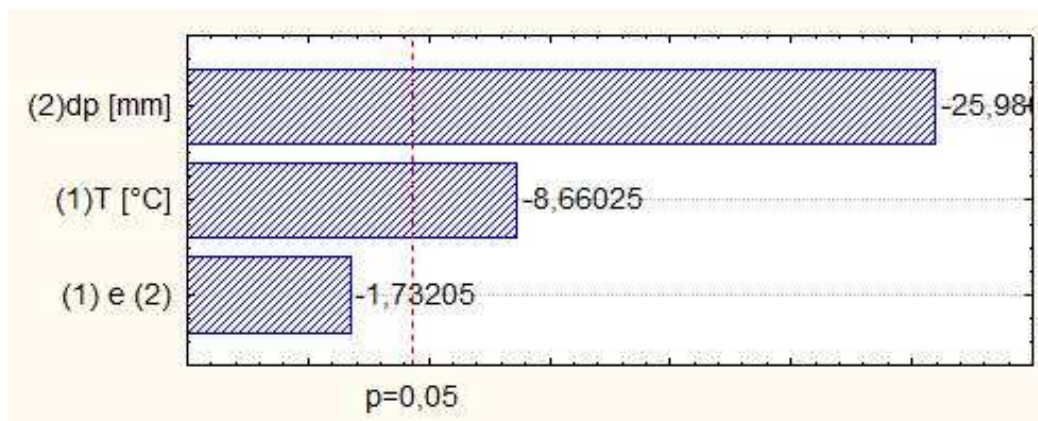


Figura 4.7. Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis do material que foi secado em leito fluidizado

A obtenção de menores rendimentos com o uso de particulados que foram submetidos a maiores temperaturas de secagem pode ser resultado da perda de voláteis durante a secagem. Quando o fluido de secagem aquece o particulado de *príprioca* úmido, outros componentes líquidos presentes nas partículas além de água também são aquecidos. O óleo essencial é caracterizado por ser insolúvel em água no estado líquido e, por isso, sua evaporação acontece independente da evaporação da água. Diferente do que ocorre quando no estado líquido, os vapores de óleo essencial e de água são miscíveis e a pressão total da mistura é a soma da pressão de vapor de cada componente. Dessa forma, pode ter ocorrido um fenômeno semelhante ao que ocorre durante a destilação com vapor, uma vez que o ponto de ebulição da mistura pode ter sido atingido com o aumento da temperatura de secagem.

Já a influência do diâmetro da partícula no rendimento de extração pode ser atribuída ao aumento da área superficial do particulado, o que permitiu um maior contato entre o fluido de extração e o material.

4.2.3.3 Material secado em estufa com circulação de ar

A Tabela 4.8 exibe os resultados dos rendimentos de óleo essencial (calculado pela Equação 3.1) extraído com CO₂ supercrítico ao utilizar matéria-prima secada em estufa. Os fatores temperatura de secagem e diâmetro da partícula estão representadas pelos números 1 e 2,

respectivamente, cujos níveis foram codificados por x_1 e x_2 , de acordo com o planejamento experimental apresentado no Item 3.5.

Assim como foi observado para o material que foi secado em leito fluidizado, as menores faixas de diâmetro de partícula permitiram obter maiores rendimentos de extração. Ao comparar as duas diferentes faixas de diâmetro do particulado que foi secado a 60°C, é possível observar que a menor faixa permitiu obter quase que o dobro do valor do rendimento obtido pela faixa de maior diâmetro.

Tabela 4.8. Resultados de um planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para o material secado em estufa com circulação de ar

Ensaio	(1) T [°C]	(2) d_p [mm]	x_1	x_2	Y [%]
1	40	0,15 – 0,30	-1	-1	3,8
2	60	0,15 – 0,30	1	-1	4,1
3	40	0,70 – 0,85	-1	1	2,5
4	60	0,70 – 0,85	1	1	2,3
5	50	0,425 – 0,575	0	0	3,3
6	50	0,425 – 0,575	0	0	3,0
7	50	0,425 – 0,575	0	0	2,6

Conforme pode ser verificado na Tabela 4.9, as variações dos rendimentos de extração obtidos pelos particulados que apresentavam as mesmas faixas de diâmetros e que foram submetidos a diferentes temperaturas de secagem em estufa não foram estatisticamente significativas, pois o intervalo de confiança abrange o valor nulo para o efeito da temperatura. A Figura 4.8 reforça a análise e mostra que a temperatura de secagem em estufa não influencia o rendimento de extração de óleo essencial de *prurioca*, diferente do que ocorre com o diâmetro da partícula.

Tabela 4.9. Estimativas por ponto, por intervalo e teste de hipóteses para os efeitos

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	Intervalo de confiança (95%)	
			L. Inferior	L. Superior
T (°C)	0,05000	0,351188	-1,46104	1,561042
dp (mm)	-1,55000	0,351188	-3,06104	-0,038958
T x dp	-0,25000	0,351188	-1,76104	1,261042

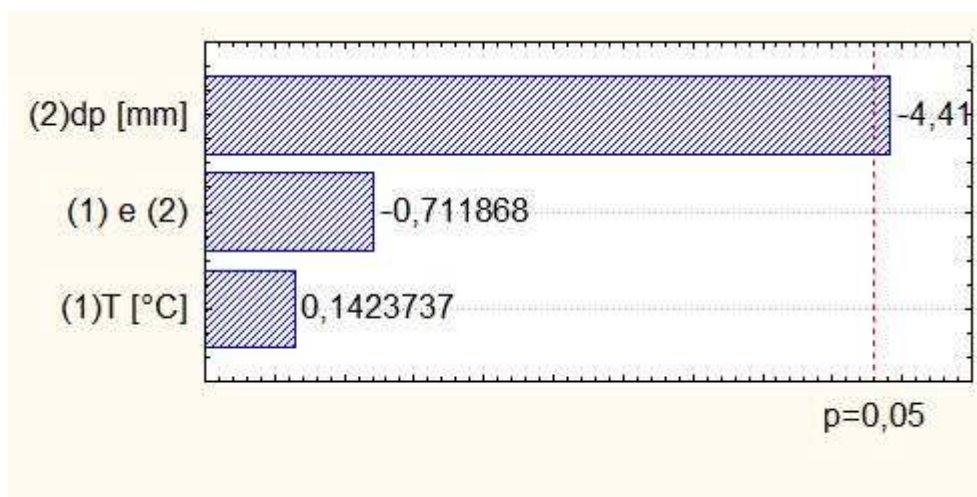


Figura 4.8. Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis do material que foi secado em estufa

A influência das variáveis estudadas sobre o rendimento mostrou que, para os materiais secados em ambos os secadores, o diâmetro da partícula teve efeito.

No caso da temperatura, houve influência somente quando utilizado o secador do tipo leito fluidizado. Isso pode ser atribuído ao fato de secadores convectivos permitirem maiores trocas térmicas entre o fluido de secagem e o material particulado. Mesmo ao serem utilizados os mesmos níveis de temperatura, o material que foi secado em leito fluidizado teve um maior contato com o fluido de secagem e, conseqüentemente, sofreu maior aquecimento.

Diferentemente do que era previsto, o uso de secadores tanto do tipo leito fluidizado pulsado quanto estufa com circulação forçada de ar no preparo da matéria-prima não promoveram aumentos nos rendimentos das extrações. Esse fenômeno não foi observado devido ao fato de o maior nível de umidade obtido através da utilização desses secadores já ser inferior ao valor em que ocorre a partição dos componentes polares para a fase aquosa, conforme descrito por Pourmortazavi e Hajimirsadeghi (2007). A secagem natural utilizada como uma etapa do procedimento desse trabalho pode já ter reduzido a umidade do material para o nível adequado para ser realizada a extração com o CO₂ supercrítico.

Os valores dos rendimentos de extração do óleo essencial produzido com CO₂ supercrítico variaram entre 2,1 e 4,4% considerando-se todos os ensaios realizados neste trabalho. Esses resultados são superiores à faixa de rendimentos de extração de óleo essencial de *príprioca* obtida

por Zoghbi et al. (2006) pelo método de hidrodestilação, cujos valores são entre 0,9 e 1,6%. No trabalho de Moura et al. (2009) o rendimento de extração de óleo essencial de *priprioca* com CO₂ supercrítico foi em torno de 4,5%, valor próximo ao maior rendimento obtido neste trabalho que utilizou os mesmos valores de temperatura e de pressão.

4.3 Comparação entre os rendimentos de extração com CO₂ supercrítico obtidos pelos materiais secados em dois secadores distintos

A seguir será analisada a influência do uso de diferentes secadores no rendimento de extração de óleo essencial produzido com CO₂ supercrítico. No primeiro Item serão comparados os pontos centrais e no segundo serão feitas comparações ponto a ponto para as mesmas condições de temperatura de secagem e de faixa de diâmetro de particulado produzido nos dois secadores.

4.3.1 Comparação através dos pontos centrais

A Tabela 4.10 mostra os valores de rendimentos de extração obtidos pelas triplicatas dos pontos centrais utilizando materiais secados em leito fluidizado (Y_A) e em estufa (Y_B).

Tabela 4.10. Comparação entre os rendimentos de extração obtidos através da matéria-prima secada pelos dois métodos de secagem utilizando os resultados do ponto central

Ensaio	Y _A	Y _B	Y _A -Y _B
1	2,5	3,3	0,8
2	2,4	3,0	0,6
3	2,4	2,6	0,2
Média	2,5	3,0	0,5
Desvio Padrão	0,0004	0,0033	0,0030
Graus de liberdade	2	2	2

Para verificar se há influência do tipo de secador utilizado no rendimento de extração de óleo essencial foi calculado o intervalo de confiança (IC) pela Equação (3.2).

$$IC = [-0,010681; 0,000118]$$

Através do intervalo de confiança foi possível verificar que, de acordo com o teste das hipóteses nulas, as médias dos resultados obtidos nos pontos centrais não são estatisticamente diferentes. Ou seja, os rendimentos obtidos através do uso de particulado secado a 50°C com faixa de diâmetro entre 0,425 e 0,575 mm foram estatisticamente iguais para os materiais secados em estufa com circulação forçada de ar e em leito fluidizado pulsado.

4.3.2 Comparação ponto a ponto

A Tabela 4.11 apresenta os dados utilizados para a comparação dos valores dos rendimentos de extração obtidos para todos os pontos experimentais utilizando materiais secados em leito fluidizado (Y_A) e em estufa (Y_B).

Tabela 4.11. Comparação ponto a ponto dos rendimentos de extração obtidos através da matéria-prima secada pelos dois métodos de secagem

Ensaio	Y_A	Y_B	$Y_A - Y_B$
1	4,1	3,8	-0,3
2	3,7	4,1	0,4
3	2,7	2,5	-0,2
4	2,1	2,3	0,2
5	2,5	3,3	0,8
6	2,4	3,0	0,6
7	2,4	2,6	0,2
Média	2,8	3,1	0,3
Desvio Padrão	0,0075	0,0068	-0,001
Graus de liberdade	6	6	6

O intervalo de confiança (IC) foi calculado pela Equação (3.2).

$$IC = [-0,010791; 0,005934]$$

Assim como foi observado para os pontos centrais, as médias dos resultados obtidos ponto a ponto não são estatisticamente diferentes com nível de confiança de 95%.

Com isso foi verificado que não há diferenças estatísticas entre os rendimentos de extração de óleo essencial de pripioca obtidos com o uso de secadores diferentes quando foram utilizados na extração materiais secados em um mesmo valor de temperatura e que apresentavam os mesmos valores de faixa de diâmetro de partícula.

4.4 Componentes do óleo

Os resultados das análises cromatográficas dos óleos essenciais serão discutidos ao longo deste Item. Primeiramente serão mostrados os principais componentes comuns a todos os óleos essenciais que foram obtidos. Tanto os cromatogramas quanto os espectros de massa dos componentes identificados estão apresentados nos Apêndices A e B, respectivamente.

As Tabelas com as áreas relativas (A_r) calculadas pela Equação 3.5 estão apresentadas no Apêndice C.

4.4.1 Identificação dos componentes

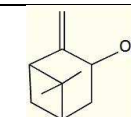
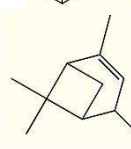
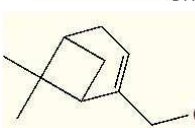
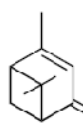
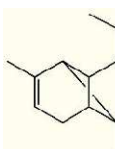
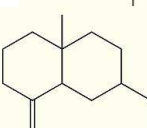
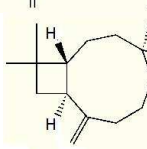
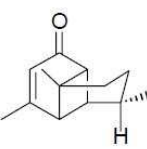
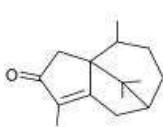
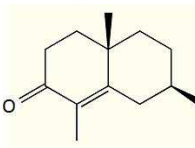
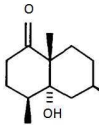
A Tabela 4.12 dispõe os componentes principais que foram identificados através do sistema CG/EM descrito no Item 3.7. A coluna referente aos picos está numerada de acordo com o cromatograma mostrado na Figura 4.9. O número CAS# é o número de registro do composto químico identificado e IR é o índice de retenção calculado através da Equação (2.7). Os componentes enumerados como 6, 8, 13, 15, 16, 17 e 18 não conseguiram ser identificados.

Através da Figura 4.9 é possível observar que os componentes representados pelos números 18 e 11, respectivamente, se apresentaram em maior abundância e foram identificados como corimbolona e mustakona.

A forte presença de mustakona também foi observada no trabalho de Zoghbi et al. (2006) que identificou esse componente como um dos principais sesquiterpenos presentes nos rizomas da espécie *Cyperus articulatus* L. O óxido de cariofileno, representado pelo pico 10, também foi um dos principais componentes identificados tanto neste trabalho quanto no de Zoghbi et al. (2006). Também foi observada a presença de um componente não identificado com o índice de

retenção bastante semelhante ao do óxido de cariofileno, o que não foi encontrado no trabalho de Zoghbi et al. (2006). Já no trabalho de Moura et al. (2009) não foi identificada a mustakona, porém pode ser observada a presença do componente corimbolona como um dos que apresentaram maior valor de área normalizada dentre as substâncias identificadas.

Tabela 4.12. Identificação dos componentes principais do óleo essencial de pripiroca

Pico	Componentes	CAS#	IR _{experimental}	IR _{literatura}	Fórmula estrutural
1	trans-pinocarveol	1674-08-4	1137	1138/1135	
2	trans-verbenol	1845-30-3	1144	1145/1144	
3	Mirtenol	515-00-4	1196	1195/1194	
4	Verbenona	18309-32-5	1208	1206/1204	
5	α -copaeno	3856-25-5	1372	1374/1374	
6	β -selineno	17066-67-0	1482	1489	
7	óxido de cariofileno ^a	1139-30-6	1577	1580/1582	
8	Mustakona	1209-91-2	1674	1676	
9	Ciperotundona	3466-15-7	1688	1694/1695	
10	α -ciperona ^a	473-08-5	1745	1755/1673	
11	corimbolona ^a	97094-19-4	1883	1785	

^a = componente mais provável

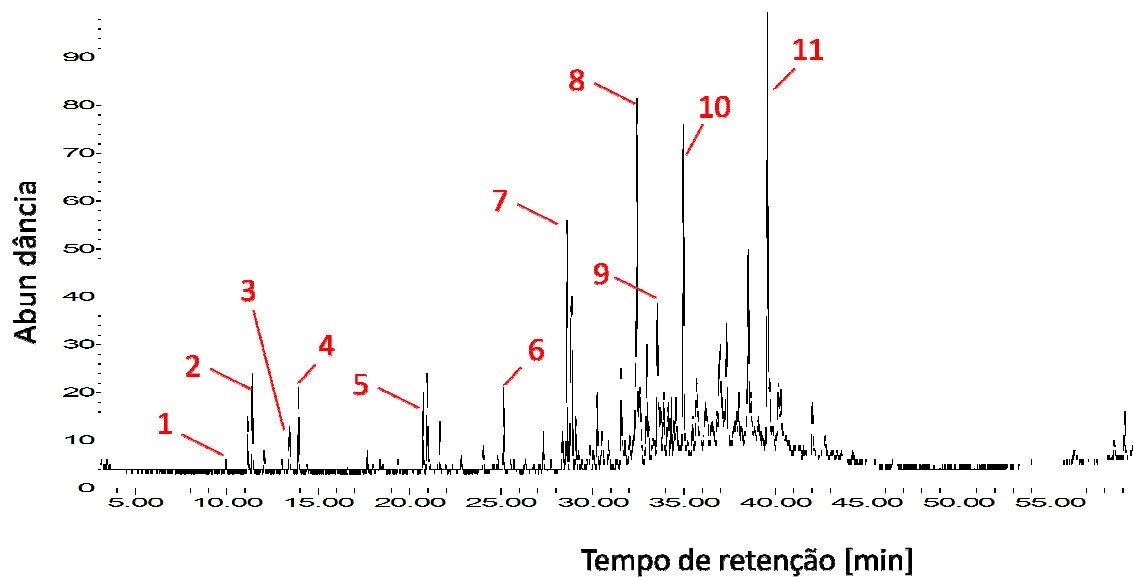


Figura 4.9. Cromatograma do óleo essencial obtido através do ensaio 3 da

Tabela 4.5 por CG/EM (Agilent Technologies, modelo HP6890, EUA), $T_{\text{injetor}} = 220^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{detector}} = 250^{\circ}\text{C}$, com programação de 60°C a 240°C ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Diferentemente do que ocorreu no trabalho de Zoghbi et al. (2006) (Tabela 2.1) que utilizou hidrodestilação como processo de extração, o óleo essencial extraído com CO_2 supercrítico apresentou componentes com alto índice de retenção, o que significa que foram extraídas moléculas com maior massa molecular. A identificação de corimbolona no presente trabalho e no de Moura et al. (2009) pode ser explicada pelo uso do CO_2 supercrítico nas mesmas condições de temperatura e pressão para a extração do óleo essencial de pripiroca.

