

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA - NÍVEL DE MESTRADO

**ESTUDO DO PROCESSO COMBINADO DE EXTRAÇÃO EM
ALTAS PRESSÕES E PURIFICAÇÃO DO ÓLEO DE CANDEIA
PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO**

Marielen Cozer Ribas

Engenharia Química, UNIOESTE,

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

TOLEDO – PR - BRASIL

Março de 2012

MARIELEN COZER RIBAS

ESTUDO DO PROCESSO COMBINADO DE EXTRAÇÃO EM ALTAS
PRESSÕES E PURIFICAÇÃO DO ÓLEO DE CANDEIA PELO
PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

TOLEDO – PR - BRASIL

Março de 2012

DEDICO

Aos meus pais, Neusa e Reinoldo, que são minha base, meu forte, meu tudo.

Aos meus tios Vilmar, Carlos e Hermínio que não puderam comemorar comigo
minhas vitórias.

Aos meus amigos Paola e Dionísio que nos deixaram tão cedo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois sem Ele nada é possível.

Aos meus pais por todo o carinho e dedicação que me deram durante toda vida e principalmente nos momentos de fraqueza e desespero quando pensei em desistir. Sem vocês eu não estaria aqui, obrigada por todo o sacrifício para que eu pudesse alcançar meus sonhos, muitas vezes, deixando os próprios de lado. Amo vocês.

Ao meu noivo Everton pelo apoio e pela compreensão nos meus momentos de ausência, seja durante as viagens ou mesmo na escrita deste trabalho.

Aos professores Edson Antonio da Silva e Fernando Palú pelo incentivo, apoio e dedicação que me deram durante toda minha vida acadêmica, onde se tornaram mais do que professores... amigos, sentirei saudades.

Aos amigos que fiz no laboratório de Tecnologia Supercrítica da UEM, em especial ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho pela orientação e pelo suporte oferecido na execução da parte experimental deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer aos muitos amigos que fizeram com que esta conquista fosse possível.

Felippe e Daisy (vizinha), obrigada pelo apoio nos meus momentos de tristeza e por compartilharem vários momentos de alegria.

Lucas pela amizade, por sempre me incentivar, apoiar e ajudar. Por me dizer o que eu precisava ouvir, sem se importar se era o que eu queria ouvir... muito obrigada.

Ana obrigada por tudo, se não fosse você e o Lucas esta conquista não seria possível... valeu!!!

Aos amigos Felipe, Solange, Adione, Jaqueline, Patrícia, Suellen, Ana Carolina e Francieli... irmãos que o coração escolheu, amigos que mesmo não estando perto foram fundamentais para o meu crescimento pessoal e profissional,

desculpe ter me separado de vocês mas a vida tem caminhos diferentes e precisamos fazer nossas escolhas. Amo vocês!!!

Ao Rafael por toda a ajuda durante a realização das modelagens deste trabalho.

A Franciele, por me acolher em sua casa e me incentivar sempre.

Ao Fernando, Daniel e Nilson por representarem uma esperança quando tudo parecia perdido.

Ao Nilson, pela ajuda durante a caracterização das amostras.-

A empresa Citróleo Óleos Essenciais Ltda pelo fornecimento da matéria prima necessária.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

"A História tem demonstrado que os mais notáveis vencedores normalmente encontraram obstáculos dolorosos antes de triunfarem. Eles venceram porque se recusaram a se tornarem desencorajados por suas derrotas."

B. C. Forbes

"Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir."

Steve Jobs

"Nas horas difíceis jamais baixe a cabeça, porque a solução para o problema não está no chão, mas sim na sua determinação."

Alex Dantas

Sumário

Sumário.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Símbolos.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Candeia.....	4
3.2 Óleos Essenciais.....	5
3.2.1 Óleo da Madeira de Candeia e sua Composição Química.....	6
3.2.2 α -bisabolol.....	9
3.3 Extração Supercrítica.....	12
3.3.1 Fluido Supercrítico.....	14
3.3.2 Aplicações e Estudos Recentes.....	17
3.4 Mecanismos de Transferência de Massa.....	21
3.4.1 Adsorção.....	22
3.4.2 Adsorventes.....	23
3.5 Equilíbrio de Fases.....	25

3.6	Fracionamento do Óleo de Candeia.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Materiais.....	30
4.1.1	Madeira de Candeia	30
4.1.2	Gases e Reagentes	30
4.2	Métodos	31
4.2.1	Determinação do Teor de Umidade da Madeira de Candeia.....	31
4.2.2	Moagem e Peneiramento	31
4.2.3	Planejamento Experimental.....	31
4.2.4	Processos de Extração do Óleo	33
4.2.5	Escolha da Vazão Volumétrica.....	36
4.2.6	Purificação do Extrato.....	36
4.2.7	Caracterização do Extrato	37
4.2.8	Validação do Método de Quantificação	38
4.2.9	Cálculo da Densidade dos Solventes Pressurizados.....	40
4.2.10	Determinação da Porosidade do Leito.....	41
4.2.11	Modelo Matemático	41
4.2.12	Equilíbrio de Fases.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1	Teor de Umidade da Madeira de Candeia	50
5.2	Determinação da porosidade do leito.....	50
5.3	Extração convencional	50
5.4	Extração com CO ₂ supercrítico e propano pressurizado.....	52
5.5	Extração e purificação do óleo essencial de candeia com diferentes adsorventes	60
5.6	Validação do Método Cromatográfico	63

5.6.1	Curva de Calibração e Linearidade	63
5.6.2	Precisão.....	64
5.6.3	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	65
5.6.4	Exatidão.....	65
5.7	Determinação do Teor de α -bisabolol	66
5.8	Planejamento Fatorial Completo 2^2	70
5.9	Modelagem Matemática da Cinética de Extração	74
5.10	Equilíbrio de fases – Sistema Propano + Óleo de Candeia	79
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	83
6.1	Conclusões	83
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	84
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
8	APÊNDICE	97

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Árvore da Candeia (<i>Eremanthus erythropappus</i>).....	4
Figura 3.2 - Fórmula estrutural do α -bisabolol.....	9
Figura 3.3 - Diagrama de fases pressão versus temperatura.....	14
Figura 3.4 - Fórmula estrutural da sílica gel.....	24
Figura 4.1 - Módulo de Extração Supercrítica.....	35
Figura 4.2 - Coluna de adsorção acoplada entre o extrator e o forno de expansão.	37
Figura 4.3 - Cromatógrafo líquido utilizado para as análises do extrato.....	38
Figura 4.4 - Módulo experimental para obtenção dos dados de equilíbrio a altas pressões.....	48
Figura 4.5 - Célula de equilíbrio utilizada para o estudo do equilíbrio de fases....	48
Figura 5.1 - Curvas cinéticas da extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 40 °C nas diferentes pressões, utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.....	52
Figura 5.2 - Curvas cinéticas da extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 50 °C utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.....	52
Figura 5.3 - Curvas cinéticas da extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 60 °C nas diferentes pressões, utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.....	53
Figura 5.4 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia nas diferentes condições de extração utilizando o CO ₂ supercrítico como solvente...	53
Figura 5.5 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 30 °C nas diferentes pressões, utilizando propano pressurizado como solvente.....	56
Figura 5.6 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 55 °C nas diferentes pressões, utilizando propano pressurizado como solvente.....	56

Figura 5.7 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 80 °C nas diferentes pressões, utilizando propano pressurizado como solvente.	57
Figura 5.8 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia nas diferentes condições de extração, utilizando propano pressurizado como solvente.	57
Figura 5.9 - Cinética dos experimentos de extração acopladas ao processo de purificação para o dióxido de carbono.....	61
Figura 5.10 - Cinética dos experimentos de extração acopladas ao processo de purificação para o propano.....	61
Figura 5.11 - Curva de calibração para o α -bisabolol, equação da reta e coeficiente de correlação	63
Figura 5.12 - Teor de α -bisabolol presente nas amostras obtidas utilizando extração supercrítica e solventes orgânicos.....	68
Figura 5.13 - Variação do teor de α -bisabolol presente nas amostras após o processo de purificação.	69
Figura 5.14 - Efeitos da Temperatura e Pressão (Gráfico de Pareto)	73
Figura 5.15 - Superfície de Resposta dos experimentos utilizando propano pressurizado como solvente.....	73
Figura 5.16 - Gráficos representando o modelo matemático de Sovová para as curvas cinéticas nas diferentes condições de extração do óleo da madeira da candeia utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.	76
Figura 5.17 - Gráficos representando o modelo matemático de Sovová para as curvas cinéticas nas diferentes condições de extração do óleo da madeira da candeia utilizando propano pressurizado como solvente.	77
Figura 5.18 - Diagrama pressão-composição para o sistema {propano(1) + óleo de candeia(2)}	81

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Constituintes do óleo de candeia bruto	8
Tabela 3.2 - Indústrias que extraem o óleo de candeia natural bruto e/ou α -bisabolol natural.	11
Tabela 3.3 - Propriedades críticas de vários solventes que podem ser empregados na extração supercrítica.	15
Tabela 3.4 - Possíveis aplicações do CO ₂ supercrítico	17
Tabela 5.1 - Rendimentos obtidos pela extração com solventes orgânicos.....	51
Tabela 5.2 - Condições de extração e rendimento utilizando o CO ₂ supercrítico como solvente.	54
Tabela 5.3 - Condições de extração e rendimento utilizando propano pressurizado como solvente.	58
Tabela 5.4 - Valores da relação massa de óleo/massa de solvente para os solventes estudados.....	59
Tabela 5.5 - Condições de operação para os experimentos de purificação.....	60
Tabela 5.6 - Condições operacionais e rendimentos obtidos no processo de extração e fracionamento do óleo essencial de candeia.....	62
Tabela 5.7 - Dados analisados para se comprovar a precisão	64
Tabela 5.8 - Dados estatísticos obtidos do teste de recuperação do método	66
Tabela 5.9 - Teor de α -bisabolol presente nas amostras obtidas utilizando os diferentes solventes utilizados.....	67
Tabela 5.10 - Purificação do extrato utilizando adsorção em coluna de leito fixo	69
Tabela 5.11 - Valores experimentais utilizadas para o planejamento experimental utilizando propano como solvente.....	71
Tabela 5.12 - Tabela de efeitos para variáveis temperatura e pressão na extração do óleo de candeia utilizando propano pressurizado como solvente	72

Tabela 5.13 - Valores dos parâmetros calculados para o modelo de Sovová nas extrações utilizando CO ₂ supercrítico como solvente.....	75
Tabela 5.14 - Valores dos parâmetros calculados para o modelo de Sovová nas extrações utilizando propano pressurizado como solvente.	75
Tabela 5.15 - Valores da função objetivo, coeficiente de determinação (R ²) e erro médio absoluto (ADD), do modelo de Sovová para os dois solventes testados. .	78
Tabela 5.16 - Dados de equilíbrio de fases do sistema {propano(1) + óleo de candeia(2)}	80

Lista de Símbolos

- $\widehat{\varphi}$ Coeficiente de atividade;
- k_F Coeficiente de transferência de massa no filme externo (min^{-1});
- k_S Coeficiente de transferência de massa no sólido (min^{-1});
- q_0 Concentração inicial do óleo na matriz sólida (g óleo/g sólido);
- ρ_{bed} Densidade do leito ($\text{g}_{\text{sólido}}/\text{L}$);
- ρ_F Densidade do solvente (g/L);
- r Fração de óleo facilmente acessível;
- X Fração molar;
- \widehat{f} Fugacidade;
- $m_{oil,j}^{exp}$ Massa de óleo extraído determinado experimentalmente (g);
- $m_{oil,j}^{Calc}$ Massa de óleo extraída obtida pelo modelo de Sovová (g);
- m_s Massa de sólido isenta de óleo (g);
- Y Parâmetro adimensional do modelo de Sovová;
- Z Parâmetro adimensional do modelo de Sovová;
- k_{ij} Parâmetro ajustado a partir dos dados experimentais do equilíbrio;
- a Parâmetro da equação de Peng-Robinson;
- b Parâmetro da equação de Peng-Robinson;
- P_j^{Calc} Pressão calculada pelo modelo;
- P_j^{Exp} Pressão experimental;
- μ Potencial químico;
- ε Porosidade do leito;

- S_b Solubilidade do óleo no solvente (g óleo /g solvente);
- t Tempo de extração (min);
- V_s Volume das partículas sólidas (mL);
- V_v Volume de solvente gasto para pressurizar o extrator vazio (mL);
- V_c Volume de solvente gasto para pressurizar o extrator carregado com o extrato (mL);
- V_l Volume ocupado pelo leito (mL).

RESUMO

A Candeia (*Eremanthus erythropappus*) possui um óleo rico em α -bisabolol, substância de alto valor comercial e de grande aplicação industrial. Uma alternativa aos métodos tradicionais de extração e/ou fracionamento do óleo de candeia é a utilização da tecnologia supercrítica, com a vantagem de não ter os inconvenientes da degradação térmica e da utilização de solventes orgânicos. Sendo assim, esta pesquisa visa avaliar o processo combinado de extração supercrítica e purificação do óleo de candeia por meio da adsorção em coluna de leito fixo. Para o empacotamento do extrator foram utilizados 42g da madeira de candeia com granulometria de 28 a 32 mesh. Para a extração foram avaliados dois solventes, o dióxido de carbono supercrítico e o propano pressurizado. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 100, 120, 150, 200 e 245 bar para o dióxido de carbono. Para o propano, as condições estudadas de temperatura foram 30, 55 e 80 °C e pressões de 80, 100 e 120 bar; para os experimentos com propano foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. Avaliou-se o efeito da temperatura e pressão na razão de massa de óleo extraída por massa de solvente utilizado para as diferentes condições experimentais. Para o dióxido de carbono, a condição que apresentou maior rendimento foi a de 60 °C e 245 bar, enquanto que para o propano, a melhor condição foi de 60 °C e 80 bar. Quanto a razão massa de óleo/massa de solvente, melhores condições de operação são de 40 °C e 200 bar para o CO₂ e 80 °C e 80 bar para o propano. A partir dos dados experimentais das cinéticas de extrações foi testado o modelo matemático de Sovová, que representou satisfatoriamente os dados experimentais. Os resultados mostraram que extrações com propano pressurizado apresentaram maior taxa de extração e teor de α -bisabolol quando comparado ao dióxido de carbono, diclorometano e ao hexano, indicando que o propano é um solvente mais apropriado para extração do óleo da madeira de candeia. Para se obter um óleo rico em α -bisabolol uma purificação foi realizada, nas condições de maior rendimento. Dos adsorventes testados, a sílica gel apresentou maior capacidade de purificação do extrato do que a alumina.