4.5 Influência do tratamento da matéria-prima na composição do óleo essencial

A influência do tratamento da matéria-prima na composição do óleo essencial foi estudada através da comparação entre as áreas relativas calculadas pela Equação 3.5. Com os valores das áreas relativas foram construídos gráficos que mostram as variações dos dois componentes majoritários identificados (corimbolona e mustakona) e também as variações dos grupos de monoterpenos e de sesquiterpenos presentes nas amostras. A contabilização das áreas dos monoterpenos foi feita através da soma das áreas dos componentes que foram extraídos até o tempo de retenção de 15 minutos, aproximadamente, pois neste instante foi identificado o último

monoterpeno, a verbenona. O primeiro sesquiterpeno identificado, o α -copaeno, foi tido como ponto inicial para a soma das áreas dos sesquiterpenos.

4.5.1 Matéria-prima úmida e submetida à secagem natural

A Figura 4.10 mostra as áreas relativas dos componentes estudados presentes em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de matéria-prima que não foi submetida à secagem em secadores.

Pode ser verificado que tanto os dois componentes majoritários quanto os grupos dos monoterpenos e dos sesquiterpenos sofreram redução de suas áreas relativas quando a matéria-prima foi exposta à secagem natural.

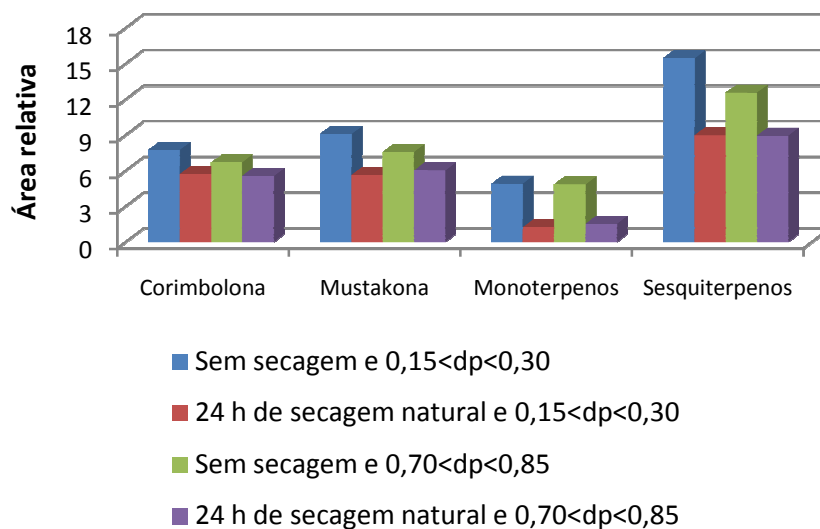


Figura 4.10. Áreas relativas dos componentes presentes em óleo essencial produzido por extração com CO₂ supercrítico através do uso de matérias-primas submetidas a diferentes pré-tratamentos

Quando é feita a comparação entre os componentes do óleo essencial que foi extraído da matéria-prima sem secar em relação à matéria-prima que foi submetida à 24h de secagem natural, pode ser notado que a área relativa do grupo dos monoterpenos sofreu maiores variações em relação aos demais componentes mostrados na Figura 4.10. Neste grupo a área relativa variou de

4,93 para 1,25 para as partículas menores, ou seja, houve uma redução de 75% de seu valor. Para o caso das partículas com maiores faixas de diâmetro, houve uma redução de 68% da área relativa. Como os monoterpenos são moléculas mais leves, a exposição do material particulado ao ar ambiente pode ter ocasionado volatilização desses componentes. Já a redução do diâmetro da partícula, promove um aumento da área superficial e, assim, ocorre uma maior exposição do material ao ar atmosférico que retira não somente a umidade, mas também frações mais leves do óleo essencial. Entretanto, não foram observadas grandes oscilações das áreas relativas quando foi variada a faixa de diâmetro de partícula para as mesmas condições de preparo da matéria-prima em relação à secagem.

Diferentemente do que ocorreu com o grupo dos monoterpenos, a obtenção dos sesquiterpenos foi favorecida quando o óleo essencial foi extraído do particulado que apresentava menor faixa de diâmetro de partícula e que não havia sido submetido à secagem natural. Como as moléculas dos sesquiterpenos são mais pesadas do que as dos monoterpenos, a redução do diâmetro da partícula pode ter facilitado a retirada dos componentes presentes no particulado quando foram submetidos à extração com CO₂ supercrítico devido ao aumento da área superficial que permitiu um maior contato entre o fluido de extração e também devido à redução do caminho que os componentes precisavam percorrer para alcançar partes mais internas da partícula.

Por outro lado, a obtenção das moléculas estudadas nos óleos essenciais produzidos a partir de materiais que foram submetidos à secagem natural não foi favorecida pela redução das faixas de diâmetro das partículas.

4.5.2 Matéria-prima pré-tratada em secadores

A seguir será discutida a influência das variáveis temperatura e diâmetro da partícula na composição do óleo essencial que foi extraído de particulado secado em secadores do tipo leito fluidizado pulsado e em estufa com circulação de ar forçada. Para isso serão avaliadas as áreas relativas dos componentes principais corimbolona e mustakona, assim como os grupos dos monoterpenos e dos sesquiterpenos. As áreas relativas representam a razão entre as áreas dos componentes obtidos por extração com CO₂ supercrítico e pelo tradicional método *enfleurage* e foram calculadas pela Equação (3.5).

4.5.2.1 Corimbolona

A Figura 4.11 apresenta as áreas relativas do componente corimbolona que foi identificado em óleo essencial extraído de material secado em leito fluidizado pulsado. Pode ser verificado que a presença do componente corimbolona foi favorecida pelo uso de particulado de menor faixa de diâmetro durante a extração. As áreas relativas desse componente obtidas pelo uso de materiais de menores faixas de diâmetro mostram uma tendência de acréscimo na situação em que foi adotada a temperatura de secagem de 60°C no pré-tratamento da matéria-prima.

Por outro lado, na situação em que foi extraído óleo essencial de particulado com maior faixa de diâmetro, foi constatado que o uso de maior temperatura de secagem permitiu observar uma tendência de acréscimo do valor da área relativa.

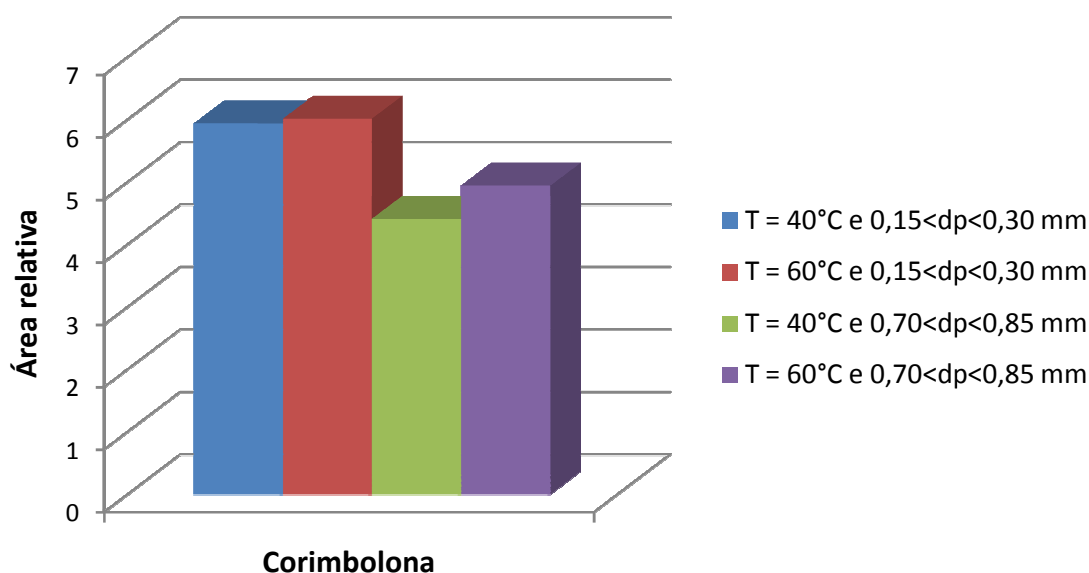


Figura 4.11. Áreas relativas do componente corimbolona presente em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de particulado de pripioca secado em leito fluidizado pulsado

Na Figura 4.12 estão representadas as áreas relativas do componente corimbolona obtidas do óleo essencial que foi extraído de matéria-prima secada em estufa com circulação forçada de ar. Assim como foi observado para o óleo essencial produzido a partir de matéria-prima pré-

tratada em leito fluidizado pulsado, o uso de matéria-prima de menor faixa de diâmetro de partícula permitiu obter maior abundância de corimbolona em relação aos demais tratamentos. Também foi observado que a secagem do particulado a 60°C proporcionou maior abundância de corimbolona e essa tendência é ainda mais acentuada quando a matéria-prima é secada em estufa.

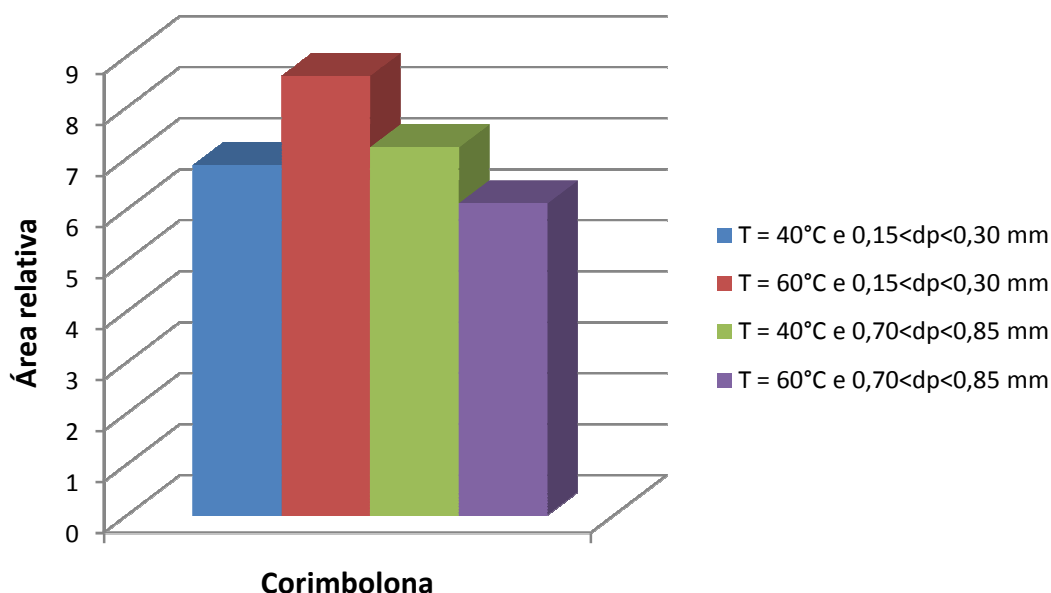


Figura 4.12. Áreas relativas do componente corimbolona presente em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em estufa com circulação forçada de ar

O uso de particulado de menor faixa de diâmetro aumenta a área superficial do material empregado durante a extração, o que facilita o acesso do fluido supercrítico aos componentes presentes na matriz sólida. Como a corimbolona é um componente de alta massa molecular em relação aos monoterpenos, por exemplo, o emprego do maior nível de temperatura de secagem (60°C) não comprometeu sua obtenção e, inclusive, mostrou intensificar sua presença, principalmente quando empregado material com maior faixa de diâmetro de partícula.

4.5.2.2 Mustakona

A Figura 4.13 mostra as áreas relativas da mustakona que foram contabilizadas em óleo essencial de priprioca obtido por material pré-tratado em leito fluidizado pulsado. Foi verificado que houve um favorecimento do componente ao efetuar a extração de particulado secado a 40°C e com menor faixa de diâmetro de partícula.

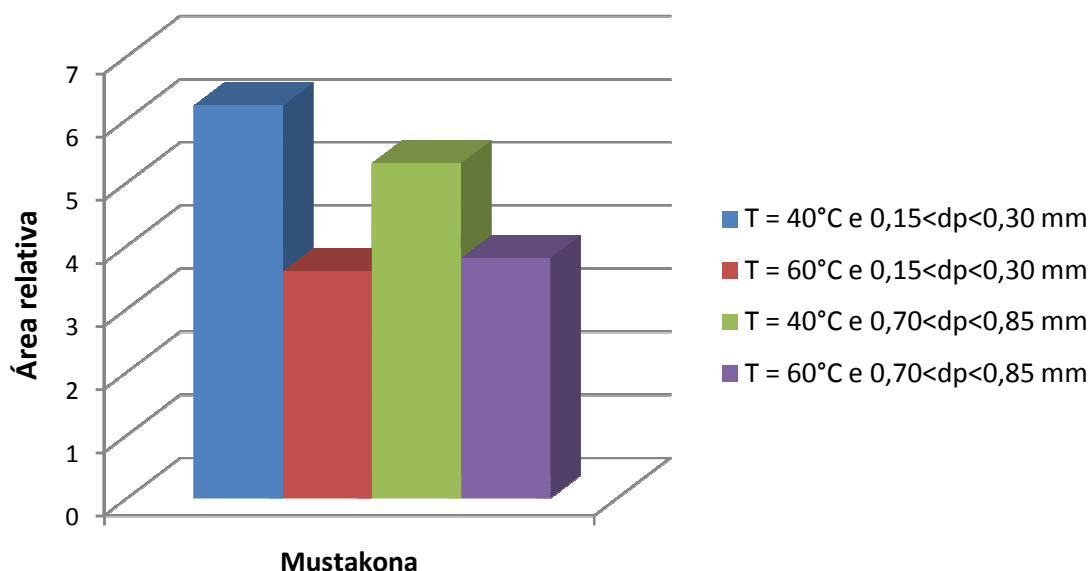


Figura 4.13. Áreas relativas do componente corimbolona presente em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de particulado de priprioca secado em leito fluidizado pulsado

Assim como foi observado na Figura 4.13, a Figura 4.14 mostra que a maior área relativa da mustakona foi contabilizada a partir da extração de partículas de menores faixas de diâmetro. Entretanto, o maior valor de área relativa foi observado na situação em que foi utilizado material secado a 60°C.

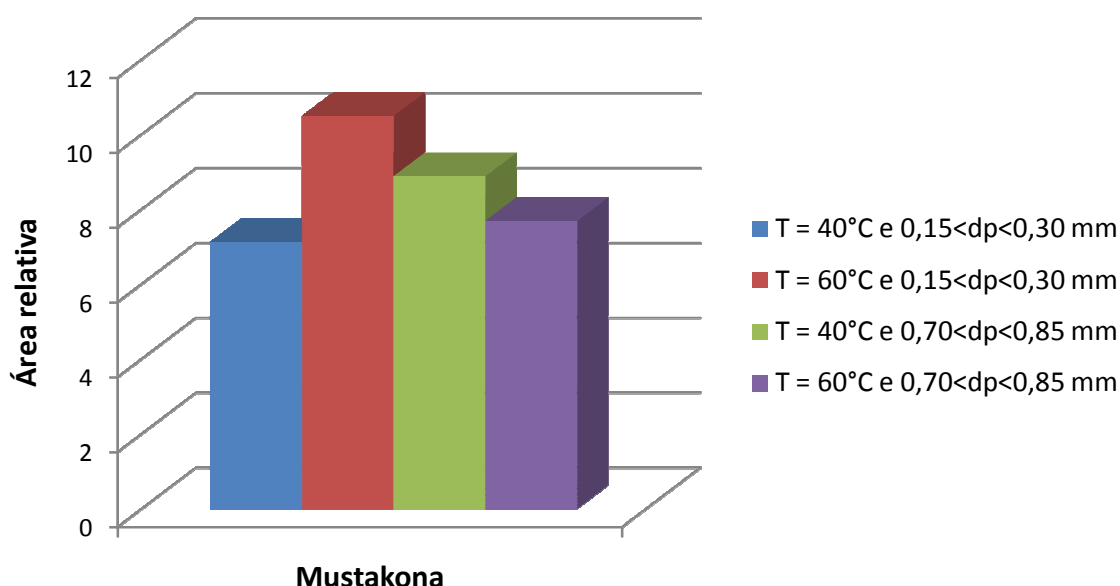


Figura 4.14. Áreas relativas do componente mustakona presente em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de particulado de pripioca secado em estufa com circulação forçada de ar

Diferentemente do que ocorreu na obtenção do componente corimbolona e também na obtenção da mustakona com o uso de matéria-prima secada em estufa com circulação forçada de ar, o uso de maiores níveis de temperatura pode ter ocasionado a volatilização da mustakona durante a secagem em leito fluidizado pulsado. O secador do tipo leito fluidizado garante maior convecção do que a estufa, o que justifica a perda de componentes que podem estar presentes em maior quantidade na superfície do particulado, que pode ser o caso da mustakona.

4.5.2.3 Monoterpenos

A Figura 4.15 representa as áreas relativas dos grupos de monoterpenos extraídos de particulado secado em leito fluidizado pulsado. Foi verificado que a presença de monoterpenos no óleo essencial de pripioca foi intensificada com o uso de particulado secado a 60°C e que apresentava maior faixa diâmetro de partícula na extração com CO₂ supercrítico.

Entretanto, quando foi utilizado particulado secado a 40°C, notou-se que a adoção de menor faixa de diâmetro de partícula favoreceu a presença dos monoterpenos no óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico.