ABSTRACT

The Candeia (*Eremanthus erythropappus*) has a rich oil in α -bisabolol, a substance of high commercial value and wide industrial application. An alternative to traditional methods of extraction and / or fractionation of the candeia oil is the use of supercritical technology, with the advantage of not having the disadvantages of thermal degradation and the use of organic solvents. Thus, this research aims to evaluate the combined process of supercritical extraction and purification of the candeia oil by adsorption in fixed bed column. For the extractor packaging were used 42g of candeia wood with a particle size from 28 to 32 mesh. For the extraction were evaluated two solvents, supercritical carbon dioxide and propane pressurized. The experiments were conducted at temperatures of 40, 50 and 60 °C and pressures of 100, 120, 150, 200 and 245 bar for carbon dioxide. For propane, the temperature conditions studied were 30, 55 and 80 °C and pressures of 80, 100 and 120 bar; for the experiments with propane was performed a 2² factorial design with the focal point in triplicate. The effect of the temperature and pressure in the ratio of oil mass extracted per mass of solvent was evaluated for the different experimental conditions. For carbon dioxide the condition with the highest yield was at 60 ° C and 245 bar, while for propane, the best condition was 60 ° C and 80 bar. As the ratio of oil mass / solvent mass, the best operating conditions are 40 ° C and 200 bar for CO₂ and 80 ° C and 80 bar for propane. From the experimental data of the kinetics of extraction, the mathematical model of Sovová was tested, which satisfactorily represented the experimental data. The results showed that extraction with pressurized propane presented higher extraction rate and content of α -bisabolol when compared to carbon dioxide, dichloromethane and hexane, indicating that propane is the most appropriate solvent for the extraction of oil from the candeia wood. To obtain a rich oil in α -bisabolol a purification was performed under income yield higher conditions. Of the tested adsorbents, the silica gel presented greater capacity for purification of the extract than alumina.

1. INTRODUÇÃO

No nosso cotidiano utilizamos muitos produtos de origem vegetal, os quais são utilizados na sua forma natural ou são industrializados para a obtenção de produtos mais desenvolvidos. O processo de industrialização pode envolver etapas tais como separação, purificação ou transformação por reação química. Alguns processos utilizados podem ser simplesmente mecânicos ou envolver operações em que ocorra transferência de massa, como a extração, destilação, adsorção entre outras.

Algumas espécies florestais nativas, embora pouco conhecidas, possuem grande potencial econômico a ser explorado. Uma dessas é a candeia (*Eremanthus erytropappus*), uma árvore que se desenvolve em solos rasos e pouco férteis e em altitudes elevadas. Um dos principais usos da candeia atualmente é a extração de um produto não madeireiro, um óleo essencial que possui alto valor no mercado.

Esse óleo essencial, cujo principal produto é o alfa-bisabolol, possui propriedades antiflogísticas, antibacterianas, antimicóticas, dermatológicas e espasmódicas; com isso o alfa-bisabolol é utilizado na indústria farmacêutica e de cosméticos

No ramo da indústria química, a tecnologia de fluidos comprimidos surgiu como promessa de alternativa economicamente viável e ecologicamente correta em vários processos industriais. As possíveis aplicações vão desde a separação de materiais tóxicos e de produtos de alto valor agregado até o desenvolvimento de produtos totalmente novos. A utilização da tecnologia supercrítica apresenta várias vantagens como o controle da seletividade do processo pela escolha apropriada do solvente e da combinação solvente/co-solvente utilizados, uso de temperaturas de operação amenas evitando assim a degradação dos produtos, a utilização de fluidos inertes, atóxicos, que não degradam o meio ambiente, facilitando assim a sua reciclagem e a possibilidade da realização da extração e do fracionamento sem os riscos de deixar resíduos indesejáveis.

A extração e o fracionamento de produtos com fluidos supercríticos podem ser realizados em dois modos de operação: extração seletiva e/ou separação

seletiva. A separação seletiva pode ser obtida também pelo acoplamento do processo de extração a outro processo de separação como, por exemplo, adsorção.

Um dos tópicos a serem realizados é a identificação das possíveis fases existentes entre as substâncias encontradas no óleo de candeia. Para essa caracterização se faz necessário uma descrição do comportamento das fases em função das condições de temperatura e pressão que as mesmas encontram-se submetidas.

Desta forma, este trabalho visa comparar a extração do óleo da madeira de candeia utilizando como solventes dióxido de carbono supercrítico, propano pressurizado, hexano e diclorometano, bem como combinar a um processo de purificação do óleo de candeia por meio da adsorção em coluna de leito fixo.

O Capítulo 2 apresenta os objetivos geral e específico para o desenvolvimento do trabalho.

O Capítulo 3 mostra uma revisão bibliográfica sobre extração, purificação, tecnologia de fluídos supercríticos e equilíbrio de fases a altas pressões. O capítulo termina com uma consideração sobre aspectos e propriedades dos sistemas investigados.

O Capítulo 4 exhibe uma descrição dos materiais, dos aparatos e dos procedimentos experimentais empregados.

O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos para os sistemas investigados neste trabalho. Uma discussão destes resultados é feita em termos de comparação dos diversos sistemas estudados.

O Capítulo 6 expõe as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia eficiente de extração e purificação do óleo de candeia pelos processos combinados de extração em alta pressão e adsorção em coluna. Obter dados experimentais da cinética de extração, dados de equilíbrio de fases dos sistemas óleo e solvente e análise dos adsorventes na etapa de purificação, as quais são essenciais para o processo de ampliação de escala de uma unidade de extração e purificação do óleo de Candeia.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência do dióxido de carbono e propano na extração do óleo essencial de candeia;
- Realização de extração com solvente orgânico da madeira de candeia para comparação dos resultados de rendimento e teor de α -bisabolol nas amostras
- Avaliar os efeitos da temperatura e pressão na solubilidade e no rendimento do óleo extraído com dióxido de carbono supercrítico e propano pressurizado;
- Determinação experimental e modelagem matemática da cinética de extração do óleo de candeia para ambos os solventes;
- Avaliar dois materiais adsorventes (sílica gel e alumina) na etapa de purificação do óleo de candeia.
- Obtenção e modelagem dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas: dióxido de carbono supercrítico + óleo de candeia e propano pressurizado + óleo de candeia;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Candeia

Muitas espécies florestais embora pouco conhecidas possuem um grande potencial econômico a ser explorado. Uma dessas é a candeia (*Eremanthus erythropappus*).

A candeia tem várias espécies: *Eremanthus arboreus* (Gardner) MacLeish, *Eremanthus brasiliensis* (Gardner) MacLeish, *Eremanthus polycephalus* (DC.) MacLeish, *Eremanthus glomerulatus* Less., *Eremanthus incanus* (Less.) Less e *Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish. Destas, as duas últimas são as de maior ocorrência e a última é a espécie estudada neste trabalho.

A candeia (*Eremanthus erythropappus*), que pode ser visualizada na Figura 3.1, é classificada como da família Asteraceae, pertence ao grupo ecológico das pioneiras e é considerada precursora na invasão de campos (CARVALHO, 1994). É uma árvore cuja altura varia de 2 a 10 m, podendo seu diâmetro atingir 35 cm.



FONTE: SCOLFORO *et al.* (2003)

Figura 3.1 - Árvore da Candeia (*Eremanthus erythropappus*)

O tronco desta árvore possui uma casca grossa e cheia de fendas. As folhas possuem dupla coloração, sendo esta uma característica marcante. Na parte superior são verdes e na parte inferior possuem um tom branco e são aveludadas (CORRÊA, 1931). As folhas são simples, opostas com pilosidade cinérea (CHAVES & RAMALHO, 1996). As flores são hermafroditas e se apresentam em inflorescências de cor púrpura nas extremidades dos ramos (ARAÚJO, 1944). As características das folhas e de inflorescência facilitam a identificação da espécie mesmo à distância.

Uma característica importante da candeia é que ela se desenvolve em solos pouco férteis e rasos e, principalmente, em altitudes variando entre 1000 e 1700 m. Enfim, esta se desenvolve em locais onde outras espécies florestais ou mesmo culturas agrícolas teriam dificuldade de sobreviver.

Segundo PEDRALLI *et al.* (1996) a espécie é frequentemente encontrada em áreas campestres dos estados de Minas Gerais, São Paulo, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro. Forma amplos grupos nos serrados, campos e lugares devastados. CARVALHO (1994) cita que a candeia não ocorre apenas no Brasil, mas também, no nordeste da Argentina, norte e leste do Paraguai. Mesmo com menor ocorrência a candeia é encontrada em outros estados brasileiros, como Goiás, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Distrito Federal.

A madeira da candeia é utilizada para moirões, esteios, caibros, postes, tacos, vigas, entre outros, devido a sua durabilidade e resistência ao esmagamento, umidade e putrefação. Sua lenha é de alta qualidade queimando mesmo verde. No entanto, a fumaça possui um odor desagradável, devido a uma substância oleosa que quando em contato com o ar se solidifica, formando algo semelhante a cerumes com odor peculiar e intenso (MORI, 2008).

3.2 Óleos Essenciais

Segundo SIMÕES & SPITZER (1999), óleos essenciais são também conhecidos como óleos voláteis, óleos etéreos ou simplesmente essências. São misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas.

As denominações dadas a estes óleos devem-se às suas características físico-químicas. Geralmente, à temperatura ambiente se apresentam de forma líquida com aparência oleosa, por este motivo são considerados óleos. Alguns apresentam aroma agradável, sendo assim chamados de óleos voláteis ou essências. A denominação óleos etéreos se deve ao fato de os mesmos serem solúveis em solventes orgânicos apolares, como o éter (VITTI & BRITO, 2003).

Segundo LAVABRE (1992), os óleos essenciais são encontrados em diversas plantas, nas flores, folhas, raízes, casca, caule e sementes. Encontra-se em formas de pequenas gotas entre as células das plantas, onde agem como hormônios reguladores e catalisadores.

Os óleos essenciais são caracterizados por seus odores, aparência oleosa e facilidade para volatilizar à temperatura ambiente. São produtos de alto valor agregado, porém algumas substâncias dessa mistura complexa são facilmente termo degradáveis (FILIPPIS, 2001).

Os óleos essenciais são empregados na indústria farmacêutica devido a suas propriedades assépticas, digestivas, sedativas e analgésicas. Também são utilizados na indústria de cosméticos e na indústria de alimentos. (Germer, 1989, citado por PAVIANI, 2004).

3.2.1 Óleo da Madeira de Candeia e sua Composição Química

É sabido que vários fatores como luminosidade, umidade, estação do ano, parte da planta, genética, disponibilidade de nutrientes, entre outros, podem afetar significativamente a síntese de substâncias naturais dos vegetais. LOPES *et al.* (1991) demonstraram a variabilidade na composição química no óleo essencial da madeira de candeia quando coletada em diferentes localidades, sendo possível que, durante a vida ocorram alterações metabólicas significativas ocasionando mudanças na composição química do óleo essencial.

O óleo da madeira de candeia é extraído por métodos convencionais, como a destilação a vácuo, separação por membrana, extração com solventes

orgânicos e arraste a vapor. Em geral estes processos apresentam baixos rendimentos.

O processo comumente empregado em escala industrial é por arraste a vapor e, o rendimento obtido se encontra na faixa de 0,5 a 2% em relação à massa seca de madeira (MORI, 2008).

Os produtos presentes no óleo extraído são: terpenos, ácidos resinosos, polifenóis, flavonóis, antocianinas, quinonas, estilbenos, lignanas, taninos, tropolôneos, glucosídeos, álcoois, açúcares, ácidos graxos e minerais (Foekel, 1977; Kramer e Kozłowski, 1979 citados por MORI, 2008).

O óleo extraído da Candeia (*Eremanthus erythropappus*) é constituído por aproximadamente 85% de α -bisabolol, substância de grande aplicação industrial no segmento de cosméticos e na área farmacêutica (SCOLFORO, *et al.* 2003).

GALDINO *et al.* (2003) analisaram óleos obtidos de diferentes lotes de madeira de candeia foi verificado um teor de α -bisabolol entre 63,10% e 72%.

SIQUEIRA (2002) verificou que o componente do óleo que se apresenta em maior proporção é o α -bisabolol (66,11%) e outros componentes identificados como o bisabolol oxidado (6,2%), beta-bisabolol (6%), alfa-eudesma (4,3%), etanona (4,2%) e azuleno (1%).

NASCIMENTO *et al.* (2004) determinaram a constituição química do óleo extraído da madeira de candeia, apresentada na Tabela 3.1, utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Tabela 3.1 - Constituintes do óleo de candeia bruto

Componente	%
ácido isovalérico	0,63
eugenol	traço
β -elemeno	0,16
bergaboteno	0,41
humuleno	0,23
γ -salineno	0,26
cedreno	0,46
ar-curcumeno	traços
β -salineno	1,25
α -salineno	0,82
zingibereno	traços
β -bisaboleno	1,46
α -bulneseno	traços
α -bisaboleno	3,24
β -himachaleno	1,74
sesqui-felandreno	0,20
óxido de cariofileno	0,22
óxido de himachaleno	0,22
óxido de bisabolol I	0,44
óxido de bisabolol II	2,51
α-bisabolol	77,50
costol	0,20
dihidrocostunolida	0,12
dihidroemarantina	traços
costunolida	0,44

Fonte: (NASCIMENTO, 2004)

3.2.2 α -bisabolol

O Bisabolol (Figura 3.2), formalmente identificado como (-)- α -Bisabolol conhecido também como levomenol, cuja nomenclatura oficial é (-)-6-metil-2-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)-5-hepten-2-ol é um álcool sesquiterpênico, monocíclico, com um grupo hidroxila terciário e um anel de seis membros e duas insaturações trissubstituídas. Possui a fórmula mínima $C_{15}H_{26}O$, peso molecular de 222,37g, número CAS (Chemical Abstracts Service): (-) [23089-26-1] e para o racemato (\pm) [515-69-5], densidade igual a 0,9223g/mL e ponto de ebulição de 153°C a 12mmHg. É uma substância natural, extraída de várias espécies de plantas, arbustos e árvores (LOPES, 2010). Na natureza, ocorre nas formas enantioméricas (+) e (-), sendo que somente o enantiômero (-) tem atividades biológicas (LOPES, 2010).

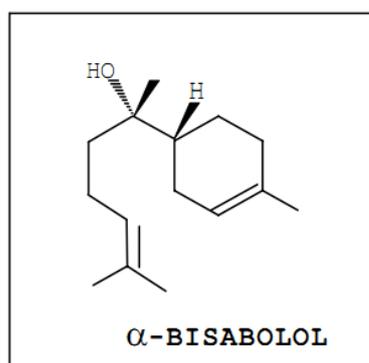


Figura 3.2 - Fórmula estrutural do α -bisabolol

Também pode ser encontrado no óleo essencial de plantas como a camomila (*Matricaria recutita*) e a *Auxemma glazioviana*, conhecida popularmente, no Nordeste do Brasil, como pau branco (COSTA *et. al*, 2007).

O α -Bisabolol é um óleo viscoso incolor de aroma agradável, odor floral fraco. Segundo LOPES (2010) apresenta baixa toxicidade (LD50 em animais = 13-14 g/kg) e possui propriedades biocidas.

CAMOLESI (2007) cita as principais propriedades físico-químicas do α -bisabolol:

- Estabilidade química;
- Não apresenta decomposição e degradação quando incorporado em formulações cosméticas;
- Odor característico é levemente amadeirado e floral;
- Líquido transparente e levemente amarelado;
- Não possui sabor;
- Possui boa solubilidade em álcool etílico e isopropílico, óleos naturais, minerais, sintéticos e, com a ajuda de solubilizantes, podem-se obter soluções aquosas límpidas;
- Insolúvel em água e glicerina;

O mercado brasileiro consome cerca de 10 toneladas/ano de α -bisabolol, enquanto o volume consumido no exterior gira em torno de 80 toneladas/ano. Sendo assim, o mercado necessita de 90 toneladas/ano. Para isso se faz necessário mais de 11.000 m³ de madeira extraída e processada, sendo a maioria de forma ilegal (IMAFLOA, 2007).

No Brasil, cinco indústrias extraem o óleo de candeia natural bruto (Tabela 3.2), apresentando uma produção anual estimada em cerca de 170 mil quilos. Grande parte dessa produção é exportada para países europeus. Destas cinco indústrias apenas três produzem o α -bisabolol, obtido a partir da destilação do óleo bruto. (MORI, 2008).

Por apresentar uma fonte de renda significativa, a espécie vem sendo intensamente explorada em suas regiões de origem, o que tem causado forte redução da sua área de ocorrência natural (GALDINO, *et al.* 2003).

Os produtos obtidos da candeia alcançam preços relativamente altos no mercado. Por exemplo, os pequenos empreendimentos que extraem o óleo essencial pagam entre R\$ 60,00 e R\$ 80,00 pelo estéreo de madeira. Já os produtores rurais pagam de R\$ 35,00 a R\$ 50,00 pela dúzia de mourões. O óleo da candeia natural e o α -bisabolol são comercializados nos mercados nacional e internacional, por até US\$ 27.00 e US\$ 60.00 por quilo, respectivamente (SCOLFORO, *et al.* 2007).

Tabela 3.2 - Indústrias que extraem o óleo de candeia natural bruto e/ou α -bisabolol natural.

Empresa	Município	Estado
Citróleo Óleos Essenciais Indústria e Comércio Ltda. *	Torrinha	São Paulo
Purita Óleos Essenciais Indústria e Comércio Ltda. *	Torrinha	São Paulo
Diberger Óleos Essenciais S.A. ***	Barra Bonita	São Paulo
Citrominas Óleos Essenciais Ltda. **	Carrancas	Minas Gerais
Citroflora Ltda **	Morro do Pilar	Minas Gerais
Atina Ind. E Com. De Produtos Florestais Não Madeireiros S.A. *	Pouso Alegre	Minas Gerais
Destilaria Maripá – Óleos Essenciais **	Maripá	Paraná

* produção de óleo de candeia natural bruto e α -bisabolol

** produção de óleo de candeia natural bruto

*** produção de α -bisabolol

Fonte: MORI (2008)

O α -bisabolol tem sido empregado na indústria farmacêutica e cosmética como ingrediente ativo de certas formulações. Apresenta propriedades antiflogísticas, cicatrizantes, anti-inflamatória e melhora a estabilidade de certos produtos. Também tem sido utilizado como fixador de perfumes e como substituto ao azuleno (substância ativa da camomila) em produtos cosméticos, para profilaxia e cuidados da pele. Desta forma, o bisabolol é indicado para produtos de higiene e cuidados com bebê e de crianças, para cremes de pele delicada, bronzeadores, protetores solares, loções pós-sol, pós-barba, pós-depilação, creme dental, enxaguatório bucal, protetores labiais, loção capilar protetora, creme peeling de limpeza e estímulo da circulação, loção antiacne, emulsão para pele, lenços umedecidos para retirada de maquiagem, make-up, creme tonificante da pele, entre outros (Citróleo, 2006 citado por CAMOLESI, 2007).

Estudos recentes mostram que o α -bisabolol é um inibidor para o glioma (tumor maligno) em ratos e humanos (CAVALIERI *et al.*, 2004; SIMIONATTO,

2004). Estudos indicaram o α -bisabolol como o fungicida do futuro (PAULI, 2006).

3.3 Extração Supercrítica

Nos últimos anos, a demanda internacional dos óleos essenciais obtidos de matérias-primas vegetais tem aumentado o interesse por novos processos de extração, visando melhorar a qualidade dos extratos obtidos das plantas, bem como, baixar custos operacionais de processo (MAUL, 1999). O método de extração utilizado influencia na reprodução fiel das fragrâncias naturais dos vegetais (SERAFINI *et al.*, 2001).

Os primeiros processos de extração utilizados foram a digestão de flores e condimentos em óleos e gorduras, e de ervas e partes de plantas em água e vinho. Alguns óleos essenciais eram obtidos por prensagem a frio. No final da década de 70 na Alemanha um novo processo foi utilizado para a descafeinação de café, a extração com fluido supercrítico (MOORE *et al.* 1994).

A tecnologia envolvendo fluidos supercríticos caracteriza-se como um procedimento de obtenção de produtos de elevada qualidade, sem os inconvenientes relacionados à alteração de suas propriedades e à presença de resíduos de solvente, geralmente associados aos processos convencionais (MCHUGH & KRUKONIS, 1993).

Segundo JAHN (2004) a extração com gases pressurizados pode ser utilizada para diferentes aplicações. Esse tipo de extração pode ser utilizado em produtos naturais e alimentos, em processamento de hidrocarbonetos pesados, regeneração, adsorventes, catalisadores e filtros.

A extração com fluido supercrítico, se corretamente planejada, evita a necessidade de etapas adicionais de purificação dos extratos, além de ser uma técnica simples, que envolve poucas etapas e possui um rendimento superior às técnicas convencionais com tempo inferior de extração. A extração com fluidos supercríticos apresenta ainda as seguintes vantagens em relação aos solventes comumente utilizados:

- Ausência de resíduos do solvente nos produtos, já que este é separado do produto pela redução do poder de solvatação, ou seja, pela diminuição da pressão ou aumento da temperatura.
- Uma variedade de solventes pode ser utilizada, já que as características da extração se devem principalmente às condições termodinâmicas;
- A seletividade de um dado soluto, já que esta pode ser controlada manipulando-se a densidade do solvente ou ainda, adicionando-se um co-solvente (Reverchon e Osséo, 1994; Lanças, *et al.* 1997, citados por NIMET, 2009).

A principal desvantagem da extração supercrítica é o elevado custo de estruturação inicial, uma vez que, trabalhar com elevadas pressões exige equipamentos de qualidade e equipamentos auxiliares de segurança. Entretanto, SOVOVÁ *et al.* (1994) afirmaram que embora os equipamentos de alta pressão sejam mais caros do que aqueles usados nos processos de separação convencional, o custo de operação é geralmente inferior, conseqüentemente, os custos totais são comparáveis se os processos são realizados em condições ótimas de operação.

A extração supercrítica consiste de duas etapas. A primeira é a etapa da extração, onde o solvente supercrítico atravessa de forma contínua o leito onde estão as partículas sólidas, dissolvendo os componentes solúveis da matriz. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente no leito, mantendo a pressão constante. O leito é encamisado para que se possa fazer o controle da temperatura. A segunda etapa é a separação do extrato do solvente, que ocorre devido à diferença de pressão na saída do extrator.

3.3.1 Fluido Supercrítico

A temperatura crítica (TC) é a temperatura máxima na qual um vapor pode ser convertido em líquido por um aumento de pressão. A pressão crítica (PC) é a pressão máxima na qual um líquido pode ser convertido em vapor por um aumento de temperatura. Quando a substância atinge esta temperatura e esta pressão crítica, é encontrado o ponto crítico que é único para cada substância. Sendo assim, um fluido supercrítico é definido como qualquer substância que se encontra acima de sua temperatura e pressão críticas.

A Figura 3.3 apresenta um diagrama de fases genérico de pressão *versus* temperatura. Neste diagrama são apresentadas três curvas: curva de sublimação, curva de fusão e curva de ebulição. Estas definem as regiões correspondentes aos estados gasoso, líquido e sólido. A curva definida pelos limites gás-líquido termina em um ponto conhecido como ponto crítico (TAYLOR, 1996).

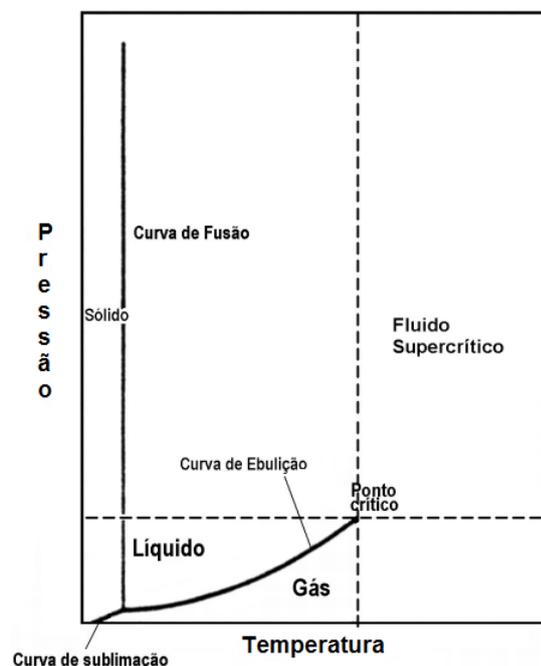


Figura 3.3 - Diagrama de fases pressão *versus* temperatura

A combinação das propriedades das fases líquida e vapor, característica do estado supercrítico, ocorrem de forma vantajosa para a utilização dos fluidos

supercríticos como solventes. Em determinadas regiões do diagrama de fases, o fluido supercrítico (FSC) possui densidade próxima à do líquido (o que fortalece as suas propriedades de solvente). Por outro lado, a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial apresentam valores próximos aos do estado gasoso, o que torna as propriedades de transporte favoráveis ao processo de extração (grande molhabilidade e poder de penetração nas matrizes porosas dos sólidos). Todas estas propriedades singulares fazem dos FSC um meio bastante interessante também para reações químicas (MCHUGH & KRUKONIS, 1993).

As propriedades críticas são características particulares de cada substância. Várias substâncias podem ser utilizadas para a extração supercrítica. Na Tabela 3.3 são apresentadas as condições críticas de alguns gases e líquidos que podem ser utilizadas como solvente.

Tabela 3.3 - Propriedades críticas de vários solventes que podem ser empregados na extração supercrítica.

Solvente	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)
Dióxido de Carbono	31,10	73,76
Etano	32,30	48,84
Etanol	240,75	61,40
Etileno	9,30	50,36
Propano	96,70	42,45
Propileno	91,90	46,20
Ciclohexano	280,30	40,73
Benzeno	289,00	48,94
Tolueno	318,60	41,14
Clorotrifluormetano	28,90	39,21
Triclorofluormetano	198,10	44,07
Amônia	132,50	112,77
Água	374,20	220,48

FONTE: DIEHL 2008

A escolha do solvente a ser empregado na extração supercrítica depende dos compostos que se deseja solubilizar.

O processo de extração supercrítica baseia-se principalmente na capacidade de solubilização do soluto no solvente utilizado. Dessa forma, a solubilidade do produto desejado em solventes supercríticos é um dado de fundamental para que se possa realizar a escolha do solvente, a determinação de rendimentos, o dimensionamento e principalmente a otimização do processo de extração. (PEDERSSETTI, 2008)

É interessante que o fluído utilizado na extração supercrítica apresente boa solubilidade no soluto a ser extraído, seja inerte e de fácil separação do produto, tenha baixo custo e deve ser atóxico (HIERRO, 1994).