Essas tendências antagônicas sugerem que o uso de partículas maiores pode ser um fator de proteção aos componentes mais leves e voláteis, como no caso dos monoterpenos, que podem ser perdidos com maior facilidade em partículas menores durante a secagem a maiores temperaturas em leito fluidizado pulsado. Por outro lado, na situação em que o material foi secado a 40°C, foi observado que o efeito de redução do diâmetro de partícula favoreceu a presença de monoterpenos. Mesmo assim, a predominância desse grupo foi maior no óleo essencial obtido de particulado secado a 60°C e, conseqüentemente, com menor teor de umidade. Isso evidencia que a umidade presente na matriz sólida pode ter comprometido a retirada dos monoterpenos presente no particulado. Segundo Pourmortazavi e Hajimirsadeghi (2007), a água é somente 0,3% solúvel em CO₂ supercrítico e, quando presente em maiores concentrações, pode comprometer a retirada de componentes mais polares, os quais terão mais afinidade pela água do que pelo fluido de extração. Como os monoterpenos são moléculas com caráter menos apolar do que os sesquiterpenos, por exemplo, esse fenômeno pode explicar a tendência observada neste trabalho.

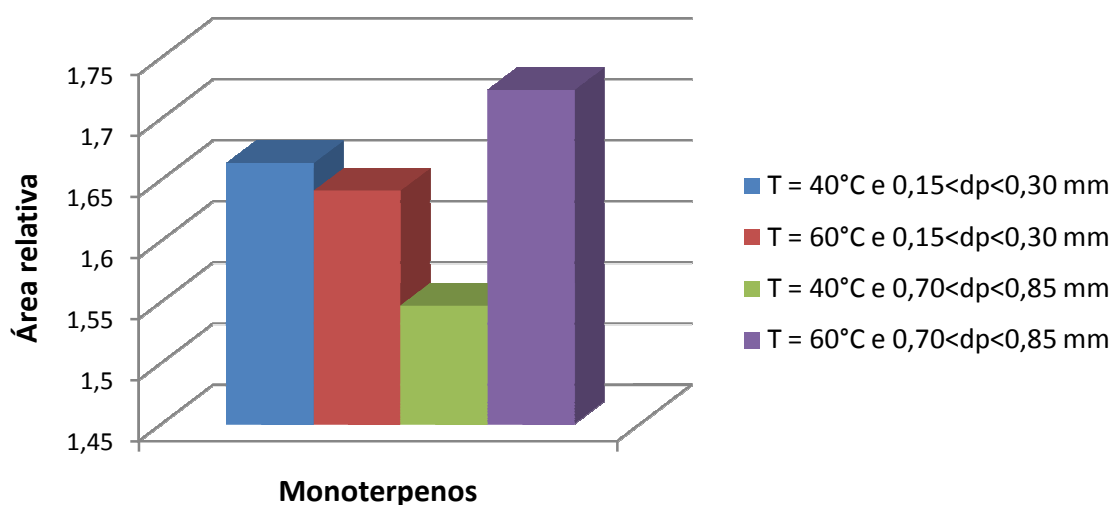


Figura 4.15. Áreas relativas do grupo dos monoterpenos obtidos pela extração de óleo essencial com CO₂ supercrítico de particulado secado em leito fluidizado pulsado

Na Figura 4.16 estão representadas as áreas relativas dos grupos dos monoterpenos extraídos de particulado secado em estufa com circulação forçada de ar. Assim como foi observado na Figura 4.15, a extração de óleo essencial de particulado com maior faixa de diâmetro permitiu obter maiores áreas relativas de monoterpenos.

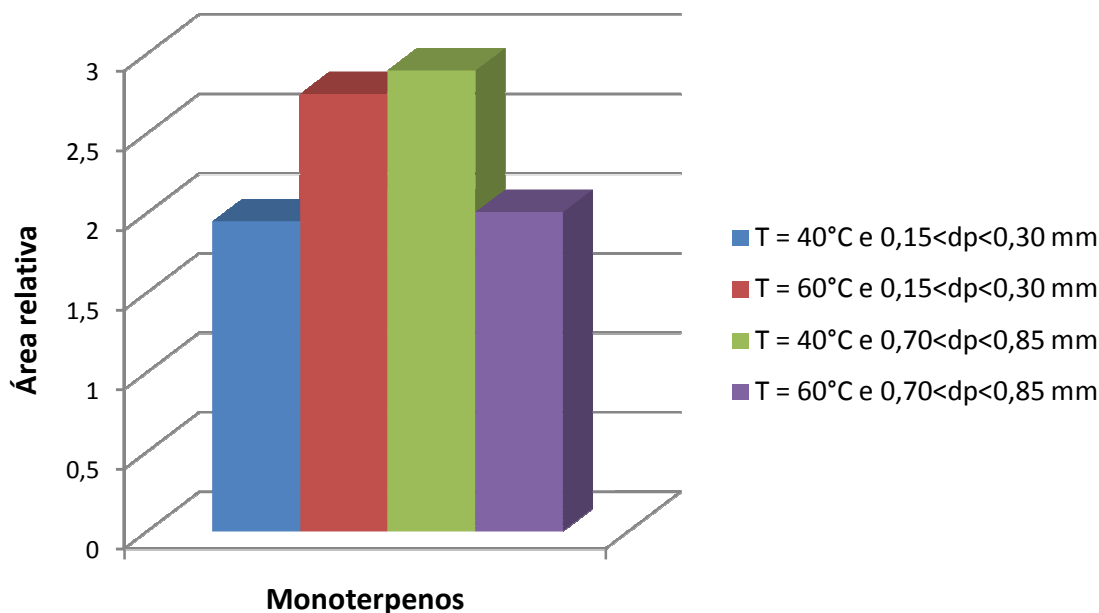


Figura 4.16. Áreas relativas do grupo dos monoterpenos presente em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de particulado de *priprioca* secado em estufa com circulação forçada de ar

4.5.2.4 Sesquiterpenos

A Figura 4.17 mostra as áreas relativas do grupo dos sesquiterpenos para diferentes temperaturas de secagem e faixas de diâmetro de partícula. A condição que proporcionou maior abundância de sesquiterpenos foi o uso de material secado a 40°C em que apresentava menor faixa de diâmetro de partícula. Os sesquiterpenos são moléculas mais pesadas e, por isso mais apolares do que os monoterpenos, por exemplo. Por isso, a extração de óleo essencial de matéria-prima secada de 40°C, que por isso apresentava maior umidade, favoreceu a retirada dos

componentes mais apolares. Nessa situação foi observado o fenômeno contrário ao do grupo dos monoterpenos.

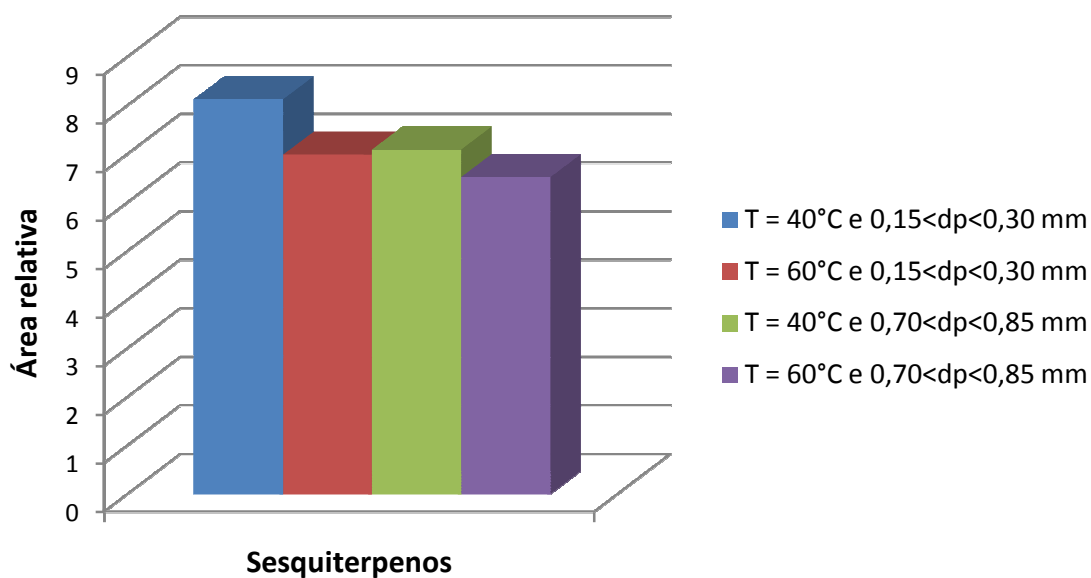


Figura 4.17. Áreas relativas do grupo dos sesquiterpenos obtidos pela extração com CO₂ supercrítico de óleo essencial que de particulado secado em leito fluidizado pulsado

Da mesma forma como foi observado na Figura 4.17, o uso de partículas com maior faixa de diâmetro permitiu obter a maior área relativa obtida para o grupo dos sesquiterpenos

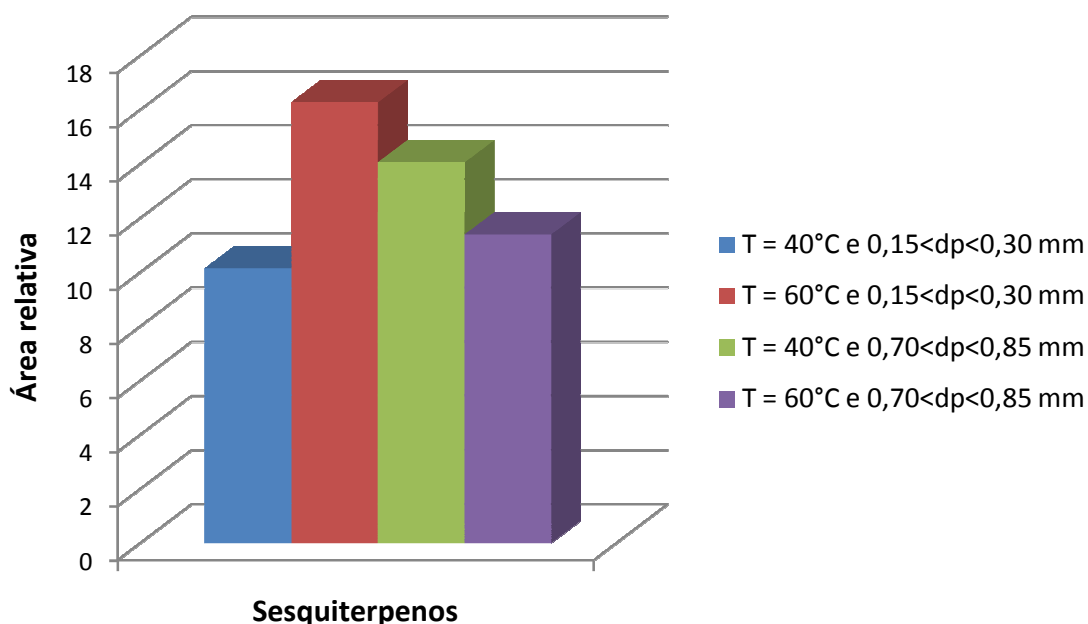


Figura 4.18. Áreas relativas do grupo dos sesquiterpenos presente em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico de particulado de priprica secado em estufa com circulação forçada de ar

4.5.3 Influência do secador

A Figura 4.19 representa as áreas relativas obtidas dos componentes estudados para as melhores condições de pré-tratamento da matéria-prima. A análise das informações possibilita observar que, com exceção do grupo dos monoterpenos, os maiores valores de áreas relativas foram obtidos quando a matéria-prima foi secada em estufa com circulação forçada de ar. A presença dos componentes corimbolona, mustakona e do grupo dos sesquiterpenos foi favorecida quando foi utilizado na extração material secado a 60°C em estufa com circulação forçada de ar e que apresentava faixa de diâmetro entre 0,15 e 0,30 mm.

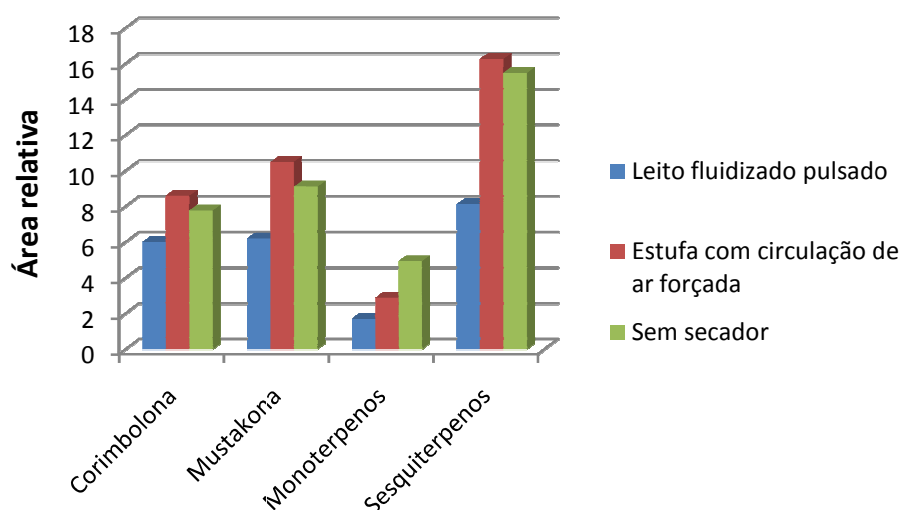


Figura 4.19. Maiores áreas relativas obtidas para as moléculas estudadas.

Entretanto, se o objetivo for obter óleo essencial com maior abundância de monoterpenos é conveniente utilizar a matéria-prima obtida logo após a moagem, ou seja, que não foi submetida à secagem natural e que também não foi tratada em secadores. Além disso, o uso de menores faixas de diâmetro de partícula intensifica a presença desse componente.

Esses resultados são promissores, pois a condição que permitiu obter óleo essencial de *priprioca* mais rico em componentes de maior massa molecular, tais como a corimbolona, a mustakona e o grupo dos monoterpenos, foi a que gerou maior valor de rendimento de extração de material secado em estufa, que foi 4,1%. O mesmo valor de rendimento de extração foi obtido pelo uso do material que garantiu maior abundância de monoterpenos.

4.5.4 Influência do processo de extração

A Figura 4.20 apresenta os cromatogramas dos óleos essenciais produzidos por *enfleurage* e através da extração com CO₂ supercrítico.

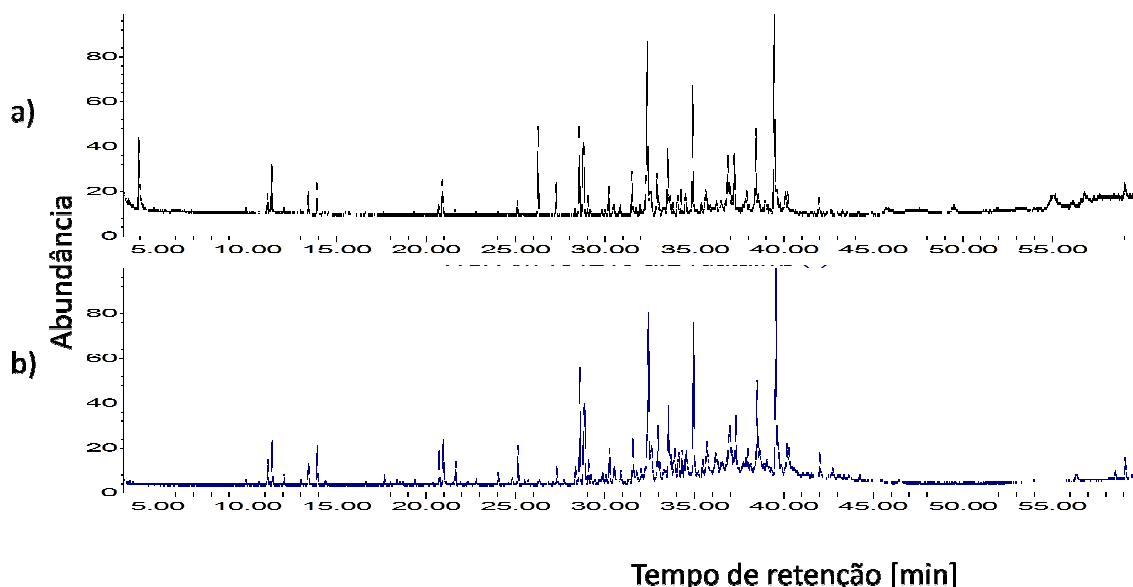


Figura 4.20. Comparação entre os componentes mais leves dos cromatogramas de óleo essencial de pripioca; a) produzido por *enfleurage*; b) produzido por extração com CO₂ supercrítico

Na Figura 4.20 pode ser observado que no tempo de retenção entre 5 e 10 minutos apareceram mais picos no óleo essencial que foi obtido pelo método *enfleurage*. Neste intervalo de tempo de retenção são retirados os componentes mais leves, os monoterpenos. Isso sinaliza que o método *enfleurage* consegue retirar componentes mais leves do particulado, sendo que muitos desses picos não foram observados no cromatograma do óleo essencial que foi obtido por extração com CO₂ supercrítico. Por outro lado, a extração com CO₂ supercrítico favorece a retirada de componentes mais pesados.

As diferenças nas composições dos óleos essenciais que foram obtidos através dos diferentes métodos de extração podem ser explicadas através das propriedades dos fluidos de extração. As condições de temperatura e de pressão do CO₂ supercrítico ocasionaram modificações em suas propriedades, tais como a difusividade de massa, a densidade e a viscosidade, o que favoreceu a retirada dos componentes mais pesados. Por outro lado, as condições de temperatura e de pressão utilizadas para o CO₂ supercrítico pode ter reduzido a obtenção de componentes mais sensíveis, tais como os monoterpenos, os quais podem ter sido degradados nas condições operacionais adotadas.

O uso de diferentes processos de extração e as condições de tratamento da matéria-prima adotadas influenciam a composição do óleo essencial de *priprioca*. Foi observado neste trabalho que a obtenção de componentes mais leves é prejudicada quando são utilizadas condições mais drásticas, ou seja, esses componentes podem ter sido degradados com o uso de 300 bar de pressão de extração com o CO₂ supercrítico e volatilizados através da secagem. Caso o objetivo seja obter componentes mais leves é mais conveniente utilizar o material fresco e processos de extração mais tradicionais, tais como o *enfleurage*. Por outro lado, o uso do CO₂ supercrítico como fluido de extração favoreceu a retirada de componentes mais pesados do particulado, mostrando-se um processo mais adequado para obter componentes de maiores massas moleculares.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A partir de informações da literatura foi constatado que as características da matéria-prima, tais como a umidade e o diâmetro da partícula podem comprometer o rendimento de extração de óleo essencial com fluido supercrítico. Dessa forma esse trabalho adotou distintos processos de secagem de matéria-prima e empregou diferentes faixas de diâmetro de partícula no processo de extração com CO₂ supercrítico e verificou que:

- A extração de óleo essencial de particulado que apresentava faixa de diâmetro entre 0,15 e 0,30 mm permitiu aumentos de rendimentos superiores a 17% em relação ao uso de particulados de maiores dimensões que foram submetidos às mesmas condições de secagem;
- O fator temperatura de secagem tem efeito estatisticamente significativo sobre rendimento de extração somente quando foi empregado o secador do tipo leito fluidizado pulsado. Foi observado que o uso de maiores níveis de temperatura de secagem em leito fluidizado pulsado causa um decréscimo do rendimento de extração de óleo essencial;
- Os níveis de umidade dos materiais utilizados no processo de extração com CO₂ supercrítico foram adequados para não comprometer o processo de extração dos voláteis, mesmo quando empregados na extração materiais que não foram pré-tratado em secadores. Isso é um resultado positivo, uma vez que as operações de secagem são caracterizadas pelo alto consumo energético;
- O maior valor de rendimento obtido no presente trabalho foi de 4,4% para o material de faixa de diâmetro entre 0,15 e 0,30 mm e que foi submetido à 24h de secagem natural. Esse valor é próximo ao valor do trabalho de Moura et al. (2009), que utilizou CO₂ supercrítico nas mesmas condições de temperatura e pressão e obteve 4,5% de rendimento. Em relação a outros processos de extração, o uso de CO₂ supercrítico potencializou os valores de rendimentos, uma vez que Zoghbi et al. (2006) empregou o processo de hidrodestilação e obteve rendimentos entre 0,9 e 1,6%;

- O uso de diferentes secadores no preparo da matéria-prima não ocasionou diferenças estatisticamente significativas nos rendimentos de extração com CO₂ supercrítico;
- Os sesquiterpenos mustakona e corimbolona foram os componentes observados em maior abundância no óleo essencial de priprioca obtido tanto pela extração com CO₂ supercrítico quanto pelo método *enfleurage*. Esses resultados mostraram ser coerentes com trabalhos da literatura, uma vez que Zoghbi et al. (2006) observaram a mustakona como um dos principais sesquiterpenos em óleo essencial de priprioca obtido por hidrodestilação e Moura et al. (2009) verificaram a presença de corimbolona em óleo essencial extraído com CO₂ supercrítico;
- A extração com CO₂ supercrítico permitiu obter componentes de maior massa molecular em relação a processos mais tradicionais, tais como hidrodestilação e *enfleurage*;
- A obtenção de monoterpenos é favorecida pelo uso de material que não foi submetido a nenhum processo de secagem e que apresentava menor faixa de diâmetro de partícula. Quando foi empregada a secagem natural, foi observado que o uso de particulado de maior diâmetro de partícula favoreceu a presença de monoterpenos no óleo essencial, uma vez que esses componentes são bastante voláteis e podem ser perdidos em materiais que permitem maior contato com o ar atmosférico;
- O secador do tipo leito fluidizado pulsado deve ser empregado com cautela, pois quando usado a 60°C ocasionou a redução da área relativa da mustakona, porém mostrou uma tendência de aumento da área relativa da corimbolona;
- A presença de moléculas mais pesadas (corimbolona, mustakona e o grupo dos sesquiterpenos) foi favorecida pelo uso de partículas de menores diâmetros e pela secagem em estufa a 60°C.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Para a continuidade da pesquisa podem ser feitas as seguintes avaliações:

- Adotar maiores níveis de temperatura de secagem em estufa com circulação forçada de ar e verificar se ocorrerá efeito da temperatura sobre o rendimento;
- Quantificar os componentes principais através de padrões;

- Estudar métodos de estocagem da matéria-prima, tais como uso de diferentes embalagens, temperatura de estocagem e umidade relativa de forma a assegurar uma maior durabilidade do material;
- Investigar características físicas tais como densidade, viscosidade, cor e também características sensoriais do óleo essencial produzido para, assim, ser desenvolvida uma padronização do produto;
- Estudar aplicações do óleo essencial produzido no desenvolvimento de produtos, uma vez que o óleo essencial de *prurioca* tem propriedades que lhe confere potencial de utilização em formulação de fármacos, de bebidas tais como chás e também de produtos na área de cosméticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. London: Allured Pub. Corp., 2007. 804 p.
- ARCE, A. et al. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethylsulfate ionic liquid: effect of the temperature. **Chemical Engineering Journal**. v. 133, n. 1, p. 213-218. 2007.
- BAKKALI, F. et al. Biological effects of essential oils: a review. **Food and Chemical Toxicology**. v. 46, n. 2, p. 446-475. 2008.
- BANDONI, A. L. **Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica: su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores**. 2. ed. Buenos Aires: CYTED, 2003. 417p.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 588-594. 2009.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluid and the application to separation processes**. New York: Springer, 1994. 387p.
- BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMINO, I. S. **Como fazer experimentos**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480p.
- BUM, E. N. et al. Anticonvulsant properties of the methanolic extract of *Cyperus articulatus* (Cyperaceae). **Journal of Ethnopharmacology**. v. 76, n. 2, p. 145-150. 2001.
- BUM, E. N. et al. Ions and amino acid analysis of *Cyperus articulatus* L. (Cyperaceae) extracts and the effects of the latter on oocytes expressing some receptors. **Journal of Ethnopharmacology**. v. 95, n. 2-3, p. 303-309. 2004.
- CECCHI, H. C. Cromatografia. In: **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. p. 122-133.
- CHUA, K. J.; MUJUNDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts: an overview. **Bioresource Technology**. v. 90, n. 3, p. 285-295. 2003.
- CLIFFORD, T. **Fundamentals of supercritical fluid**. New York: Oxford University Press, 1998. 210p.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 453p.
- CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J. da; DONATE, P. M. Destilação a vapor. In: **Fundamentos de química experimental**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2004. p. 159-173.

- CUSSLER, E. L. **Diffusion mass transfer in fluid systems**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1997. 580p.
- DONELIAN, A. et al. Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 48, n. 1, p. 15-20. 2008.
- ELENKOV, V. R.; DJURKOV, T. G. A fluidized bed with a pulsed agitation of fluidization. In: 1st SOUTH EAST EUROPEAN SYMPOSIUM – FLUIDIZED BED IN ENERGY PRODUCTION, CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING AND ECOLOGY. 2001.
- FERRAZ, J. B. S et al. Perfumes da floresta amazônica: em busca de uma alternativa sustentável. **Ciência e Cultura**. v. 61, n. 3, p. 40-43. 2009
- FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670p.
- GORDON-GRAY, K. D.; WARD, C. J.; EDWARDS, T. J. Studies in Cyperaceae in southern Africa 39: *Cyperus articulatus* L. and *Cyperus corymbosus* Rottb. **South African Journal of Botany**. v. 72, n. 1, p. 147-149. 2006.
- GUENTHER, E. **The essential oils**. Lancaster: Lancaster Press Inc. 1948. 427p. History – origin in plants production – analysis. (v. 1)
- GUTIÉRREZ, L. F.; RATTI, C.; BELKACEMI, K. Effects of drying on the extraction yields and quality of oils from Quebec sea buckthorn (*Hippopäë rhamnoids* L.) seeds and pulp. **Food Chemistry**. v. 106, n. 3, p. 896-904. 2008.
- KEEY, R. B. **Drying of loose and particulate materials**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992. 504p.
- KHOPKAR, S. M. **Concepts in analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 368p.
- KIECKBUSCH, T. G.; SILVA, M. A. da. Transição vítrea *versus* atividade de água como critério de conservação de alimentos. In: HASHIMOTO, J. M. et al. (Org.). **Curso sobre cinética de reações em alimentos**, 2009, Campinas, 2009. p. 60-79.
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1969. 534p.
- LABUZA, T. P.; TANNENBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. **Food Technology**. v. 24, n. 5, p. 35-42, 1970.
- LEAL, P. F. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e por arraste a vapor**. 2008.

275f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LIMA, H. R. P.; KAPLAN, M. A. C.; CRUZ, A. V. M. Influência dos fatores dos fatores abióticos na produção e variabilidade de terpenóides em plantas. **Floresta e Ambiente**. v. 10, n. 2, p. 71-77. 2003.

MAIA, J. G. S.; ZOGHBI, M. G. B. Óleos essenciais da Amazônia: inventário da flora aromática. In: FARIA, L. J. G.; COSTA, C. M. L. (Coord). **Tópicos Especiais em Tecnologia de Produtos Naturais**. Belém: UFPA, 1998. p.127-146. (Poema).

MARRIOT, P. J.; SHELLIE, R.; CORNWELL, C. Gas chromatographic for the analysis of essential oils. **Journal of Chromatography A**. v. 936, n. 1-2, p. 1-22. 2001.

MATTOSO, E. **Estudo de fragrâncias amadeiradas na Amazônia**. 2005. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MISAGHI, A.; BASTI, A. A. Effects of *Zataria multiflora* Boiss. Essential oil and nisin on *Bacillus subtilis cereus* ATCC 11778. **Food Control**. v. 18, n. 9, p. 1043-1049. set. 2007.

MOURA, L. S. et al. Modelagem matemática do processo de extração supercrítica para o sistema óleo de priprioca (*Cyperus articulatus* L.) + CO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XVI, 2006. Santos.

MOURA, L. S. et al. Phase equilibrium measurements for CO₂ + priprioca extract at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 48, n. 2, p. 126-130. 2009.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. Boca Raton: CRC Press, 2000. 339p.

NAGY, B.; SIMÁNDI, B. Effects of particle size distribution, moisture content, and initial oil content on the supercritical fluid extraction of paprika. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 46, n. 3, p. 293-298. 2008.

OLIVEIRA, S. F. F. et al. Preliminary study of drying conditions on the yield of priprioca (*Cyperus articulatus* L.) essential oil extraction. In: 17° INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 2010. Magdeburg.

POTIGUARA, R. C. V.; ZOGHBI, M. G. B. **Priprioca: um recurso aromático do Pará**. Belém: EDUEPA, 2008. 204p.

POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**. v.1163, n. 1, p. 2-24. 2007.

- REID, D. S.; FENNEMA, O. R.. Água e gelo. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 25-74.
- SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S. Extração dos alcalóides: cafeína e trigonelina dos grãos de café com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n. 4, p. 371-376. 1997.
- SALDAÑA, M. D. A. **Extração de alcalóides de produtos naturais com fluidos supercríticos**. 2002. 268f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- SEFIDKON, F.; ABBASI, K.; KHANIKI, G. B. Influence of drying and extraction methods on yield and chemical composition of essential oil of *Satureja hortensis*. **Food Chemistry**. v. 99, n. 1, p. 19-23. 2006.
- SILVA, F. da. **Avaliação do teor e da composição química do óleo essencial de plantas medicinais submetidas a processos de secagem e armazenamento**. 2005. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas: ferramentas para determinação de estruturas. In: **Química orgânica 1**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001. p. 312-358.
- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Lipídios. In: **Química orgânica 2**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. p. 366-390.
- SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, A. Fragrances, flavors and food additives. In: **Chemical Process Industries**. New York: McGraw-Hill, 1977. p. 443-463.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. 448p.
- TAYLOR, L. T. **Supercritical fluid extraction**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 181p.
- UGRI, M. C. B. A. **Caracterização física e secagem do ácido 2-hidroxibenzóico em leite fluidizado agitado mecanicamente e em leite fluidizado pulsado rotativo**. 2003. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- ZOGHBI, M. G. B. et al. Yield and chemical composition of essential oil of stems and rhizomes of *Cyperus articulatus* L. cultivated in the state of Pará, Brazil. **Journal of Essential Oil Research**. v. 18, p. 10-12. 2006

APÊNDICES

APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS

A.1 Óleo essencial extraído por enfleurage

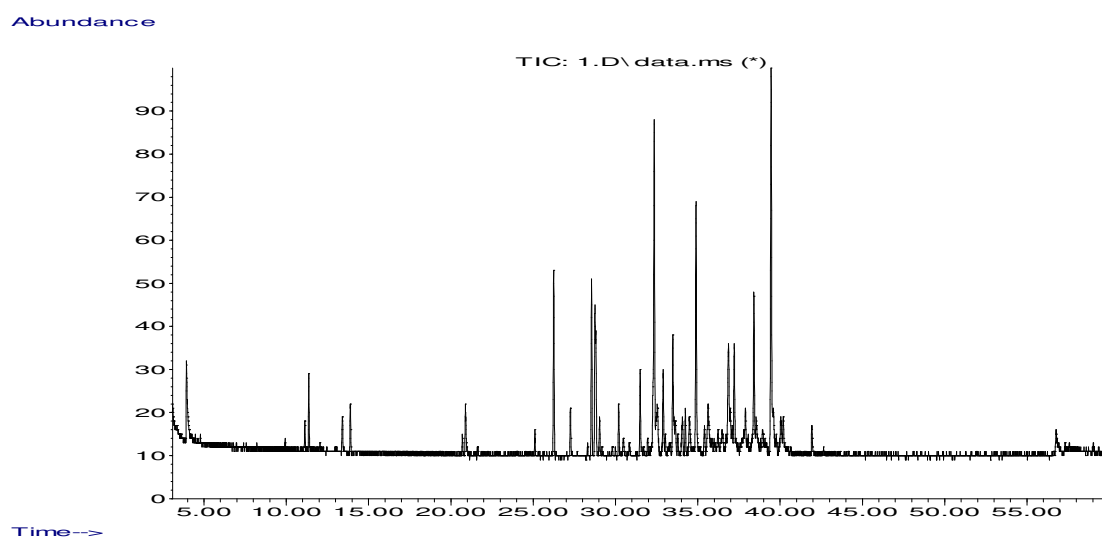


Figura A.1. Cromatograma referente ao ensaio 1 do óleo essencial obtido por *enfleurage*

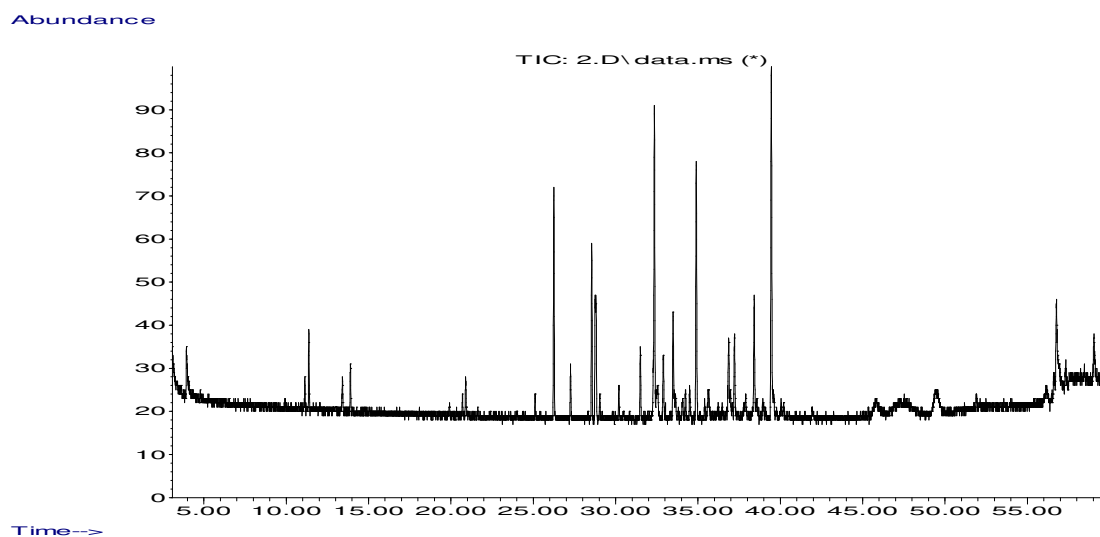


Figura A.2. Cromatograma referente ao ensaio 2 do óleo essencial obtido por *enfleurage*

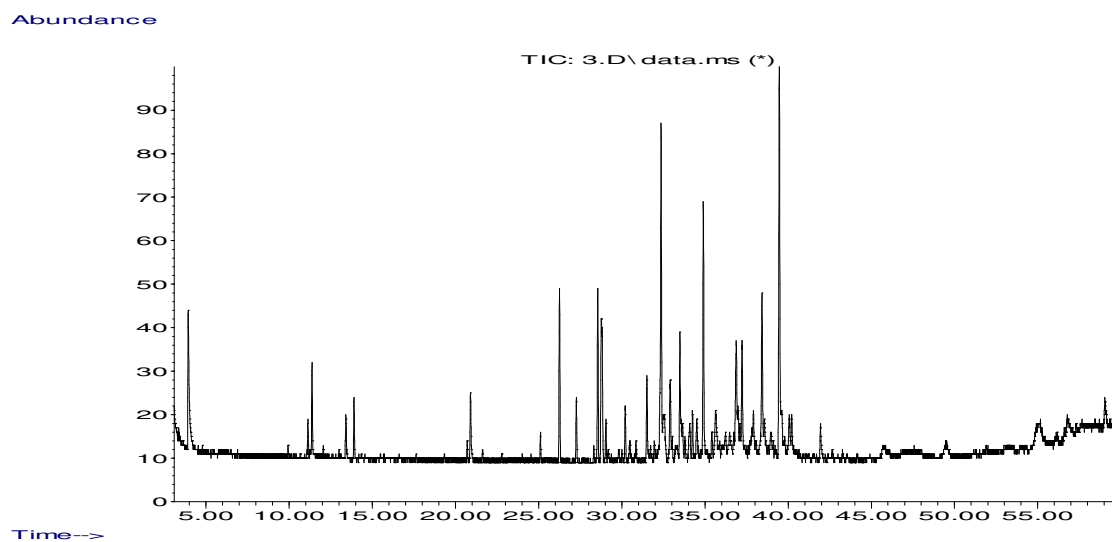


Figura A.3. Cromatograma referente ao ensaio 3 do óleo essencial obtido por *enfleurage*