O dióxido de carbono por ser apolar extrai preferencialmente compostos apolares. Quando se deseja extrair um número maior de compostos, pode-se utilizar como alternativa os co-solventes. Estes são compostos orgânicos com polaridade intermediária entre o dióxido de carbono e o composto que se deseja solubilizar (CAMPOS, 2005).

O fluido mais utilizado para extração supercrítica é o dióxido de carbono, apresentando vantagens de não deixar resíduos nos produtos, ser de fonte renovável, de baixo custo e não degradar o meio ambiente.

Alguns estudos realizados, que serão apresentados no próximo tópico, mostram que o propano em condições subcríticas também tem sido utilizado para extração de produtos naturais. Mesmo o propano não apresentando as vantagens do dióxido de carbono, ele é relativamente barato e não deixa resíduo tóxico. Deve-se levar em conta que a solubilidade do propano é maior quando comparada a solubilidade do dióxido de carbono em óleos vegetais e, que as pressões envolvidas na extração são mais baixas para o propano. Dessa forma, do ponto de vista econômico, processos com baixas pressões e temperaturas podem reduzir custos na extração, apresentando alto rendimento, tempos menores e menor consumo de solvente. (ILLÉS *et al.* 1997; ILLÉS *et al.* 2000; BRAVI *et al.* 2002; CORSO, 2008; FREITAS *et al.* 2008; PEDERSSETTI, 2008).

A extração com fluído supercrítico é uma área de interesse de inúmeros pesquisadores ao redor do mundo, tanto na área experimental quanto teórica. Na

área experimental, os tópicos de maior interesse são a influência das condições operacionais sobre o rendimento, a composição química do óleo essencial e a cinética de extração. Como comparativo utilizam-se resultados obtidos por métodos convencionais de extração. Na área teórica, os estudos concentram-se no desenvolvimento de modelos matemáticos para representar a cinética de extração, bem como modelos termodinâmicos que permitam a predição do comportamento das fases a pressões elevadas. REVERCHON & MARRONE (2001) e MEIRELES (2008) apresentaram algumas revisões na literatura tratando sobre este assunto.

3.3.2 Aplicações e Estudos Recentes

A extração supercrítica pode ser usada para vários processos nos diversos tipos de indústria. A Tabela 3.4 apresenta as possíveis aplicações para essa tecnologia.

Tabela 3.4 - Possíveis aplicações do CO₂ supercrítico

Indústria	Finalidade
Alimentos e bebidas	Obtenção de aromas e essências, pigmentos naturais, gorduras animais, fosfatídios, condimentos (ex. baunilha, pimenta, cravo), gorduras e óleos vegetais a baixas temperaturas, aromas de frutas, lúpulo, café e chá sem cafeína
Farmacêutica	Obtenção de extratos de plantas (ex. valeriana, camomila) e princípios ativos para drogas (ex. penicilinas e esteroides).
Cosméticos	Obtenção de óleos essenciais, substâncias ativas de origem vegetal, óleos e gorduras de alto valor agregado (ex. ácidos graxos e substâncias presentes em óleos).

FONTE: SANDI (2003)

Para que se possa utilizar com sucesso essa tecnologia, muitos estudos estão sendo realizados para aprimorar os processos.

ILLÉS *et al.* (1997) estudaram a extração de óleo de sementes de rosa mosqueta utilizando como solventes o CO₂ supercrítico, a mistura CO₂ + propano subcrítica e propano subcrítico como solventes. Para o CO₂ foram utilizadas as condições de 35 °C e 100 bar e 55 °C e 400 bar. Para a mistura CO₂ + propano empregou-se temperatura de 28 °C e pressões de 80, 100 e 120 bar. Quando o solvente utilizado foi o propano, analisaram a temperatura de 25 °C com pressões de 50 e 80 bar. Observaram que as condições empregadas foram eficientes na obtenção do óleo, porém, a composição de ácidos graxos presente não apresentou mudança significativa quando variadas as condições de extração. Ainda, mostraram que em comparação com o modo convencional (Soxhlet) as condições estudadas, principalmente a que utilizou apenas propano subcrítico como solvente, se mostraram mais eficientes na extração de vitaminas e antioxidantes.

ILLÉS *et al.* (2000) estudaram a extração de óleo de sementes de coentro utilizando CO₂ supercrítico e propano subcrítico como solventes. Para o CO₂ utilizaram temperatura de 35 °C e pressões de 200 e 300 bar e para o propano utilizaram temperatura de 25 °C e pressões de 50, 80 e 100 bar. Os autores verificaram que o propano apresentou poder de solvatação muito maior do que do CO₂.

HAMDAN *et al.* (2008) estudaram a extração de óleo de cardomomo com CO₂ supercrítico e propano subcrítico como solventes. Para o CO₂ supercrítico foram utilizadas temperaturas de 35 e 55 °C, e pressões de 100 e 300 bar; para CO₂ subcrítico os experimentos foram realizados a 25 °C e pressões de 80 e 100 bar. Para o propano subcrítico utilizaram temperatura de 25 °C e pressões de 20 e 50 bar. Após o estudo verificou-se que o propano teve maior capacidade de extração, apresentando um óleo de cardomomo de melhor qualidade e uma fração solvente/óleo menor, reduzindo assim os custos do processo de extração.

CORSO (2008) avaliou a extração do óleo de gergelim utilizando CO₂ supercrítico e propano subcrítico como solventes. Para o CO₂ foram testadas temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 190, 220 e 250 bar; para o propano utilizou temperaturas de 30, 45 e 60 °C e pressões de 80, 100 e 120 bar. Verificou que o propano apresentou maior poder de solvatação quando comparado ao CO₂ e ao Soxhlet. Também se constatou que os ácidos graxos

presentes no óleo de gergelim não foram modificados com as diferentes condições de extração. Concluiu-se que o rendimento mais alto foi obtido na extração com propano em um tempo inferior aos outros processos de extração.

FREITAS *et al.* (2008) estudaram a extração de óleo de sementes de uva com CO₂ e propano pressurizados. Os experimentos foram realizados em temperaturas de 30 a 60 °C, e pressões de 60 a 254 bar. Como o propano apresenta uma maior solubilidade no óleo de uva, apresentou também maior rendimento em tempo menor de extração. Quanto às características químicas, o óleo obtido com propano apresentou menores concentrações de glicerol livres do que o extraído com CO₂.

PEDERSSETTI (2008) estudou a extração do óleo de canola utilizando CO₂ supercrítico e propano subcrítico. Para o CO₂ as temperaturas utilizadas foram de 40, 50 e 60 °C e pressões de 200, 225 e 250 bar; para o propano foram utilizadas temperaturas de 30, 45 e 60 °C e pressões de 80, 100 e 120 bar. Verificou que as condições de extração não modificaram a composição em ácidos graxos do óleo de canola. A extração com propano apresentou maior rendimento em tempo de extração inferior.

NIMET (2009) analisou a extração do óleo de sementes de girassol utilizando como solvente dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 190, 220 e 250 bar para o dióxido de carbono, e temperaturas de 30, 45 e 60 °C e pressões de 80, 100 e 120 bar para propano. Também foram realizadas extrações com hexano para a comparação do rendimento. Os resultados mostraram que extrações com propano subcrítico apresentaram maior taxa de extração quando comparado ao dióxido de carbono e ao hexano.

Nos trabalhos realizados utilizando propano como solvente em extrações de óleos vegetais, percebe-se que o mesmo apresentou maior rendimento nas condições de extração utilizadas. Porém, não foram encontrados trabalhos utilizando este tipo de solvente na extração do óleo de candeia.

Apesar de a tecnologia supercrítica ter se mostrado um processo viável para a obtenção de extratos com alta qualidade, a extração supercrítica ainda é ignorada pelas indústrias de diversos países. Segundo PRADO (2010), mais de

200 plantas de extração por fluídos supercríticos estão em operação no mundo, a maioria delas dedicada a extração e/ou fracionamento de biomoléculas. As primeiras indústrias a entrar em funcionamento estavam localizadas na Europa e nos Estados Unidos. No entanto, entre 1998 e 2001, 14 novas indústrias foram instaladas na China, Japão e Taiwan (DEL VALLE *et al.*, 2005). Porém, não existe nenhuma indústria de extração supercrítica localizada na América Latina, sendo a principal causa o alto investimento inicial quando comparado a outros métodos de extração convencionais (MEIRELES, 2008).

No entanto, a entrada da China no mercado de equipamentos para a extração supercrítica contribuiu significativamente para a redução dos custos. Antigamente, apenas os Estados Unidos e a Europa fabricavam equipamentos para esta tecnologia e a aquisição dos materiais necessários custava cerca de US\$ 2 milhões de dólares, hoje esse valor teve uma redução de 50%, ou seja, com pouco mais de US\$ 1 milhão é possível implantar uma indústria de alto nível (PRADO *et al.*, 2010).

3.3.2.1 Revisão de Modelos da Curva Cinética

Um dos meios de compreensão e descrição do processo de extração consiste na construção de modelos matemáticos, os quais podem ser obtidos a partir dos mecanismos de transferência de massa e da termodinâmica de equilíbrio de fases para altas pressões.

A modelagem das curvas cinéticas para a extração supercrítica de óleos vegetais tem sido bastante estudada e alguns resultados foram reportados na literatura (COCERO & GARCÍA, 2001; REVERCHON & MARRONE, 2001).

Vários modelos estão disponíveis na literatura, todavia, não existe um modelo aceito como referencial para todos os sistemas. A maioria destes considera apenas a mistura binária, ou seja, o dióxido de carbono como solvente e o extrato como sendo um pseudo componente.

A razão é que as cinéticas de extração dependem do substrato sólido, sendo assim, o modelo que é indicado para um sistema pode não ser satisfatório

para descrever os fenômenos de transferência de massa para outro sistema (MARTÍNEZ, 2002; GASPAR *et al.* 2003).

Em geral, segundo GASPAR *et al.* (2003), os modelos reportados na literatura podem ser divididos em três categorias:

- modelos empíricos;
- modelos baseados no balanço de massa na fase fluida, em que a resistência é no filme externo;
- modelos baseados no balanço de massa na partícula, modelo difusivo.

Segundo PEDERSSETTI (2008) algumas das considerações utilizadas pelos modelos matemáticos para descrever o processo de extração supercrítica são:

- Considera-se que a difusão no sólido é o mecanismo que controla a transferência de massa e não se leva em conta as variações de concentração do extrato na fase fluida.
- Considera-se que a maior parte solúvel do extrato encontra-se na primeira parte da curva de extração; a resistência à transferência de massa pela difusão é considerada como negligenciável, portanto pode-se considerar que a concentração da partícula altera-se somente com o tempo.

3.4 Mecanismos de Transferência de Massa

Segundo MERCALI (2009), a transferência de massa é definida como a massa em trânsito, que ocorre devido à diferença de concentração das espécies na mistura ou a migração de uma ou mais espécies químicas em um meio, seja esse sólido, líquido ou gasoso. A transferência de massa pode ocorrer por dois mecanismos, convecção e/ou difusão.

A convecção é o mecanismo de transferência de massa que ocorre através de um fluido em movimento. Quando o escoamento do fluido ocorre por ação de agentes externos (bombas, ventiladores, centrífugas ou ventoinhas), diz-se que esta convecção é forçada. Quando apenas a força de empuxo que atua sobre o fluido é a responsável por induzir correntes, tem-se a convecção livre.

A difusão se dá em nível molecular, no qual a diferença de potencial químico das espécies faz com que ocorra o movimento aleatório das moléculas. Esses movimentos aleatórios fazem com que, do ponto de vista macroscópico, seja transportado soluto das zonas mais concentradas para as menos concentradas. A difusão acontece em sólidos, líquidos e gases, no entanto, por ser influenciada pelo espaçamento molecular, ocorre mais facilmente em gases do que em líquidos e mais facilmente em líquidos do que em sólidos.

3.4.1 Adsorção

A adsorção trata-se da transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção existem forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Isso faz com que as moléculas presentes na fase fluida movam-se para a zona interfacial. A adsorção física envolve as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química estão envolvidas interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, permitindo assim que ocorra a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Somente a adsorção física é apropriada para operações contínuas, pois, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (ARROYO, *et al.*, 2000).

O processo de separação por adsorção se baseia no fato de que alguns componentes são atraídos mais do que outros para a superfície do adsorvente. Desta forma, ocorre uma mudança nas propriedades da fase fluida e nas vizinhanças da superfície do adsorvente, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. Em contrapartida, o processo inverso no qual a quantidade do adsorvato diminui é denominado dessorção. (PAVIANI, 2004)

3.4.2 Adsorventes

Uma das principais etapas para o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente. A palavra adsorvente aplica-se a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas.

Como a adsorção é um fenômeno que ocorre na superfície, uma das principais características de um adsorvente é possuir uma elevada área superficial, sendo estes na sua maioria materiais porosos. No entanto, outras características também são importantes como: apresentar alta capacidade de adsorção, seletividade, ser barato e possuir uma vida útil longa. Os adsorventes podem ser amorfos, sem possuir uma estrutura cristalina ordenada, possuindo poros de diâmetro variável e não uniformes. Os adsorventes que apresentam estas características são denominados tradicionais e como exemplo tem-se o carvão ativado, sílica gel, resinas de troca iônica e alumina. As curvas de Gauss são utilizadas para demonstrar a distribuição dos diâmetros dos poros dentro das partículas adsorventes, podendo variar numa faixa estreita ou dentro de uma grande faixa (RUTHVEN, 1984).

Para este estudo foram testados os adsorventes sílica gel e alumina.