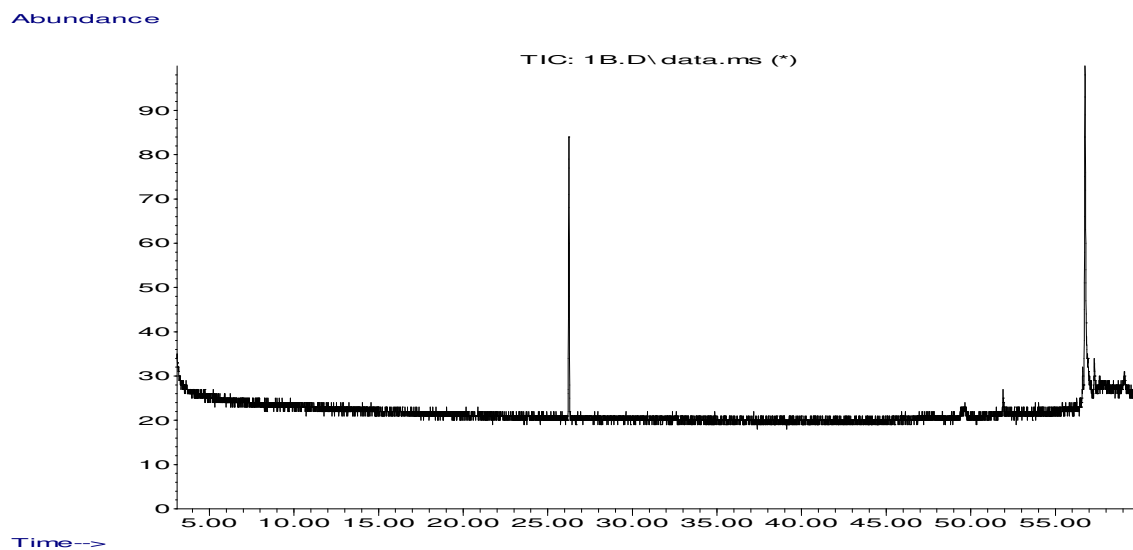


Figura A.4. Cromatograma referente ao ensaio 1 da gordura vegetal utilizada na extração por *enfleurage*

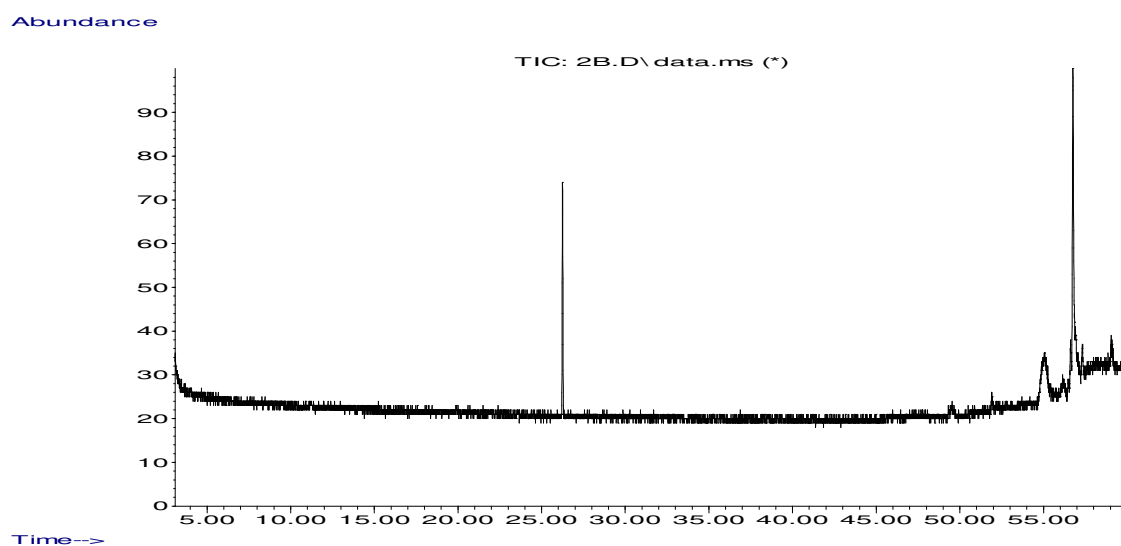


Figura A.5. Cromatograma referente ao ensaio 2 da gordura vegetal utilizada na extração por *enfleurage*

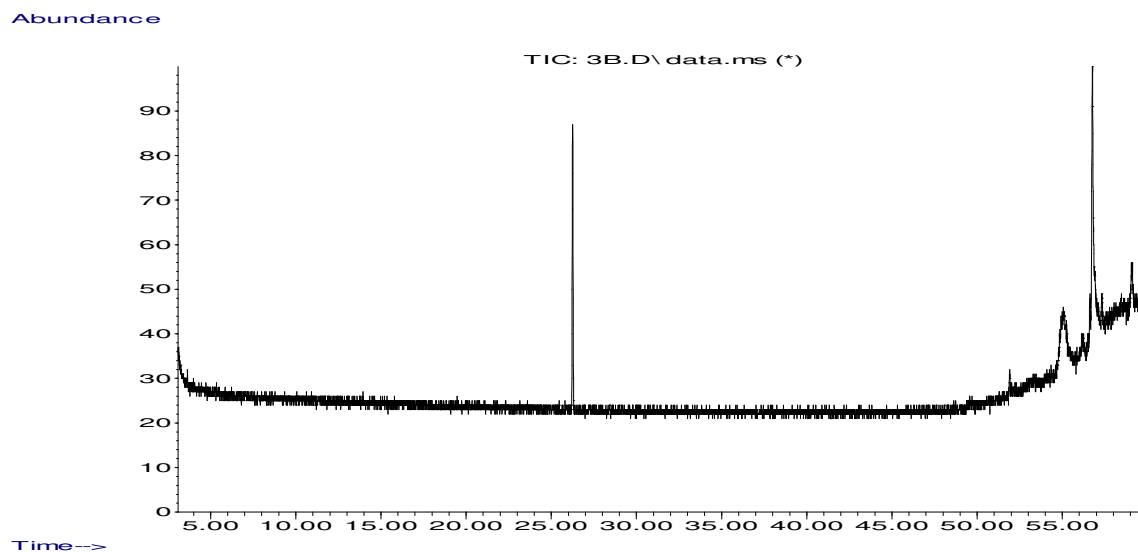


Figura A.6. Cromatograma referente ao ensaio 3 da gordura vegetal utilizada na extração por *enfleurage*