3.4.2.1 Sílica Gel

A sílica-gel (Figura 3.4) é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade que é obtida por desidratação parcial de polímeros do ácido silícico ou por precipitação da sílica. Sua fórmula molecular é $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Este polímero

se aglomera sob forma de micropartículas, aproximadamente esféricas, durante o processo de secagem. Apresenta dimensão razoavelmente uniforme, compreendida entre 2 a 20 nm (CAVALCANTE Jr., 1998; GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1991; AMORIM, 2007).

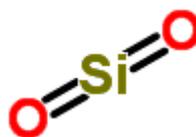


Figura 3.4 - Fórmula estrutural da sílica gel

A microporosidade obtida é dependente principalmente das dimensões originais das micropartículas. A forma esférica garante uma alta densidade aparente e reduz a queda de pressão nos leitos. A sílica gel microporosa possui uma área superficial elevada podendo alcançar 800 m²/g, propiciando assim uma alta capacidade dessecante, chegando a adsorver água no patamar de 40% do seu peso (RUTHVEN, 1984; AMORIM, 2007).

Apresenta maior afinidade por moléculas polares e sua maior aplicação é como dessecante (RUTHVEN, 1984) na remoção de umidade de correntes gasosas, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos (CAVALCANTE Jr., 1998; GOMIDE, 1988). Destaca-se por não ser tóxica, quimicamente estável, apresentar boa resistência mecânica e baixo custo. (AMORIM, 2007)

3.4.2.2 Alumina

Alumina ativada são óxidos e hidretos de alumínio obtidos normalmente a partir da bauxita (Al₂O₃•3H₂O) ou do monohidrato, por desidratação e cristalização a elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984). É um adsorvente poroso, apresentando área específica em torno de 150 a 500 m²/g, para poros entre 1,5 a 6 nm (AMORIM, 2007). Possui caráter alcalino, porém, se necessário pode ser

modificada para apresentar características neutras ou ácidas. Possui resistência mecânica comparável à sílica e resistência química superior. É estável e apresenta afinidade por compostos orgânicos e de natureza anfótera. (CURBELO, 2002; RIBEIRO, 2009).

A alumina é o segundo adsorvente mais utilizado. Sua maior aplicação é a desidratação de correntes gasosas e líquidas, também é utilizada para dessulfurização de derivados de petróleo (KALICHEVSKY & KOBE, 1958). Em aplicações específicas, é usada na remoção de contaminantes de correntes líquidas e possui afinidade com a água semelhante a da sílica gel (CAVALCANTE Jr., 1988; AMORIM, 2007).

3.5 Equilíbrio de Fases

A tecnologia de extração por fluidos supercríticos necessita de estudos sobre os fenômenos que ocorrem a altas pressões. A análise do comportamento de fases é utilizada para analisar as propriedades termodinâmicas de misturas de fluidos (NDIAYE, 2004).

Para se medir o equilíbrio de fases em altas pressões podem-se empregar alguns métodos experimentais que podem ser classificados de duas formas: como as fases são analisadas (FORNARI *et al.*, 1990) ou conforme o deslocamento de uma fase em relação a outra.

Os métodos são divididos em três categorias:

- Métodos Dinâmicos
 - Extrativo (Saturação)
 - Contínuo

- Métodos Estáticos
 - Sintético
 - Analítico

- Métodos com Recirculação

Segundo NDIAYE (2004), os dois tipos de métodos dinâmicos se diferenciam pela forma com a qual se estabelece o equilíbrio entre as fases envolvidas. Caracterizam-se por apresentar um sistema em que haja um deslocamento de pelo menos uma das fases em relação à outra. A principal característica do método estático é que o sistema é fechado e as composições das fases podem ser definidas pelo método sintético, onde são determinadas indiretamente (visualmente), ou pelo método analítico, em que ocorre a retirada de amostras das fases para posterior análise. O método de recirculação apresenta características do método dinâmico e do método estático, pois ocorre fluxo de uma fase em relação à outra e há retirada de amostras nas fases de equilíbrio.

O conhecimento do equilíbrio das fases a altas pressões é fundamental para que se possa aperfeiçoar e operar processos de fracionamento e/ou modelagem do sistema, pois auxilia na seleção das regiões adequadas de operação (STUART, 2000)

Este estudo também pode ser utilizado em estudos de misturas multicomponentes, onde suas propriedades estão diretamente relacionadas à distribuição de moléculas em múltiplas fases (SANTOS *et al*, 2008).

Por promover vários benefícios aos processos supercríticos, o estudo do equilíbrio de fases já foi realizado por vários autores.

ACOSTA *et al.* (1996) apresentaram estudos de equilíbrio de fases de vários óleos e gorduras vegetais como óleos de sementes de palma, coco, mamona, soja e azeite. Também foram analisados triglicerídeos puros tais como trilaurina e trioleína. Foram coletados cerca de 800 dados numa faixa de temperatura de 30 a 80 °C e pressão de 1 a 1500 atm. Os resultados mostraram que, numa determinada condição de temperatura e pressão, o volume específico dos óleos diminui com o aumento do grau de insaturação.

SOVOVÁ *et al.* (2001) estudaram a solubilidade, pelo método dinâmico com CO₂ supercrítico, dos óleos de groselha e da casca de uva, numa faixa de temperatura de 40 a 60 °C, em pressões de até 290 bar.

FLORUSSE *et al.* (2003) analisaram o equilíbrio de fases de sistemas binários, formados por triglicerídeos (tributirina, tricaproína e tricaprilina) e CO₂. Para este estudo fez-se o uso do método dinâmico contínuo com temperaturas entre 276 e 368 K e pressões de até 150 MPa.

A grande maioria dos autores que estudam o equilíbrio de fases e sua modelagem matemática analisam sistemas de misturas binárias. No entanto, o presente trabalho se baseia em óleo vegetal e por se tratar de um sistema natural é formado por diversos compostos.

3.6 Fracionamento do Óleo de Candeia

A pesquisa com óleos essenciais e seus derivados tem crescido nos últimos anos, buscando o máximo de aproveitamento da matéria-prima, pelas indústrias de alimentos, farmacêuticas e de perfumes. O fracionamento de óleos vegetais pode ocorrer por várias razões como a busca de novas fragrâncias ou matérias-primas aromáticas, compostos isolados que serão usados como intermediários na produção de outras substâncias de maior interesse e, obtenção das diversas frações dos óleos para uso variado e consequente valorização (PAVIANI, 2004).

A extração e fracionamento de produtos com fluidos supercríticos podem ser realizados de duas formas: extração seletiva e/ou separação seletiva. A extração seletiva baseia-se na capacidade de solvatação do fluido utilizado por meio da manipulação das condições termodinâmicas de temperatura e pressão e/ou adição de um co-solvente. A separação seletiva é obtida por meio da despressurização ou do aquecimento/resfriamento gradual do extrato, permitindo assim um fracionamento controlado dos produtos extraíveis. A separação

seletiva também pode ser obtida acoplado ao extrator outro processo de separação como, por exemplo, a adsorção (MOHAMED, 1997).

O emprego combinado destes dois processos (extração e adsorção) mostra-se como uma alternativa com grande potencial quando se deseja separar classes de compostos (PITOL FILHO *et al.*, 1999).

Alguns pesquisadores tem estudado o processo combinado de extração e purificação de óleos pelo processo de adsorção/dessorção.

LUCAS & COCERO (2006) empregaram um processo integrado com dois estágios. No primeiro estágio realizou-se a extração dos componentes voláteis das sementes de café empregando o CO₂ supercrítico como solvente. Numa segunda etapa foi realizada a remoção seletiva dos componentes voláteis indesejáveis (furfural) pelo processo de adsorção em carvão ativado. Os autores também investigaram o efeito da pressão (12-17 MPa), temperatura (35-50°C) e vazão mássica (3-5 kg/h) do solvente no processo. Após as duas etapas, constatou-se que a maior eficiência na remoção do furfural foi obtida nas condições de menores níveis de temperatura, pressão e vazão volumétrica do dióxido de carbono.

DANIELSKI *et al* (2008) investigaram a desterpenação de dois óleos de tangerina (*Citrus reticulata*) obtidos por prensagem a frio empregando extração contracorrente com CO₂ supercrítico, adsorção/dessorção e a combinação destes processos.

Alguns pesquisadores têm proposto a dessorção do óleo cítrico de tangerina empregando sílica gel, uma vez que os componentes oxigenados responsáveis pelo aroma podem ser seletivamente adsorvidos sobre os sítios polares. Desta forma, existe uma grande possibilidade de se obter elevadas eficiências no processo de fracionamento pela dessorção (DANIELSKI *et al.*, 2008). Portanto, os terpenos hidrocarbonetos podem ser dessorvidos em baixos valores de densidade do CO₂ e os componentes aromáticos pode ser dessorvidos pelo aumento das condições operacionais de pressão.

Alguns autores (HUBER *et al.* 1996, MOHAMED *et al.* 1998) empregaram processos combinados de extração supercrítica com dióxido de carbono e adsorção em sílica gel e alumina do óleo de manteiga e, obtiveram bons

resultados na redução de colesterol no óleo e na maximização do rendimento da extração.

CATCHPOLE *et al.* (1997) investigaram a extração contínua do esqualeno a partir do fígado de tubarão usando dióxido de carbono supercrítico. A separação do esqualeno do dióxido de carbono supercrítico foi realizada numa coluna com dois tipos de recheio (wire wool e anéis de Raschig) em duas secções diferentes. Nas condições ótimas de operação da coluna, o esqualeno foi recuperado com 95% (mássico) de pureza.

PAVIANI (2004) estudou a extração do óleo de capim-limão utilizando dióxido de carbono supercrítico. A faixa de temperatura estudada foi de 20 °C a 40 °C e pressão entre 100 e 200 bar. Também foi o foco do estudo a vinculação do processo de extração de óleos essenciais com fluidos pressurizados e do fracionamento de seus compostos com diferentes peneiras moleculares, entre elas a sílica, alumina, MCM-41, NaY e ZSM-5.

SOUZA *et al.* (2008) estudou a extração do óleo da madeira de candeia utilizando como solvente dióxido de carbono pressurizado. As temperaturas estudadas foram de 35, 40 e 60 °C e as pressões de 100, 150 e 200 bar. A condição que apresentou maior rendimento foi a de 40 °C e 100 bar e posteriormente realizaram a análise do equilíbrio de fases.

Considerando que os dados disponíveis na literatura são escassos e incompletos, pois se encontrou apenas um estudo (SOUZA *et al.*, 2008) que avaliou a extração do óleo da madeira de candeia pela tecnologia supercrítica utilizando dióxido de carbono como solvente. O presente trabalho busca investigar, a extração utilizando dióxido de carbono supercrítico e propano pressurizado como solventes e também o processo de extração acoplado a purificação pelo processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando diferentes adsorventes. Pretende-se com o desenvolvimento deste trabalho desenvolver uma nova metodologia para obtenção do α -bisabolol que possui um alto valor agregado. Também, serão apresentados dados experimentais de equilíbrio de fases do sistema óleo + propano ainda não reportados na literatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Madeira de Candeia

A madeira de candeia utilizada nesse estudo foi cedida, na forma de cavacos pela empresa Citróleo Óleos Essenciais Indústria e Comércio Ltda situada na cidade de Torrinha – SP.

4.1.2 Gases e Reagentes

Para a realização dos experimentos de extração foram utilizados os solventes dióxido de carbono proveniente da Guerra Gases, e o propano grau analítico com pureza de 99,5% proveniente da Linde Gases.

Nas extrações com solvente orgânico empregou-se diclorometano e hexano, ambos com grau P.A. da marca Nuclear.

Para as análises de quantificação do óleo extraído em cromatografia gasosa foram utilizados os gases hélio (99,995% de pureza), nitrogênio (99,999% de pureza), hidrogênio (99,999% de pureza) e ar sintético (20% de O₂ em N₂) todos provenientes da White Martins.

Não foram realizados nenhum tratamento físico ou químico prévio nos reagentes e gases adquiridos.

4.2 Métodos

4.2.1 Determinação do Teor de Umidade da Madeira de Candeia

Inicialmente foram pesadas 5 g de amostra da madeira de candeia em placas de Petri utilizando uma balança analítica da marca Marte, modelo AM-220 com precisão de 0,1 mg. As amostras foram então colocadas em estufa da marca Odontobrás, modelo 1.3, a qual possui precisão de ± 2 °C. A temperatura foi mantida a 105 °C até massa constante. Após este período as placas de Petri foram retiradas da estufa e colocadas em um dessecador com sílica gel até que atingisse a temperatura ambiente. Quando se alcançou a temperatura desejada as placas foram pesadas novamente para assim determinar o percentual de umidade. Os experimentos foram realizados em triplicata. Deve-se ressaltar que a madeira utilizada na extração não passou pelo processo secagem.

4.2.2 Moagem e Peneiramento

A madeira foi triturada em um moinho de facas da marca Marconi, modelo MA-580. Após a moagem, a madeira foi peneirada para classificação de acordo com os tamanhos das partículas. Para a realização dos ensaios foram utilizadas as partículas com granulometria entre 28 e 32 mesh. Essa granulometria foi escolhida, pois valores de mesh muito baixo possuem uma grande quantidade de óleo no interior do sólido (de difícil acesso), enquanto que partículas muito pequenas podem ser carregadas, o que também não é viável para a extração.