A.2 Óleo essencial extraído com CO_2 supercrítico

A.2.1 Material úmido e submetido à secagem natural

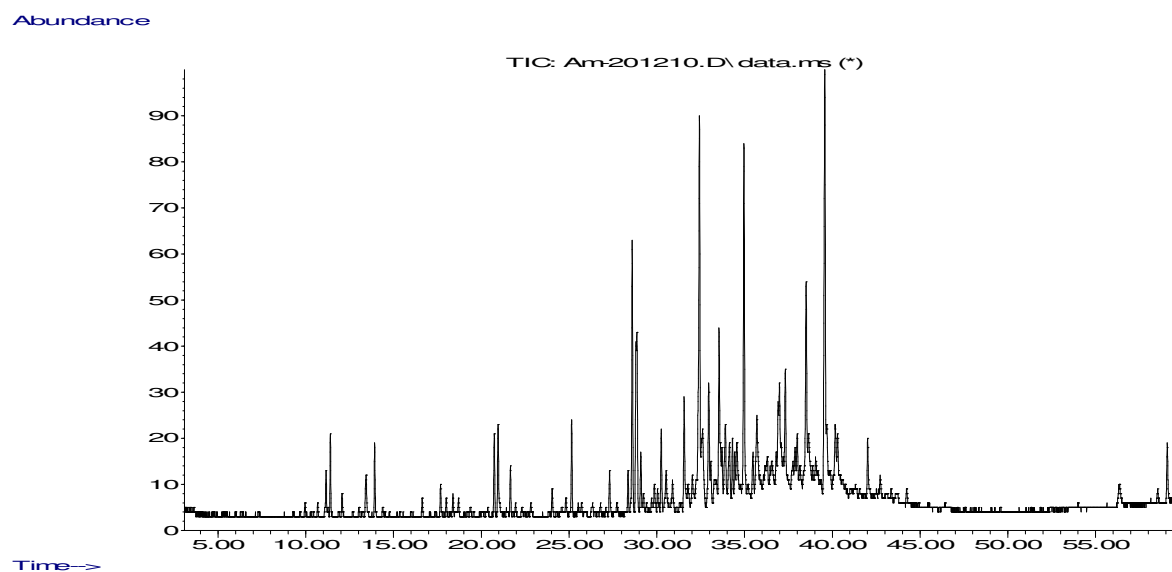


Figura A.7. Cromatograma referente ao ensaio 1

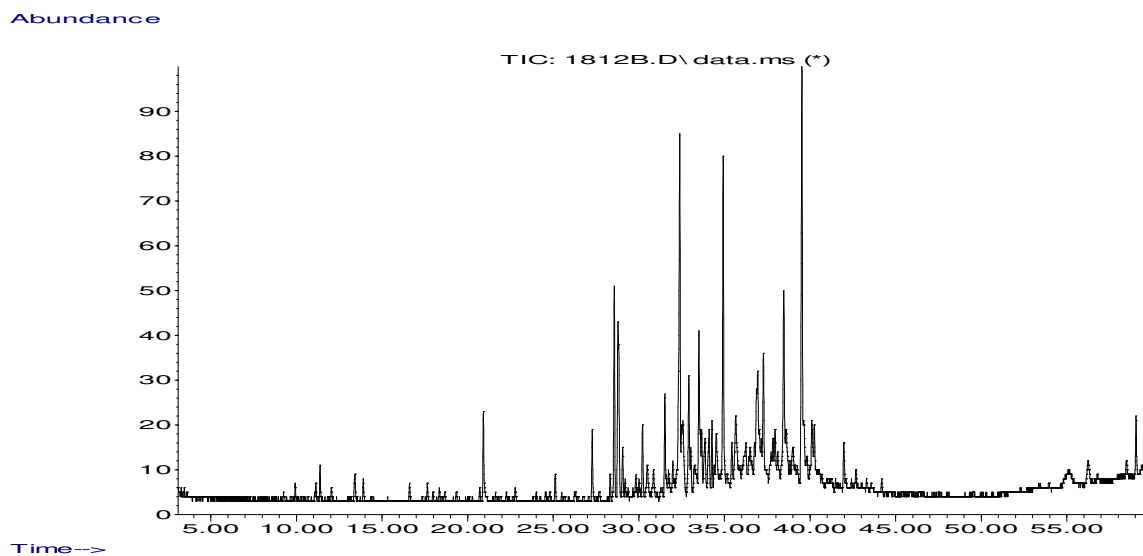


Figura A.8. Cromatograma referente ao ensaio 2

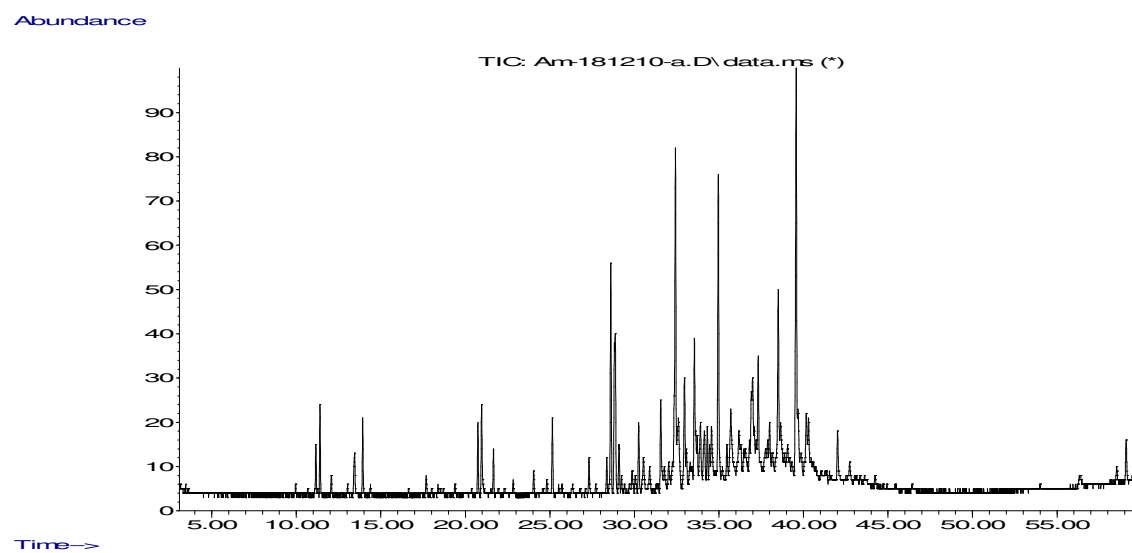


Figura A.9. Cromatograma referente ao ensaio 3

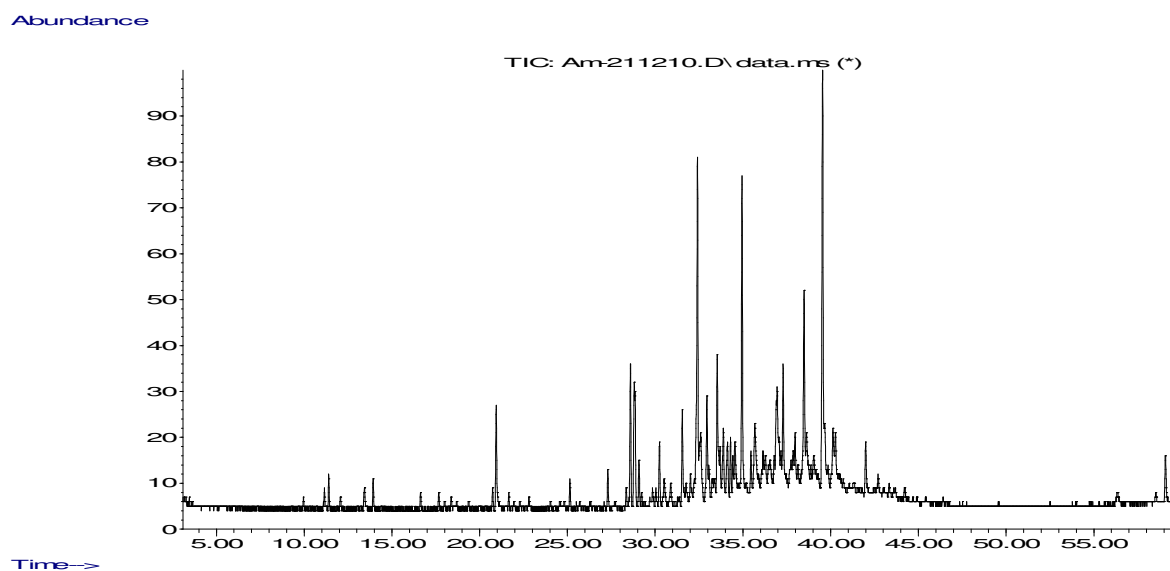


Figura A.10. Cromatograma referente ao ensaio 4

A.2.2 Material secado em leito fluidizado

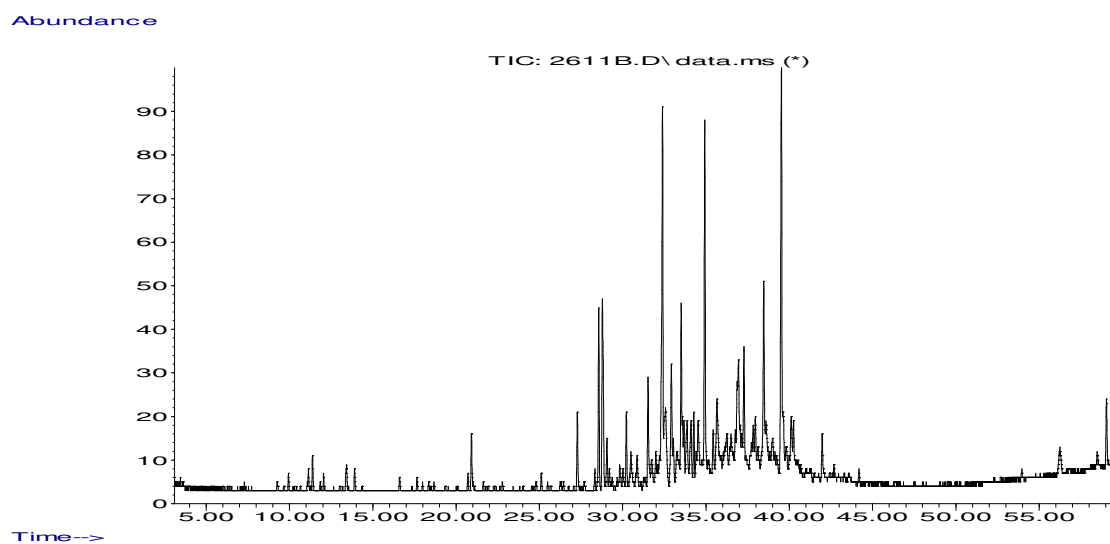


Figura A.11. Cromatograma referente ao ensaio 1

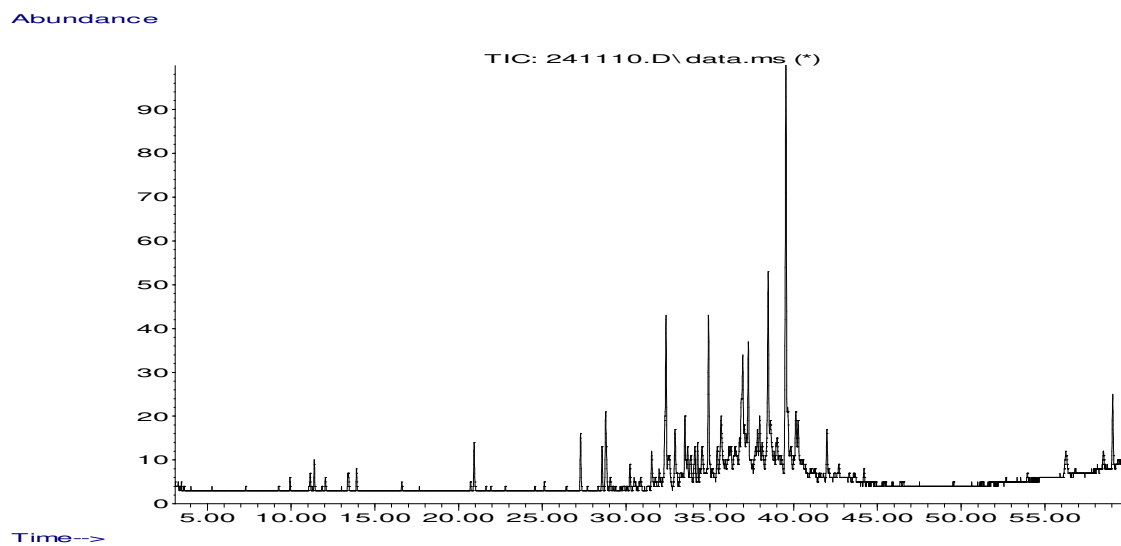


Figura A.12. Cromatograma referente ao ensaio 2

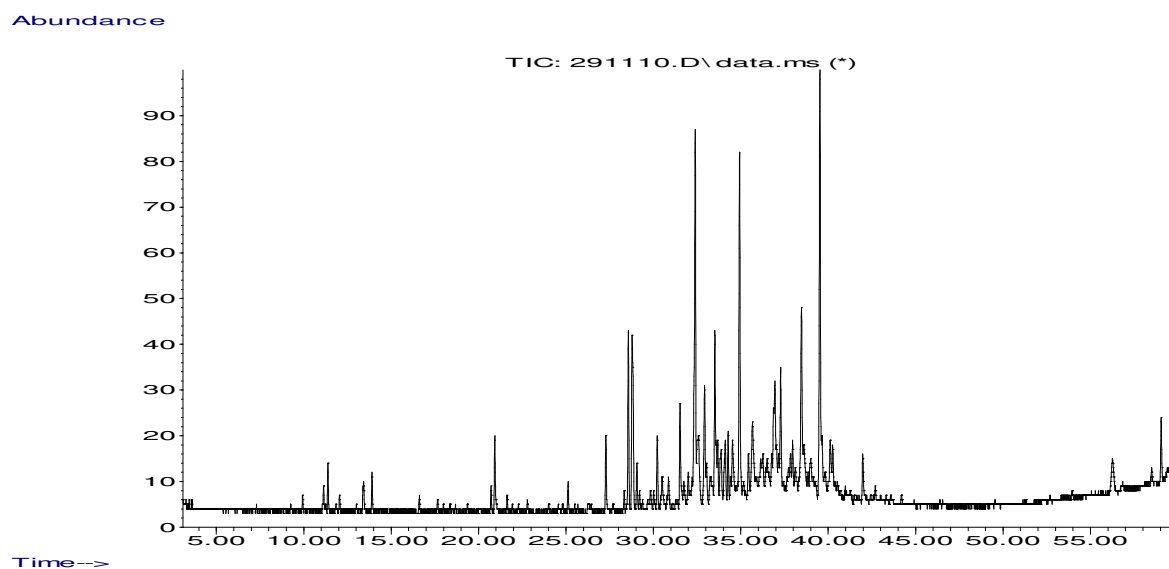


Figura A.13. Cromatograma referente ao ensaio 3

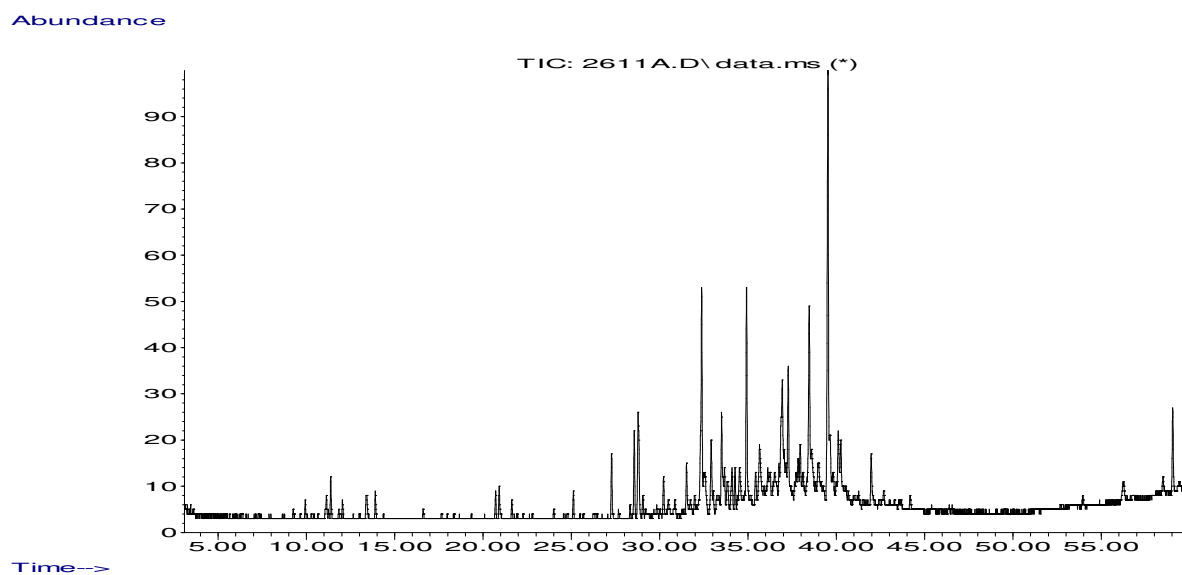


Figura A.14. Cromatograma referente ao ensaio 4

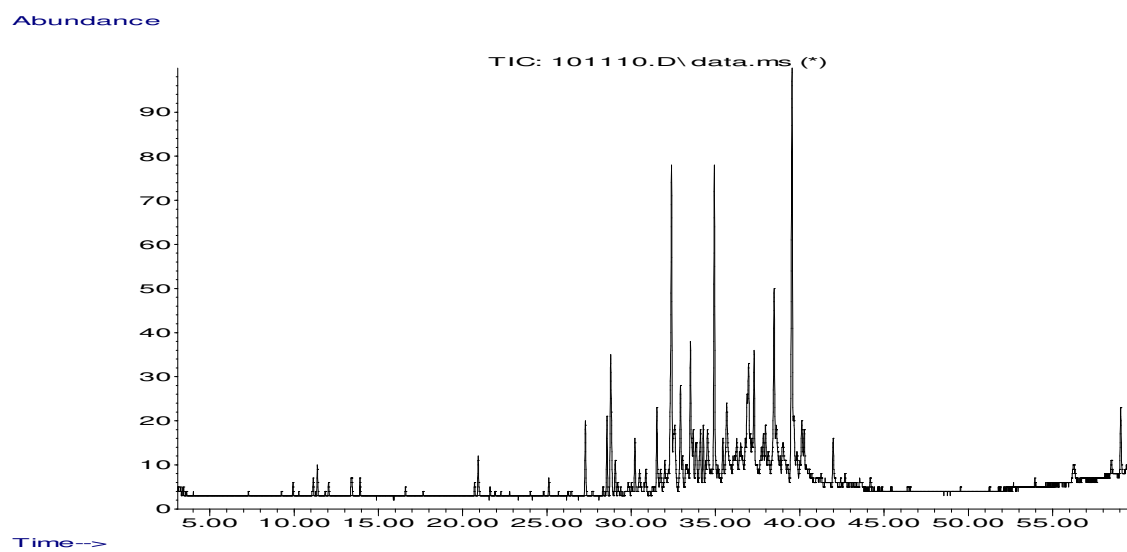


Figura A.15. Cromatograma referente ao ensaio 5

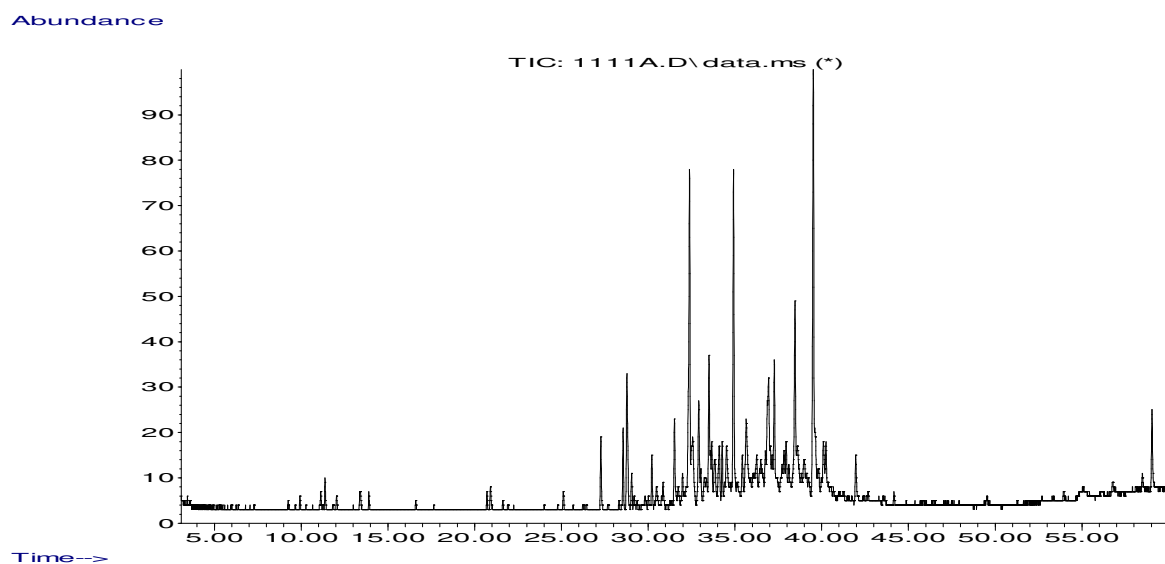


Figura A.16. Cromatograma referente ao ensaio 6

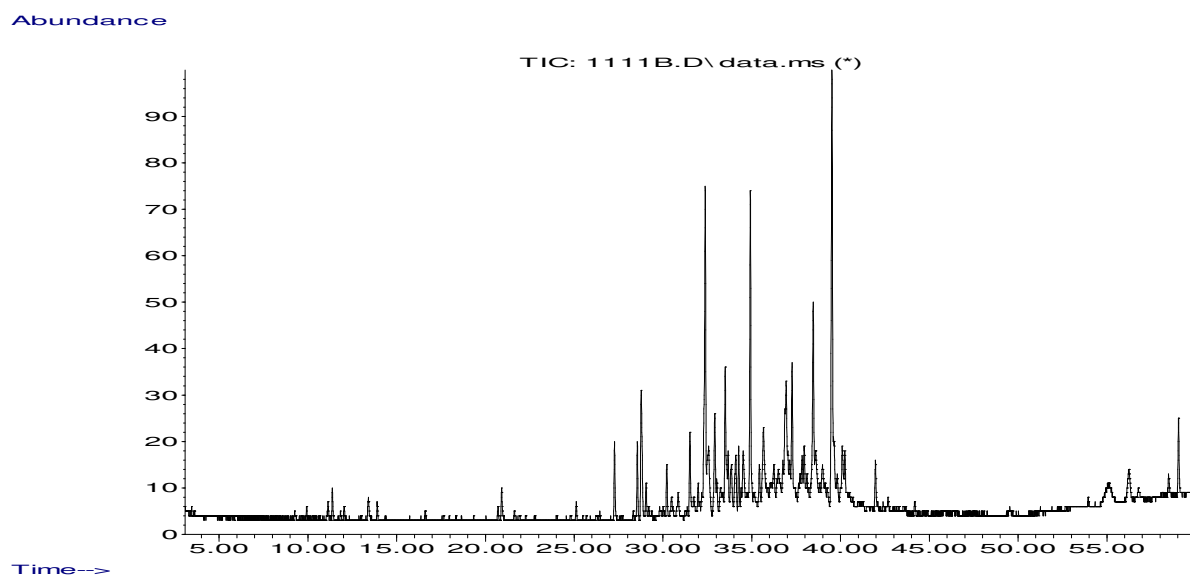


Figura A.17. Cromatograma referente ao ensaio 7