4.2.3 Planejamento Experimental

Para avaliar os efeitos da temperatura e da pressão no rendimento das extrações do óleo de candeia com o propano foi realizado um planejamento experimental. Para isso optou-se por realizar um planejamento fatorial 2^2

completo com triplicata no ponto central, com duas variáveis independentes, a pressão e a temperatura. O planejamento experimental não foi realizado nas extrações com dióxido de carbono supercrítico, pois para o mesmo já se encontra na literatura dados de equilíbrio de fases do sistema óleo + CO₂. Assim, as condições para o dióxido de carbono foram escolhidas baseadas neste estudo (SOUZA, *et al.* 2008). As condições basearam-se na qual o sistema apresentava uma única fase, beneficiando assim a extração, também foram realizadas extrações em condições onde o sistema apresentava mais de uma fase para que se pudesse realizar o comparativo entre os rendimentos. As condições de extração para o CO₂ supercrítico são apresentadas na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Condições de operação para as extrações do óleo da madeira de candeia, utilizando CO₂ supercrítico como solvente.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	40	100
2	40	150
3	40	200
4	50	200
5	50	200
6	50	200
7	60	120
8	60	245

No total foram realizados sete experimentos para o propano pressurizado. As variáveis independentes foram codificadas da seguinte maneira: -1; 0; +1, de acordo com a Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Níveis de temperatura e pressão utilizados na extração do óleo de candeia empregando o propano como solvente

Fatores	(-1)	0	(+1)
Temperatura (°C)	30	55	80
Pressão (bar)	80	100	120

A Tabela 4.3 apresenta os ensaios do planejamento experimental da extração do óleo da candeia utilizando como solvente o propano pressurizado.

Tabela 4.3 - Planejamento experimental

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	30	80
2	30	120
3	80	80
4	80	120
5	55	100
6	55	100
7	55	100

4.2.4 Processos de Extração do Óleo

4.2.4.1 Extração com Solvente orgânico

A extração com solvente orgânico foi realizada em equipamento Soxhlet da marca Vidrolabor, empregando o método AOAC 920.39 (AOAC, 1995). Para este estudo foram utilizadas 42 gramas de madeira de candeia. Os solventes orgânicos utilizados foram hexano e diclorometano, ambos da marca Nuclear. O tempo de extração foi de 20 horas.

Os experimentos de extração usando solvente orgânico foram realizados na UEM – Universidade Estadual de Maringá.

4.2.4.2 Extração com CO₂ supercrítico e Propano pressurizado

Para as extrações com fluídos pressurizados foi utilizado um módulo experimental construído no laboratório de tecnologia supercrítica da UEM – Universidade Estadual de Maringá - PR.

O módulo experimental está representado na Figura 4.1 e consiste basicamente de um reservatório de solvente, uma bomba seringa para pressurização da marca Teledyne ISCO (modelo 500D), dois banhos termostáticos, um para controle da temperatura da bomba e outro para controle de temperatura do extrator, ambos da marca Quimis (modelo Q214M2), um extrator de aço inox com capacidade para 165,86 cm³, com diâmetro de 2,85 cm e altura de 26 cm, um forno de aquecimento para saída do óleo extraído com uma válvula micrométrica da marca Autoclave Engineers acoplada, um termorregulador da marca Tholz (modelo CTM-04) e um frasco de vidro coletor. Para as extrações em que foi estudada a posterior purificação com adsorventes, uma coluna de adsorção de aço inox foi acoplada ao módulo experimental.

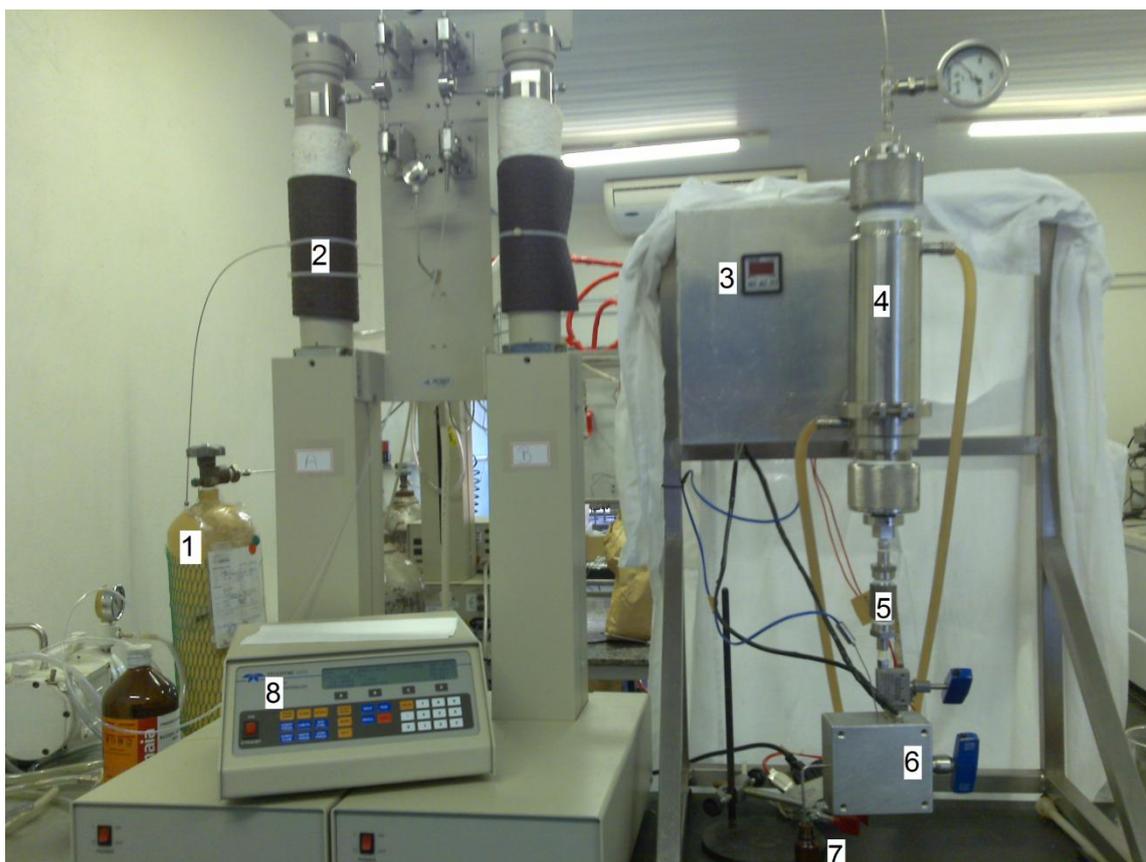


Figura 4.1 - Módulo de Extração Supercrítica (1-cilindro de solvente; 2-bomba para pressurização; 3-controlador de temperatura da camisa da válvula micrométrica; 4-extrator; 5-coluna de adsorção; 6-camisa de aquecimento e válvula micrométrica; 7-frasco coletor; 8-controlador da bomba seringa).

Primeiramente o extrator de aço inox foi carregado com 42 gramas de madeira de candeia com granulometria conhecida. Posteriormente, ajustou-se a temperatura do extrator e quando este atingiu a temperatura desejada, a pressão foi ajustada conforme a condição desejada.

Após a pressurização a amostra foi deixada em contato com o solvente por 30 minutos. Em seguida, abriu-se a válvula micrométrica e ajustou-se na vazão desejada.

O óleo extraído foi coletado em intervalos de tempo pré-definidos em um frasco de vidro de massa conhecida. A cada intervalo de tempo determinou-se a massa de óleo extraída.

Nas extrações com CO₂, a massa foi determinada em balança analítica da marca Marte (modelo AM-220) a cada 5 minutos nos primeiros 30 minutos e a

cada 10 minutos no tempo restante. O procedimento foi executado até que não houvesse variação significativa da massa de óleo. Para as extrações com propano, a massa de óleo extraído era determinada a cada 3 minutos nos primeiros 30 minutos e a cada 5 minutos no tempo restante.

4.2.5 Escolha da Vazão Volumétrica

A vazão utilizada para as extrações com dióxido de carbono supercrítico foi baseada no trabalho de SOUZA *et al.* (2008), que estudou a extração supercrítica do óleo da madeira de candeia utilizando CO₂ como solvente.

Nos experimentos de extração e purificação do óleo de candeia tentou-se utilizar a mesma vazão empregada para as extrações sem purificação. No entanto, quando utilizadas as vazões de 3 e 4 mL/min o óleo não conseguia atravessar a coluna de adsorção, pois o tempo de residência na coluna era muito elevado. Dessa forma, para os experimentos de extração/purificação foi empregado uma vazão de 5 mL/min.

Foram realizados estudos para a escolha da vazão quando utilizado propano pressurizado como solvente. Testou-se as vazões de 0,8, 2 e 3 mL/min, sendo que a vazão de 2 mL/min apresentou uma maior relação massa de óleo/massa de solvente.

Sendo assim, nas extrações com propano pressurizado a vazão utilizada foi de 2 mL/min e quando a coluna de adsorção foi acoplada passou para 4 mL/min.

4.2.6 Purificação do Extrato

Nos ensaios de extração/purificação, uma coluna de leito fixo, de diâmetro interno de 10 mm e altura do leito de 66 mm, foi preenchida com adsorvente e acoplada ao extrator. Inicialmente o solvente fluiu pelo extrator onde ocorre a extração do óleo. A mistura óleo + solvente escoou pela coluna de leito fixo onde ocorre a adsorção de alguns componentes que possuem maior afinidade, após a

extração o óleo passou pela coluna de adsorção que foi previamente empacotada com os dois adsorventes testados sílica gel da marca Silicycle com granulometria de 35 a 70 mesh e alumina da marca Sigma-Aldrich em pellets de 3 mm. As amostras foram coletadas e analisadas da mesma forma que a extração sem purificação.

A Figura 4.2 mostra a coluna de adsorção que foi acoplada ao extrator.

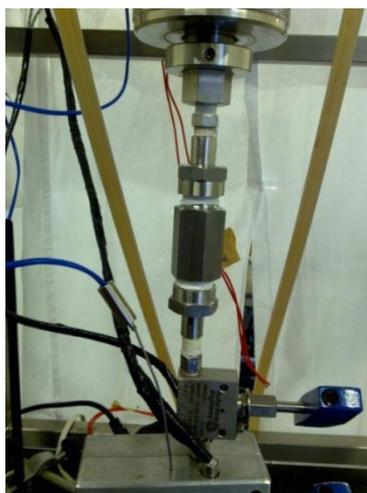


Figura 4.2 - Coluna de adsorção acoplada entre o extrator e o forno de expansão.

4.2.7 Caracterização do Extrato

Para a quantificação do α -bisabolol presente no óleo da madeira de candeia foi utilizado um cromatógrafo líquido, Figura 4.3, modelo LC-10 AT com detector UV-VIS modelo SPD-10 A, ambos da marca Shimadzu. O sistema estava equipado com uma coluna de fase reversa Microsorb-MV 100-5 C18 (250 x 4,6 mm x 1/4") da marca Varian.

As análises foram realizadas por um método isocrático, a fase móvel utilizada foi uma mistura de acetonitrila, água e ácido fosfórico em uma razão volumétrica de 80:19:1 O eluente foi bombeado a uma vazão de 1,0 mL/min, o volume injetado foi de 20 μ L e o comprimento de onda de detecção foi de 200 nm. Os experimentos foram realizados na temperatura de 35 °C e a área total do pico foi utilizada para quantificar o α -bisabolol.



Figura 4.3 - Cromatógrafo líquido utilizado para as análises do extrato.

4.2.8 Validação do Método de Quantificação

A validação do método foi realizada segundo o Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos da Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

De acordo com a resolução a validação deve garantir que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Sendo assim precisa apresentar linearidade, repetibilidade, precisão, reprodutibilidade, limite de quantificação, limite de detecção e exatidão, adequados à análise.

4.2.8.1 Curva de Calibração

As soluções padrão para a curva de calibração foram preparadas em concentrações de 0,064, 0,128, 0,192, 0,256, 0,32 mg/mL em hexano grau HPLC e posteriormente filtradas em filtros millex de poliéster da marca Chromafil, modelo Xtra PET-20/25, com poros de 0,20 µm e diâmetro de 25 mm. As soluções foram preparadas na hora da utilização.

4.2.8.2 Linearidade

A linearidade do método proposto foi avaliada usando o coeficiente de correlação (R^2) da curva de calibração.

4.2.8.3 Precisão

Para a determinação da precisão 5 (cinco) amostras foram analisadas em triplicata e repetidas em 3 (três) dias diferentes.

A precisão pode ser expressa como coeficiente de variação (CV), segundo a Equação 01.

$$CV = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (01)$$

Sendo:

DP o desvio padrão;

CMD a concentração média determinada.

4.2.8.4 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados usando-se as equações (02) e (03) respectivamente:

$$LD = \frac{DP}{\alpha} \times 3 \quad (02)$$

$$LQ = \frac{DP}{\alpha} \times 10 \quad (03)$$

Sendo:

α o ângulo de inclinação da curva.

4.2.8.5 Exatidão

A exatidão do método foi determinada realizando amostras em 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, com 3 (três) réplicas cada. A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, como mostra a Equação 04

$$Exatidão = \frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração teórica}} \times 100 \quad (04)$$

4.2.9 Cálculo da Densidade dos Solventes Pressurizados

As densidades dos solventes pressurizados foram calculadas usando equações empíricas propostas por ANGUS *et al.* (1976) para o CO_2 e por REID *et al.* (1988) para o propano.

4.2.10 Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade do leito foi determinada conforme a equação a seguir.

$$\varepsilon = \frac{V_l - V_s}{V_l} \quad (05)$$

Sendo:

ε = porosidade do leito;

V_l = volume do leito;

V_s = volume das partículas sólidas.

Primeiramente realizou-se a pressurização do extrator vazio e anotou-se o volume gasto de solvente (V_v). Em seguida o extrator foi preenchido com 42 g da madeira de candeia (V_c) e, realizou-se a pressurização nas mesmas condições de pressão (70 bar) e temperatura (60 °C). O volume das partículas sólidas (V_s) foi calculado pela diferença entre o volume de solvente gasto para pressurizar o cilindro cheio do volume de solvente gasto para pressurizar o cilindro vazio.

$$V_s = V_v - V_c \quad (06)$$

4.2.11 Modelo Matemático

Para descrever a cinética de extração de óleo de candeia empregou-se o modelo proposto por SOVOVÁ (1994). Este modelo considera que a taxa de extração é dividida em três estágios:

- *Etapa de taxa constante de extração (CER)*, nesta etapa a superfície externa das partículas está completamente coberta de óleo. É controlada pela convecção, onde a resistência à transferência de massa está na fase do solvente;

- *Etapa de taxa decrescente de extração (FER)*, onde a camada superficial de óleo (soluto) que cobre as partículas apresentam falhas. Nesta etapa ambos os mecanismos de transferência de massa, convecção e difusão, estão presentes;

- *Período difusional*, a taxa de extração é limitada pela difusão de óleo no sólido.

O modelo apresentado por SOVOVÁ (1994) se baseia em balanços de massa que consideram o escoamento axial do solvente através de um leito fixo com seção transversal cilíndrica e velocidade superficial U . O modelo assume que o conteúdo de óleo extraível (x_0) é dividido em duas partes: óleo de fácil acesso (x_p) e óleo de difícil acesso (x_k). Isto ocorre devido ao fato que durante a moagem, algumas células se rompem expondo o óleo que está em seu interior. No entanto, algumas células permanecem intactas, ficando em seu interior um conteúdo de óleo de difícil extração, necessitando assim a difusão do solvente para o interior das células de modo a solubilizar o óleo presente. Desta maneira, a primeira etapa de extração, onde o óleo está na superfície, é caracterizada pelo coeficiente de transferência de massa na fase fluida. A segunda etapa, onde o óleo é de difícil acesso, é caracterizada pelo coeficiente de transferência de massa da fase sólida. Sendo assim, a característica do modelo é computar as contribuições de cada etapa em termos de quantidade de óleo (CAMPOS *et al.*, 2005; MICHIELIN, 2002; MARTÍNEZ, 2002).

Desta maneira, as equações do balanço de massa, propostas pelo modelo de SOVOVÁ (1994) são representadas pelas Equações 07 e 08.

Fase sólida:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{-J(x,y)}{\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (07)$$

Fase fluída:

$$U \frac{\partial y}{\partial h} = \frac{J(x,y)}{\rho_f} \quad (08)$$

$$J(x,y) = \begin{cases} k_S \cdot x & x < r \text{ (Fase sólida)} \\ k_F \cdot (y - y_{eq}) & x > r \text{ (Fase fluída)} \end{cases}$$

Sendo:

x é a razão mássica de soluto (concentração) na fase sólida ($\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{sólido}}$);

y é a razão mássica de soluto (concentração) na fase fluída ($\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{solvente}}$);

t é o tempo (s);

h é a coordenada axial (m);

U é a velocidade superficial do solvente (m/s);

ρ_S é a densidade da fase sólida ($\text{kg}_{\text{sólido}}/\text{m}^3$);

ρ_f é a densidade da fase fluída ($\text{kg}_{\text{solvente}}/\text{m}^3$);

ε é a porosidade do leito;

$J(x,y)$ é a taxa de transferência de massa interfacial ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$);

k_F é o coeficiente de transferência de massa no filme externo (min^{-1});

k_S é o coeficiente de transferência de massa no sólido (min^{-1}).

Como descrito anteriormente, o teor inicial de óleo no sólido (0) é dividido em óleo livre (P), que se concentra na superfície do sólido, e óleo que se encontra no interior do sólido (K). A concentração de soluto na fase sólida é descrita através do teor de sólidos totais livre de soluto, ou sólido inerte (N), por meio das seguintes relações:

$$x_0 = \frac{O}{N}; x_K = \frac{K}{N}; x_P = \frac{P}{N}$$

As condições iniciais e de contorno para as equações diferenciais do balanço de massa para as fases sólida e fluida são:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad (C.I.1)$$

$$y(h = 0, t) = 0 \quad (C.C.)$$

Sendo

x_0 é a razão mássica inicial de soluto na fase sólida (g/g).

A solução analítica do modelo Sovová é formada por três equações distintas, correspondentes aos diferentes mecanismos que controlam a transferência de massa na coluna. Estas são representadas pelas Equações (09)-(11).

Para $t < t_{CER}$, tem-se que:

$$m_{oil} = \dot{m}_F S_b t [1 - \exp(-Z)] \quad (09)$$

Sendo:

t_{CER} tempo em que ocorre a extração do óleo livre na entrada da coluna (min)

m_{oil} é a massa de óleo extraída (g);

\dot{m}_F é vazão mássica do solvente (g/min);

S_b é a solubilidade de óleo (g óleo/ g solvente);

Z é o parâmetro ajustável do modelo de Sovová referente à transferência de massa na fase fluida.

Para $t_{CER} \leq t \leq t_{FER}$, tem-se que:

$$m_{oil} = \dot{m}_F S_b [t - t_{CER} \exp(Zm(t) - Z)] \quad (10)$$

Para $t > t_{FER}$, tem-se que:

$$m_{oil} = m_s \left\{ q_0 - \frac{S_b}{W} \ln[1 + (A - 1)Br] \right\} \quad (11)$$

Sendo:

t_{FER} tempo em que ocorre a extração do óleo livre na saída da coluna (min)

m_s é a massa de sólido isenta de óleo (g);

q_0 é a concentração inicial do óleo na matriz sólida (g óleo/g sólido);

r é a fração de óleo facilmente acessível.

As variáveis para estas equações são propostas pelas Equações (12)-(18):

$$A = \exp\left(\frac{Wq_0}{S_b}\right), \quad (12)$$

$$B = \exp\left(\frac{W\dot{m}_F}{m_s}\right)(t_{CER} - t) \quad (13)$$

$$Zm(t) = \frac{ZS_b}{Wq_0} \ln \left\{ \frac{1}{1-r} (B-r) \right\} \quad (14)$$

$$Z = \frac{k_F a m_s \rho_F}{\dot{m}_F \rho_{bed}} \quad (15)$$

$$W = \frac{m_s k_s a}{\dot{m}_F (1-\varepsilon)} \quad (16)$$

$$t_{CER} = \frac{(1-r)m_s q_0}{S_b Z \dot{m}_F} \quad (17)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_s}{W \dot{m}_F} \ln[r + (1-r)A] \quad (18)$$

Onde: ρ_F é a densidade do solvente (g/L);

ρ_{bed} é a densidade do leito (gsólido/L);

Os parâmetros adimensionais empregados no modelo de Sovová (Z , Y e r) foram determinados a partir da minimização otimização da função objetivo, representada pela Equação 19. Os métodos de otimização desenvolvido por NELDER & MEAD (1965), codificado em Fortran, foi utilizado.

$$F = \sum_{j=1}^{n-\text{exp}} \left(m_{oil,j}^{Calc} - m_{oil,j}^{Exp} \right)^2 \quad (19)$$

Onde: $m_{oil,j}^{Calc}$ a massa de óleo extraída obtida pelo modelo de Sovová (g);

$m_{oil,j}^{exp}$ a massa de óleo extraído determinado experimentalmente (g).

O coeficiente de determinação (R^2) é uma medida da proporção da variabilidade em uma variável que é explicada pela variabilidade da outra (SARMENTO, 2006) e foi calculado de acordo com a Equação 20:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (m_{oil,j}^{exp} - m_{oil,j}^{calc})^2}{\sum_{j=1}^n (m_{oil,j}^{exp} - \bar{m}_{oil,j})^2} \quad (20)$$

O erro médio absoluto (ADD) é a diferença entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo, calculado conforme a Equação 21:

$$ADD = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|m_{oil,j}^{exp} - m_{oil,j}^{calc}| \times 100}{m_{oil,j}^{exp}} \quad (21)$$

4.2.12 Equilíbrio de Fases

O método estático sintético foi empregado para a obtenção dos dados de equilíbrio. Nessa técnica a composição das fases é determinada indiretamente, sem necessidade de retirada de amostras. O princípio deste método consiste em preparar uma mistura com uma composição global conhecida. O experimento começa pela inserção de quantidades conhecidas de solutos na célula. A Figura 4.4 apresenta o aparato utilizado para obtenção dos dados experimentais, e na Figura 4.5 mostra a célula de equilíbrio utilizada nos experimentos.



Figura 4.4 - Módulo experimental para obtenção dos dados de equilíbrio a altas pressões

As condições de pressão e temperatura foram ajustadas, de modo a garantir a formação de uma solução homogênea. Uma vez o sistema estabilizado, anota-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimenta-se o célula até atingir o volume final da bomba, previamente calculada para fornecer a composição global desejada.

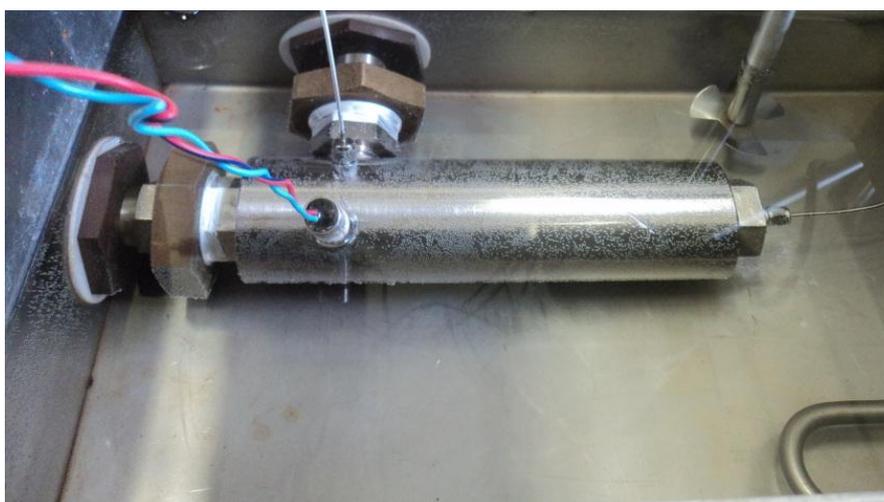


Figura 4.5 - Célula de equilíbrio utilizada para o estudo do equilíbrio de fases

Por meio do agitador magnético o sistema é continuamente agitado e a pressão interna da célula gradativamente aumentada até atingir a condição de sistema monofásico. A medição do equilíbrio de fases é então iniciado reduzindo a pressão da bomba até que o surgimento de uma segunda fase seja visualmente detectado (turbamento ou bolhas). A condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, junto com a composição global, constituem um ponto no envelope de fases.

Os experimentos foram realizados em triplicata, na seqüência, a temperatura é levada a um outro valor e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva P-T completa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões relativos à umidade da madeira de candeia, porosidade do leito, extração do óleo de candeia com solvente orgânico, extrações com fluidos pressurizados, purificação, caracterização do extrato, análise estatística, equilíbrio de fases do sistema e modelagem matemática do processo

5.1 Teor de Umidade da Madeira de Candeia

O teor de umidade da amostra preparada para as extrações foi realizado em triplicata conforme procedimento descrito na seção 4.2.1. O teor de umidade foi de 6,32 % com desvio padrão de 0,01.

5.2 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito no experimento foi calculada a partir da Equação 05, e apresentou o valor de 0,925.

5.3 Extração convencional

A extração convencional foi realizada com dois solventes: hexano e diclorometano. O óleo foi extraído durante 20 horas, para assim, ser considerada uma forma exaustiva de extração. Os rendimentos foram calculados pela Equação 22. A Tabela 5.1 apresenta os valores de rendimento encontrados para cada solvente.

$$\text{Rendimento} = 100. \frac{\text{massa de óleo extraída}}{\text{massa de madeira}} \quad (22)$$

Tabela 5.1 - Rendimentos obtidos pela extração com solventes orgânicos.

Solvente	Rendimento (%)
Hexano	1,18
Diclorometano	3,6

As extrações com solventes orgânicos apresentaram uma grande diferença quanto ao rendimento obtido pelos solventes utilizados.

Essa diferença ocorre principalmente devido a polaridade dos mesmos, pois o hexano é um solvente apolar enquanto que o diclorometano é um solvente polar. O α -bisabolol e alguns outros compostos do óleo da madeira de candeia apresenta caráter polar, desta forma o óleo possui uma afinidade maior com o diclorometano, fazendo com que a extração fosse beneficiada apresentando assim, um maior rendimento.

Na literatura encontram-se alguns autores que analisaram o rendimento da madeira de candeia, porém, só foram encontrados estudos que utilizavam arraste a vapor para a extração do óleo.

GALDINO *et al.* (2006) avaliou o rendimento de madeiras advindas de diversos locais. As extrações foram realizadas por arraste a vapor e apresentou rendimento variando entre 0,14 e 0,33%.

RIOS *et al.* (2006) estudou o rendimento do óleo de candeia extraído por arraste a vapor. Foram testadas diferentes granulometrias e os rendimentos obtidos variaram de 1,94 a 2,46%.

Deve-se ressaltar que a idade da árvore influencia na quantidade de óleo presente na planta, SANTOS *et al.* (2008) avaliou o rendimento em diversas idades e constatou que estes podem variar de 0,26 a 0,97%. Sendo que as árvores mais jovens apresentam menor rendimento.

5.4 Extração com CO₂ supercrítico e propano pressurizado

O efeito da pressão e da temperatura no rendimento da extração do óleo da madeira de candeia utilizando como solvente dióxido de carbono supercrítico e propano pressurizado foram avaliados. Para o cálculo do rendimento em massa das extrações utilizou-se a Equação 22.

As Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam a cinética das extrações do óleo de candeia utilizando como solvente dióxido de carbono supercrítico.