A.2.3 Material secado em estufa com circulação de ar

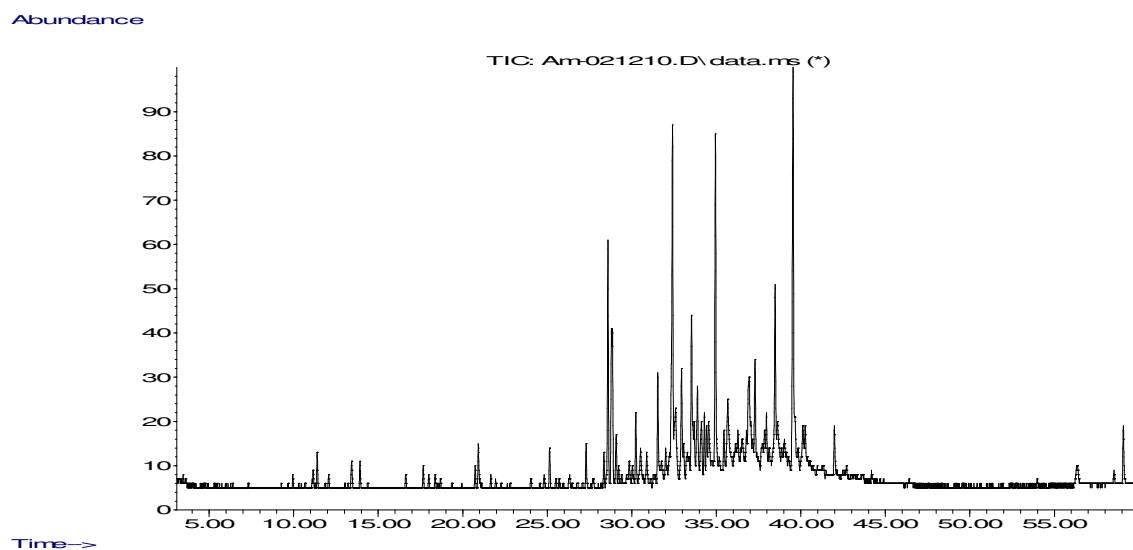


Figura A.18. Cromatograma referente ao ensaio 1

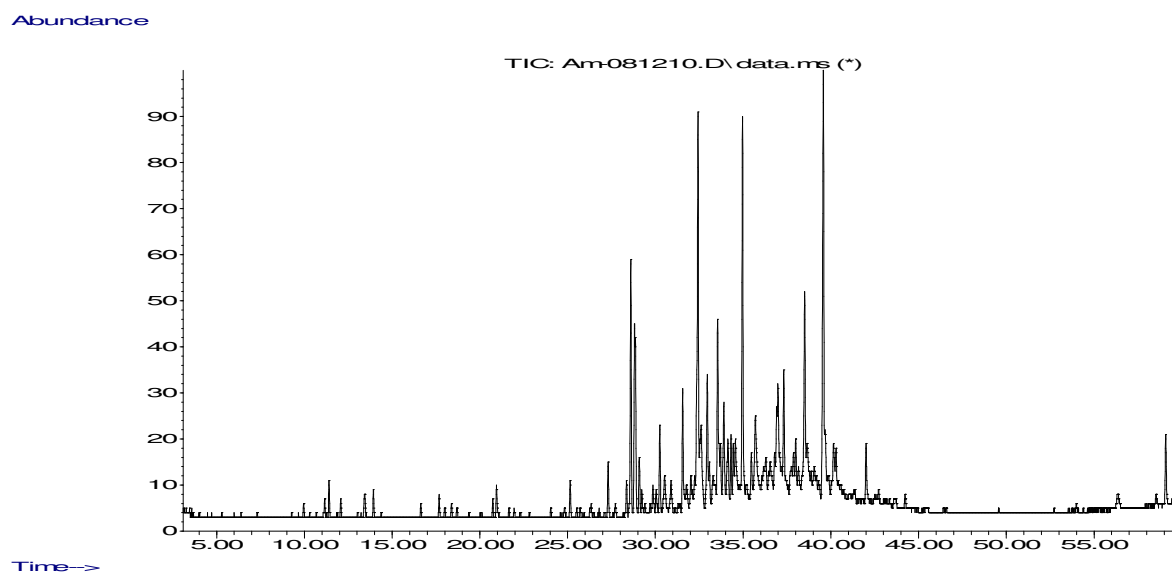


Figura A.19. Cromatograma referente ao ensaio 2

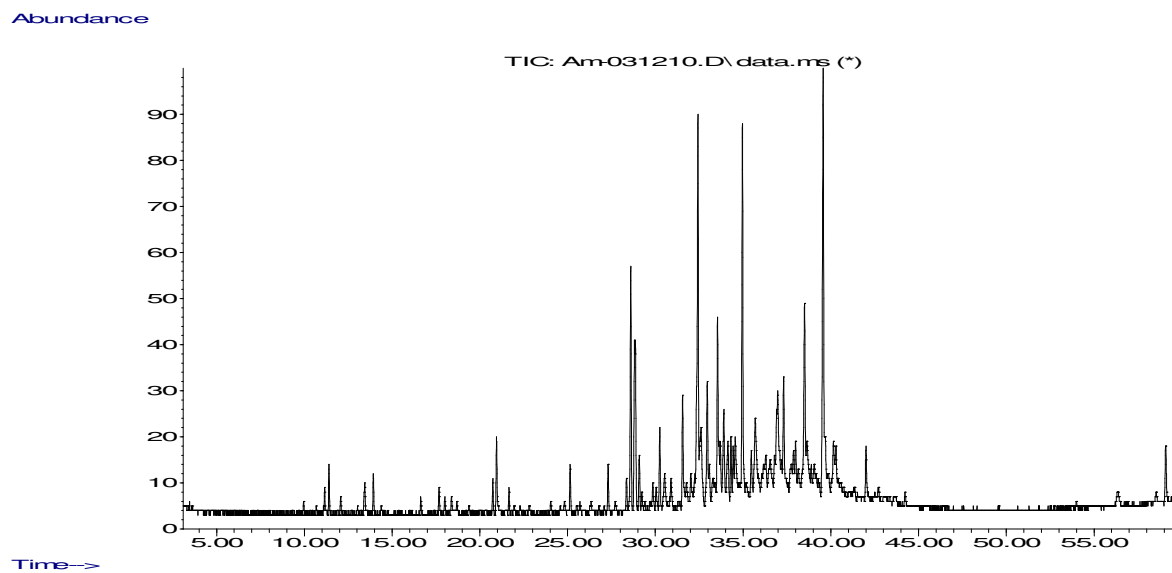


Figura A.20. Cromatograma referente ao ensaio 3

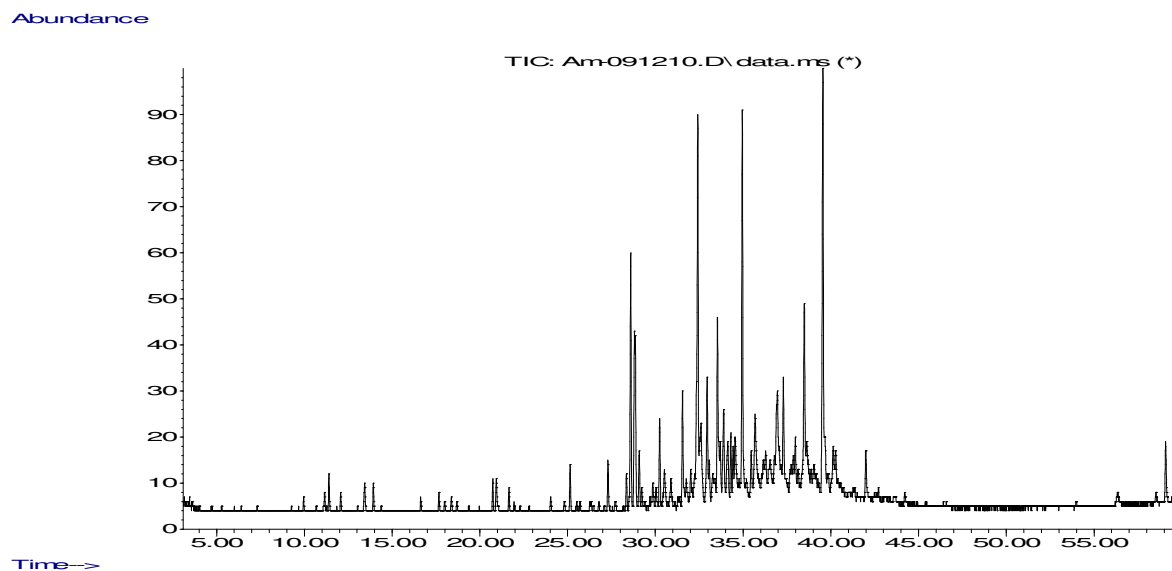


Figura A.21. Cromatograma referente ao ensaio 4

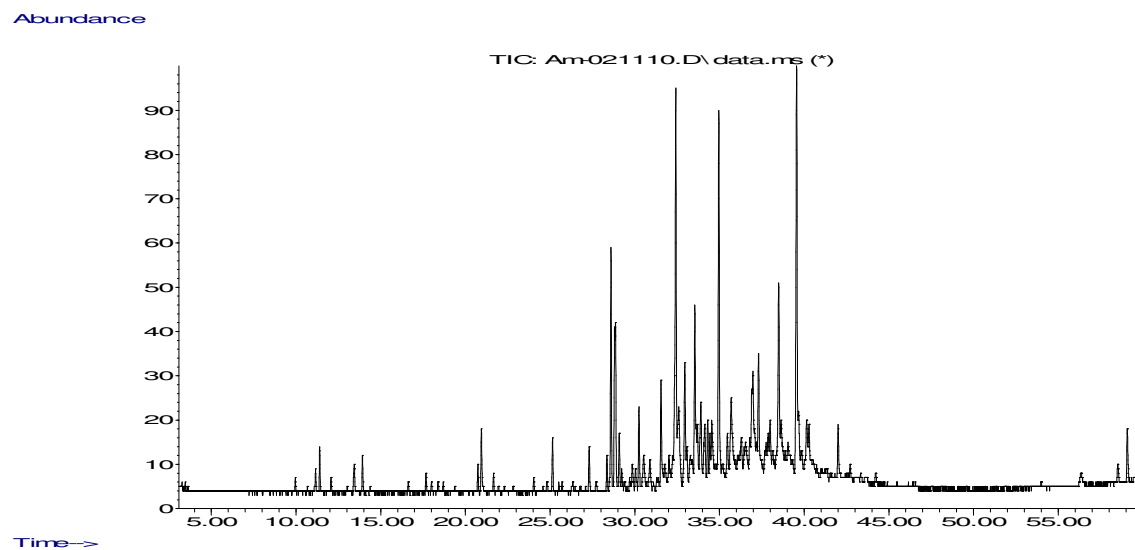


Figura A.22. Cromatograma referente ao ensaio 5

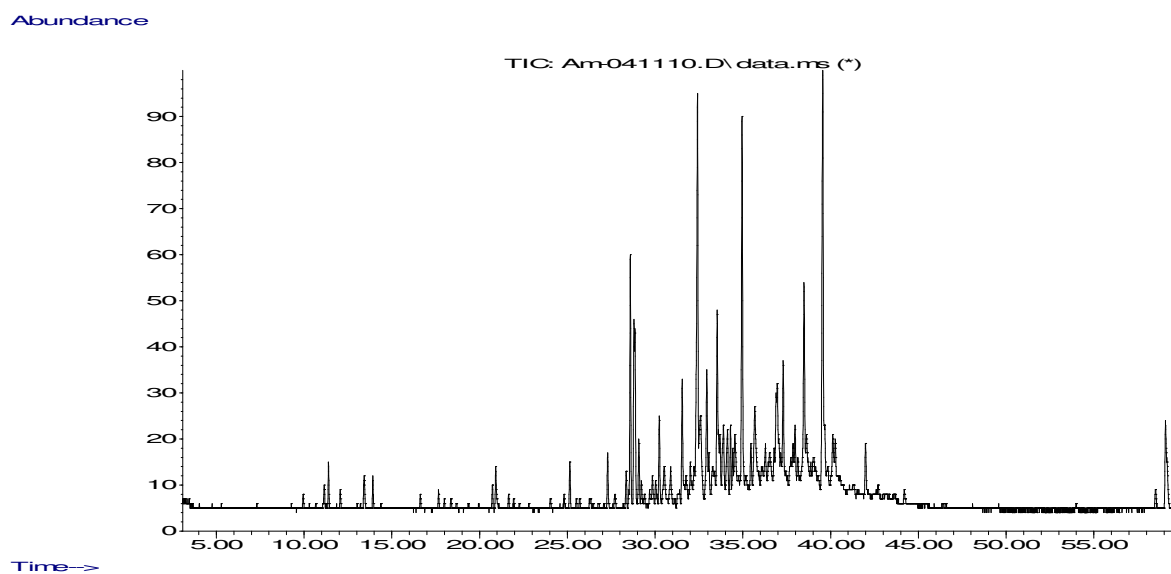


Figura A.23. Cromatograma referente ao ensaio 6

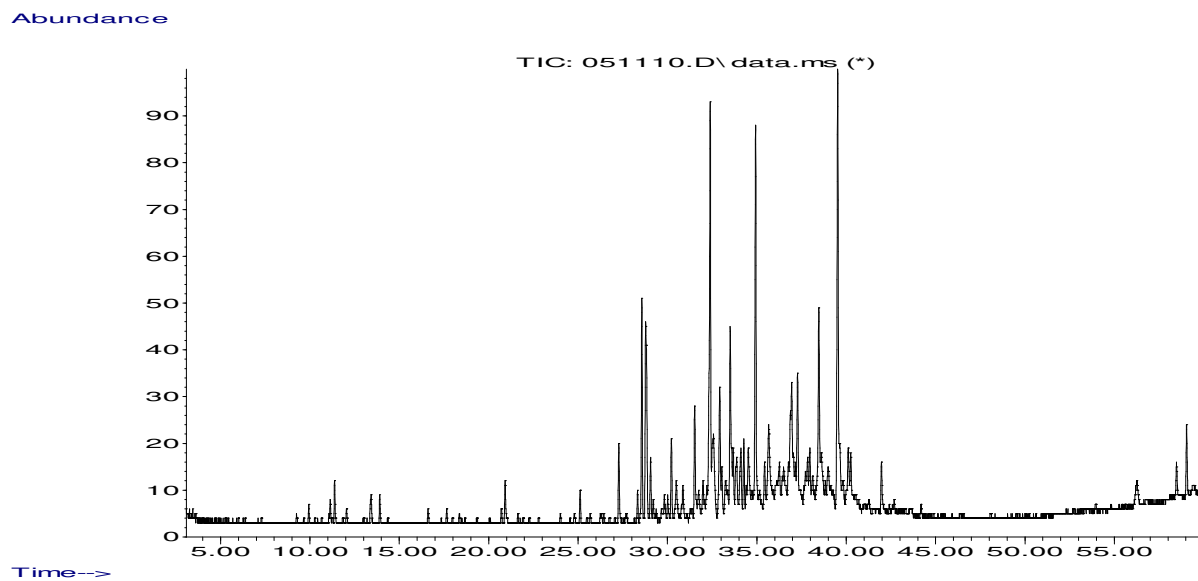


Figura A.24. Cromatograma referente ao ensaio 7

APÊNDICE B: ESPECTROS DE MASSAS

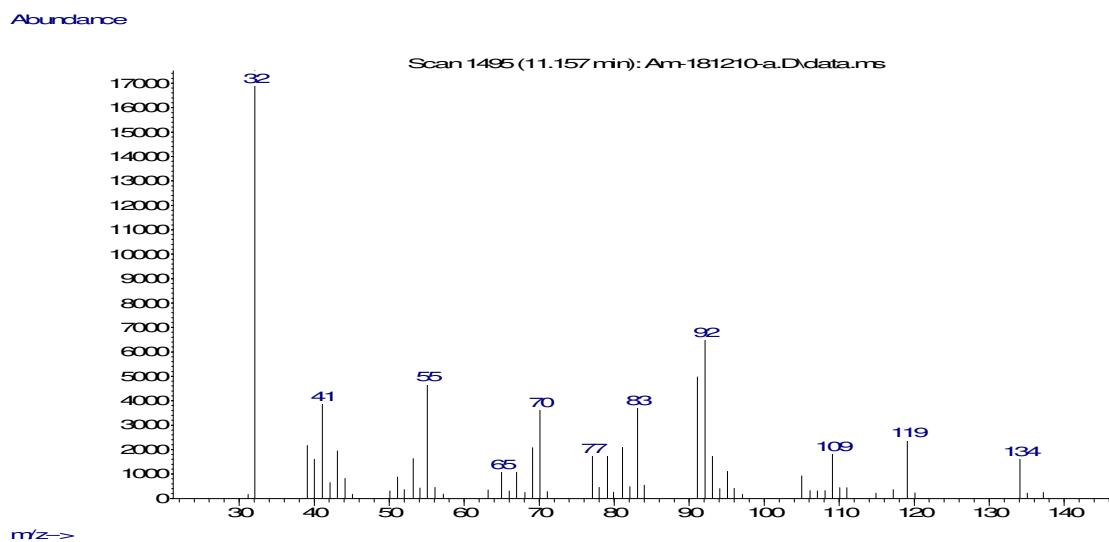


Figura B.1. Espectro de massas do componente identificado como trans-pinocarvenol observado por CG/EM (HP 6890/5975)

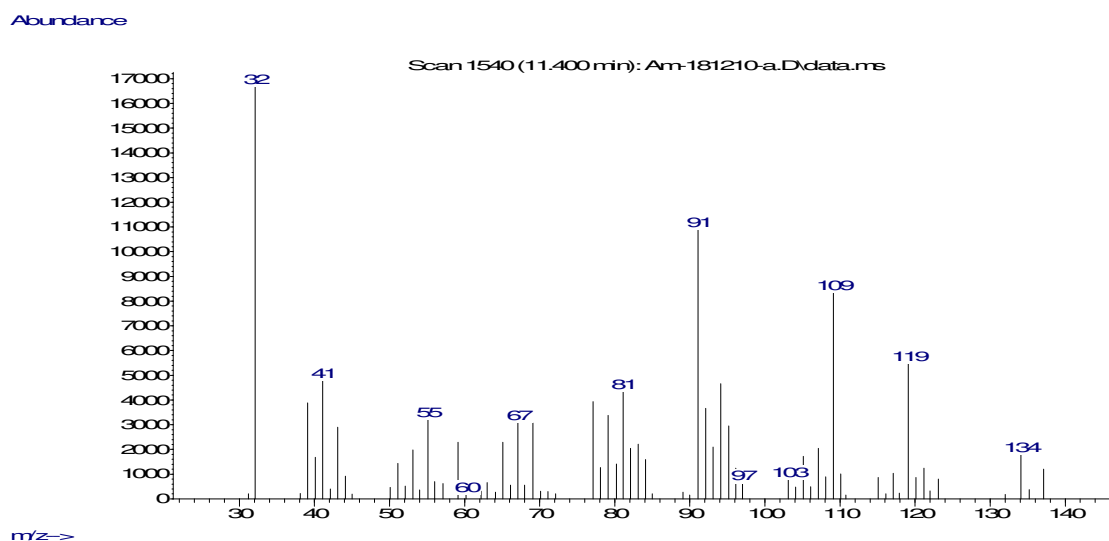


Figura B.2. Espectro de massas do componente identificado como trans-verbenol observado por CG/EM (HP 6890/5975)

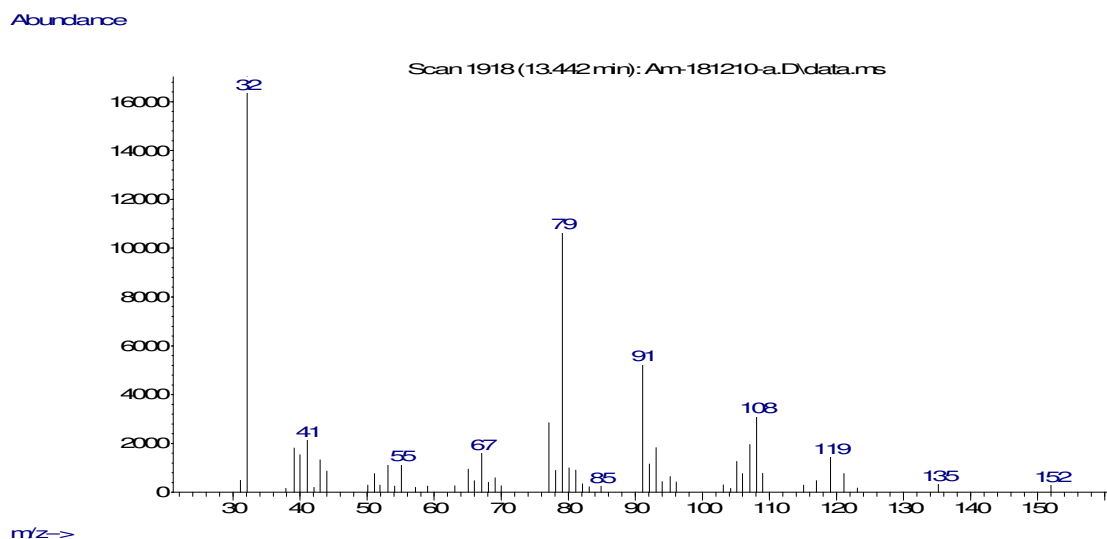


Figura B.3. Espectro de massas do componente identificado como mirtenol observado por CG/EM (HP 6890/5975)

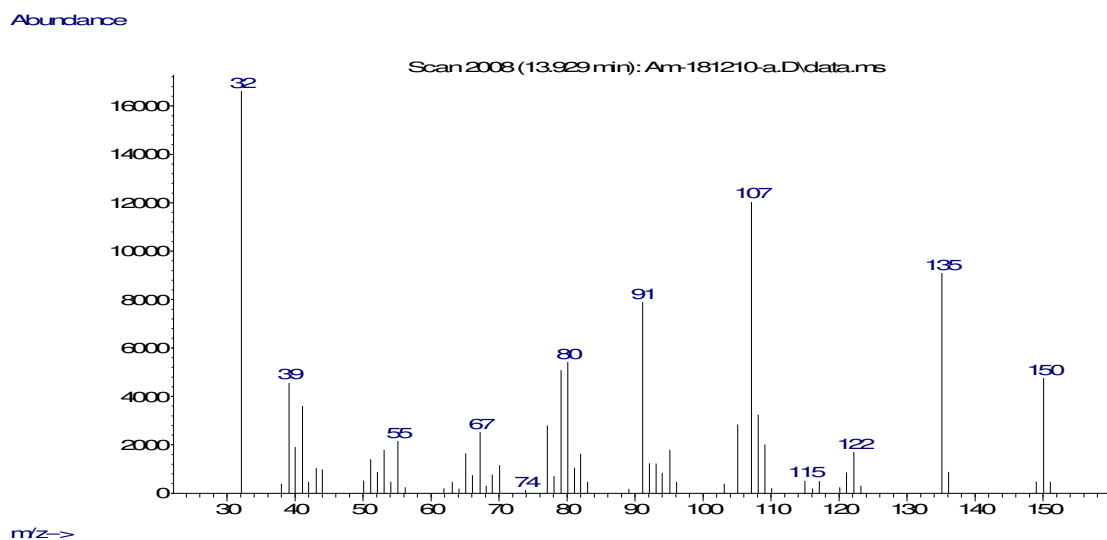


Figura B.4. Espectro de massas do componente identificado como verbenona observado por CG/EM (HP 6890/5975)

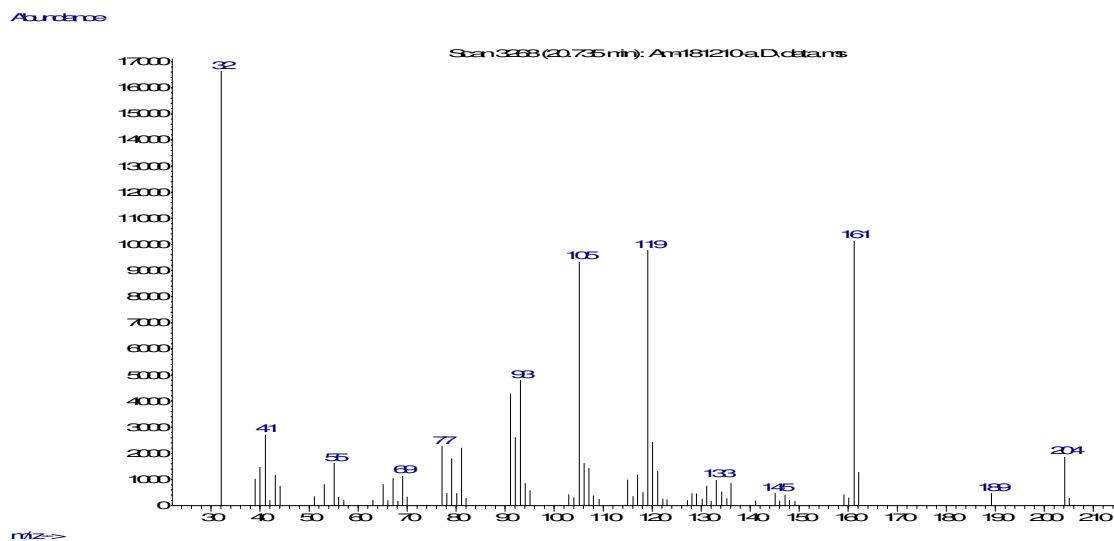


Figura B.5. Espectro de massas do componente identificado como α -copaeno observado por CG/EM (HP 6890/5975)

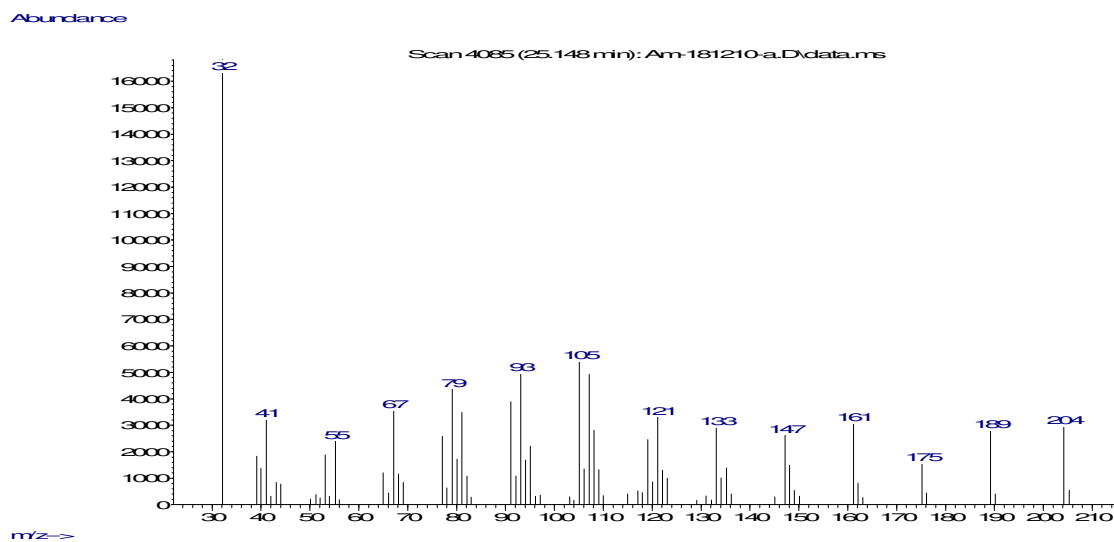


Figura B.6. Espectro de massas do componente identificado como β -selineno observado por CG/EM (HP 6890/5975)

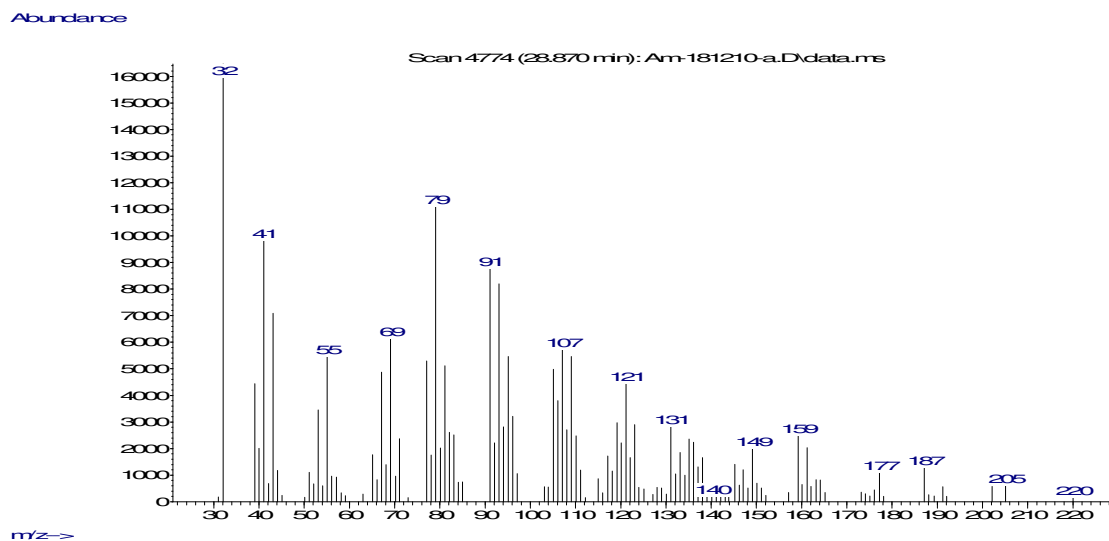


Figura B.7. Espectro de massas do componente identificado como óxido de cariofileno observado por CG/EM (HP 6890/5975)

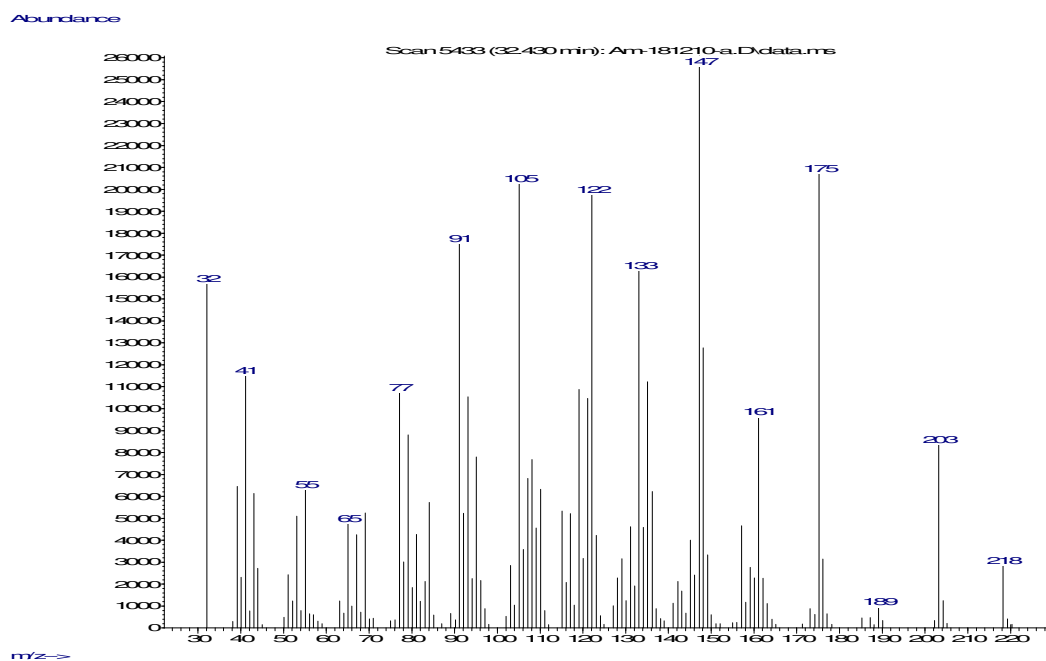


Figura B.8. Espectro de massas do componente identificado como mustakona observado por CG/EM (HP 6890/5975)

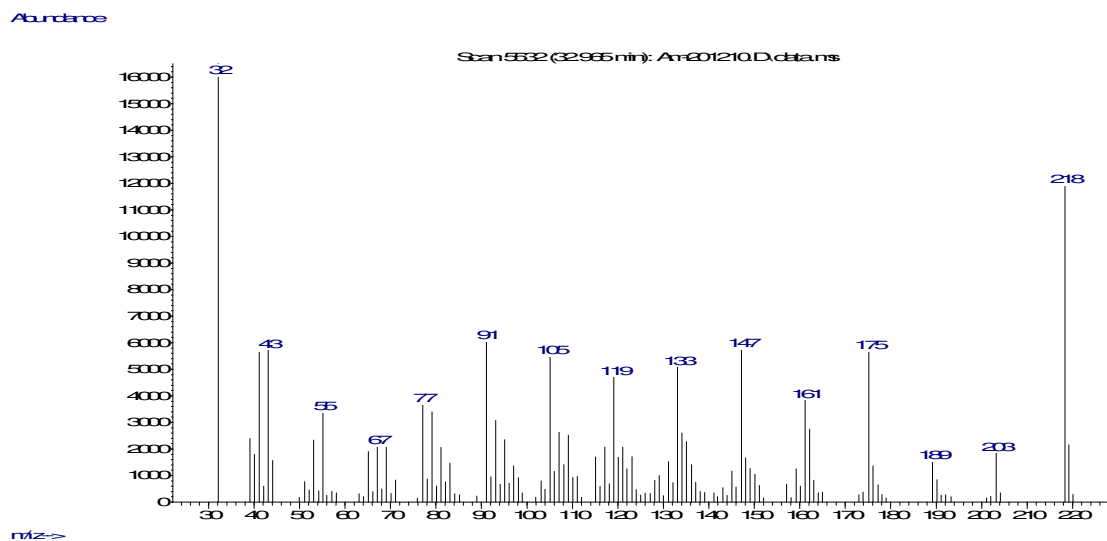


Figura B.9. Espectro de massas do componente identificado como ciperotundona observado por CG/EM (HP 6890/5975)

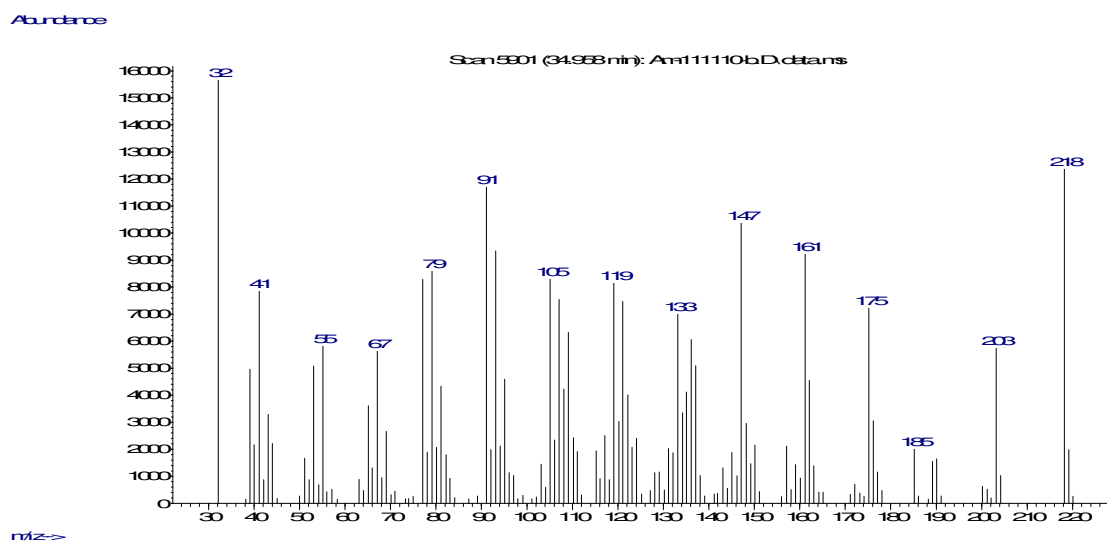


Figura B.10. Espectro de massas do componente identificado como α -ciperona observado por CG/EM (HP 6890/5975)

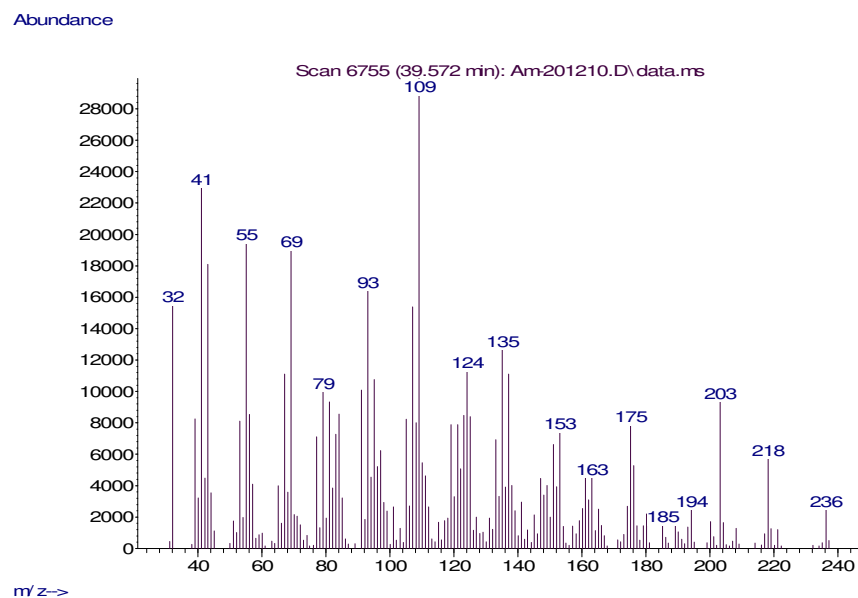


Figura B.11. Espectro de massas do componente identificado como corimbolona observado por CG/EM (HP 6890/5975)

APÊNDICE C: ÁREAS RELATIVAS

Tabela C.1 Áreas dos componentes de óleo essencial obtido por *enfleurage* descontadas as áreas dos resíduos

Ensaio	Corimbolona	Mustakona	Monoterpenos	Sesquiterpenos
1	4749350	3411428	1681703	23084217
2	1976885	1875638	-	-
3	4270479	3827181	3832430	27647202
Média	3665571	3038082	2757067	25365710

Tabela C.2. Áreas relativas dos componentes de óleo essencial produzido por extração com CO₂ supercrítico de material úmido e submetido à secagem natural

	Ensaio			
Componentes	1	2	3	4
Corimbolona	7,78	5,74	6,71	5,58
Mustakona	9,12	5,66	7,58	6,03
Monoterpenos	4,93	1,25	4,87	1,56
Sesquiterpenos	15	9	13	9

Tabela C.3 Áreas relativas dos componentes de óleo essencial produzido por extração com CO₂ supercrítico de material secado em leito fluidizado pulsado

	Ensaio						
Componentes	1	2	3	4	5	6	7
Corimbolona	5,94	6,02	4,41	4,94	7,08	6,16	5,73
Mustakona	6,22	3,59	5,30	3,80	6,37	5,48	5,27
Monoterpenos	1,66	1,64	1,55	1,72	1,66	1,22	0,99
Sesquiterpenos	8,13	6,99	7,09	6,52	8,83	8,10	6,72

Tabela C.4. Áreas relativas dos componentes de óleo essencial produzido por extração com CO₂ supercrítico de material secado em estufa com circulação forçada de ar

	Ensaio						
Componentes	1	2	3	4	5	6	7
Corimbolona	6,87	8,61	7,21	6,11	6,81	9,54	5,84
Mustakona	7,13	10,50	8,88	7,69	8,70	10,64	6,36
Monoterpenos	1,95	2,75	2,89	2,00	2,60	3,35	1,70
Sesquiterpenos	10,15	16,28	14,07	11,40	13,10	16,59	9,22