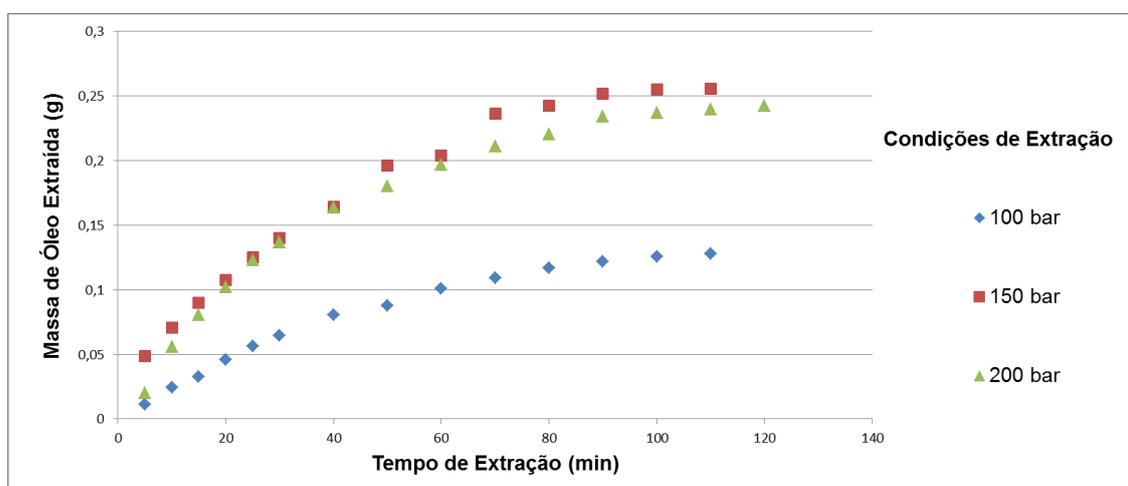


Figura 5.1 - Curvas cinéticas da extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 40 °C nas diferentes pressões, utilizando CO₂ supercrítico como solvente.

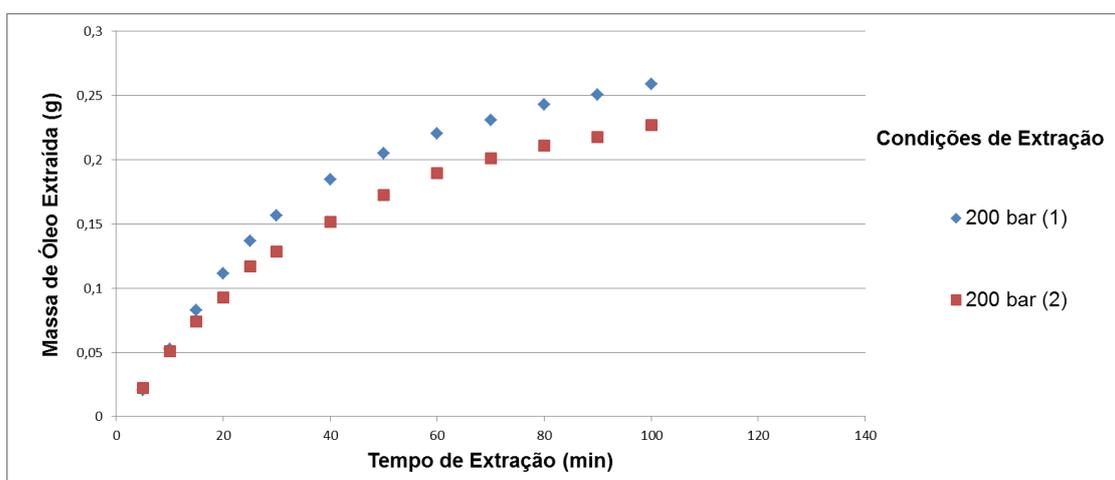


Figura 5.2 - Curvas cinéticas da extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 50 °C utilizando CO₂ supercrítico como solvente.

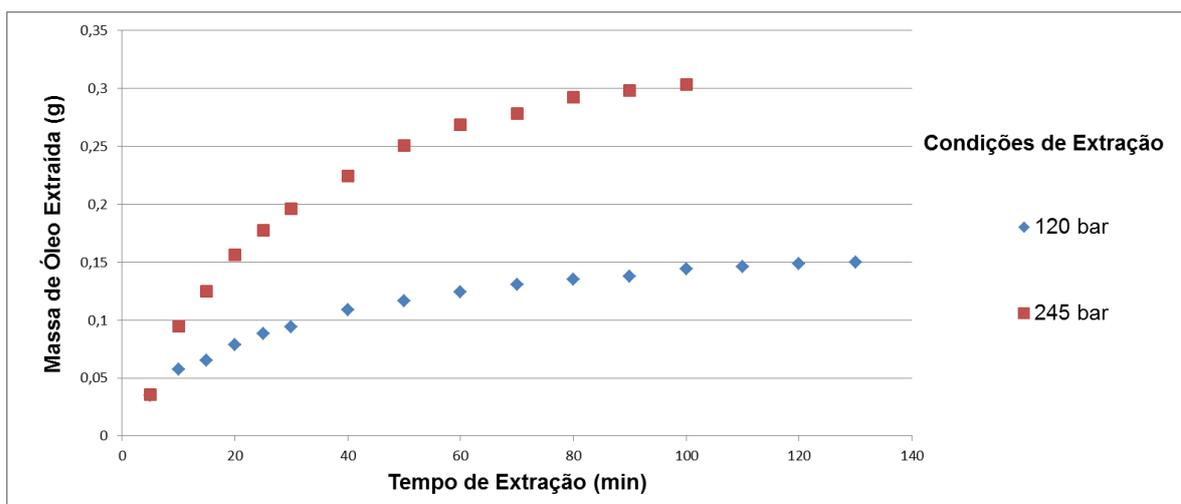


Figura 5.3 - Curvas cinéticas da extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 60 °C nas diferentes pressões, utilizando CO₂ supercrítico como solvente.

Para uma melhor visualização dos resultados, todas as condições foram colocadas em um único gráfico, apresentado na Figura 5.4.

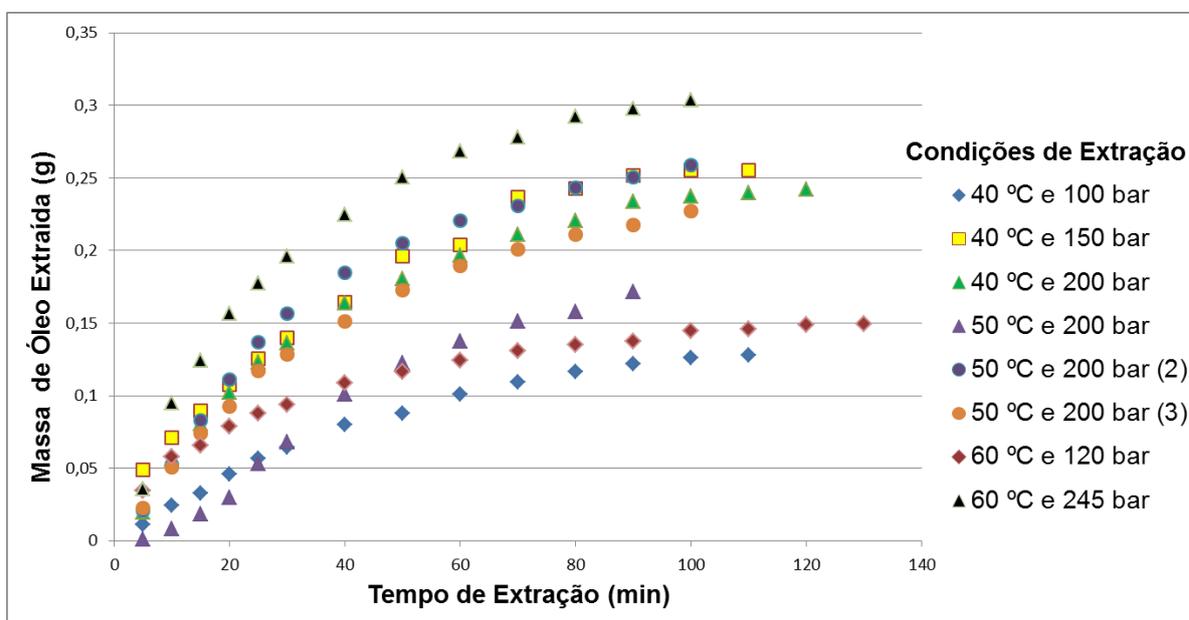


Figura 5.4 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia nas diferentes condições de extração utilizando o CO₂ supercrítico como solvente.

Na Figura 5.4, pode-se perceber que quanto mais alta a pressão utilizada mais rápida é a cinética de extração. Com exceção da temperatura de 40 °C na qual a pressão de 150 bar apresentou cinética mais rápida.

Os tempos de extração do óleo de candeia não foram os mesmos em todas as corridas, pois a extração era interrompida quando não havia mais variação significativa na massa de óleo extraída.

Na Tabela 5.2 são mostrados os valores de densidade do CO₂ e as diferentes condições de temperatura e pressão adotadas, assim como os seus respectivos rendimentos de extração. As massas pontuais da curva cinética estão apresentadas no Apêndice A.

Tabela 5.2 - Condições de extração e rendimento utilizando o CO₂ supercrítico como solvente.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
1	40	100	110	0,63	0,30
2	40	150	110	0,78	0,61
3	40	200	120	0,84	0,58
4	50	200	100	0,78	0,62
5	50	200	100	0,78	0,54
6	50	200	100	0,78	0,41
7	60	120	130	0,44	0,36
8	60	245	100	0,78	0,72

Para as extrações com dióxido de carbono não se realizou um planejamento fatorial, pois já se tinha o conhecimento do estudo do equilíbrio de fases do sistema dióxido de carbono e óleo de candeia, obtido por extração supercrítica realizado por SOUZA *et al.*, (2008). Sendo assim, escolheram-se condições em que o sistema apresentava uma única fase (40 °C e 150 bar; 40 °C e 200 bar; 50 °C e 200 bar; 60 °C e 245 bar) e para comparativo, condições onde o sistema apresentava mais de uma fase (40 °C e 100 bar; 60 °C e 120 bar). No

entanto, não há como afirmar, com certeza, quais e quantas as fases existentes, já que o gráfico do equilíbrio de fases apresentado por SOUZA *et al.*, (2008) estava incompleto, permitindo apenas assegurar as condições em que apenas uma fase existia.

Pode-se perceber que nas condições em que o sistema apresentava uma única fase o rendimento da extração foi maior.

Os valores apresentados na Tabela 5.2 mostram que com o aumento da pressão (120 para 245 bar) a uma temperatura constante (60 °C), ocorre um aumento na densidade do gás. No entanto, o aumento da temperatura (40 para 50 °C) mantendo a pressão constante (200 bar) resulta em um decréscimo na densidade, conseqüentemente, diminuindo a solubilidade.

O efeito da temperatura na taxa de extração, mantendo a pressão constante, ocorre devido ao fato de que o aumento da temperatura do processo aumenta a solubilidade, pois aumenta a pressão de vapor do soluto e reduz a solubilidade devido ao decréscimo da densidade do solvente. Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido supercrítico são antagônicos, a influência da temperatura é considerada complexa, pois nem sempre a maior temperatura apresenta maior rendimento (JAHN, 2004). No entanto, na extração do óleo de candeia, a condição que teve melhor rendimento de massa foi no experimento 9 (60 °C a 245 bar) que corresponde a condição com a maior temperatura e maior pressão, tendo um rendimento de 0,72%.

Na sequência dos experimentos, utilizou-se como solvente propano pressurizado. As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam as cinéticas das extrações nas diferentes condições operacionais. Sendo que na Figura 5.8 as cinéticas nas diferentes condições de extração são colocadas todas no mesmo gráfico para facilitar a observação.

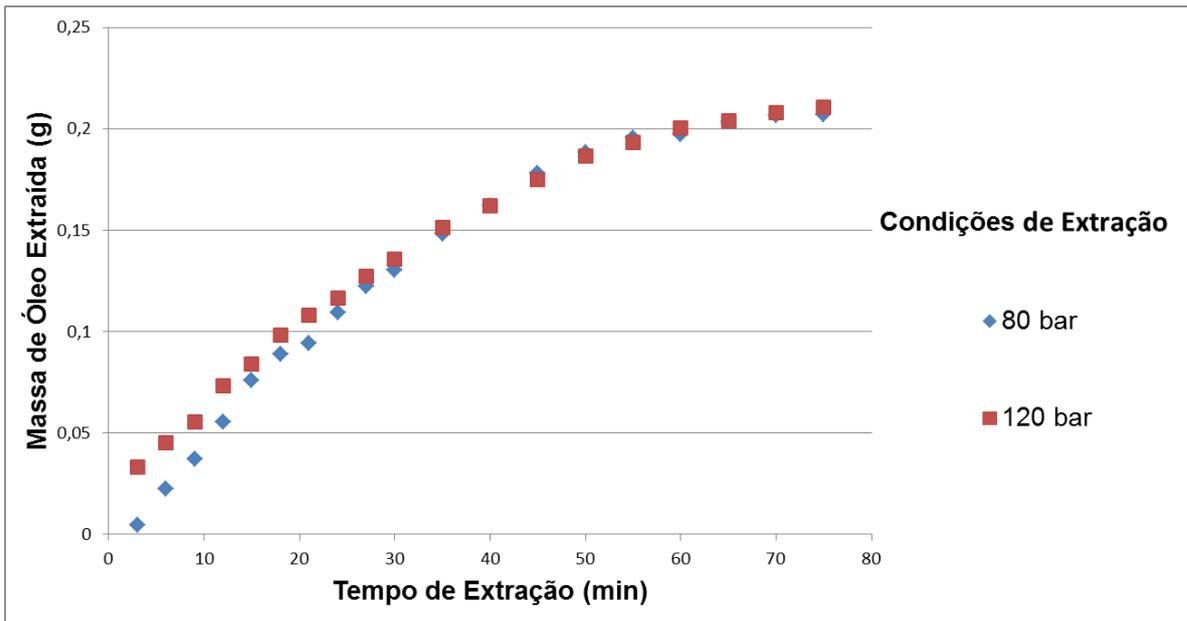


Figura 5.5 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 30 °C nas diferentes pressões, utilizando propano pressurizado como solvente.

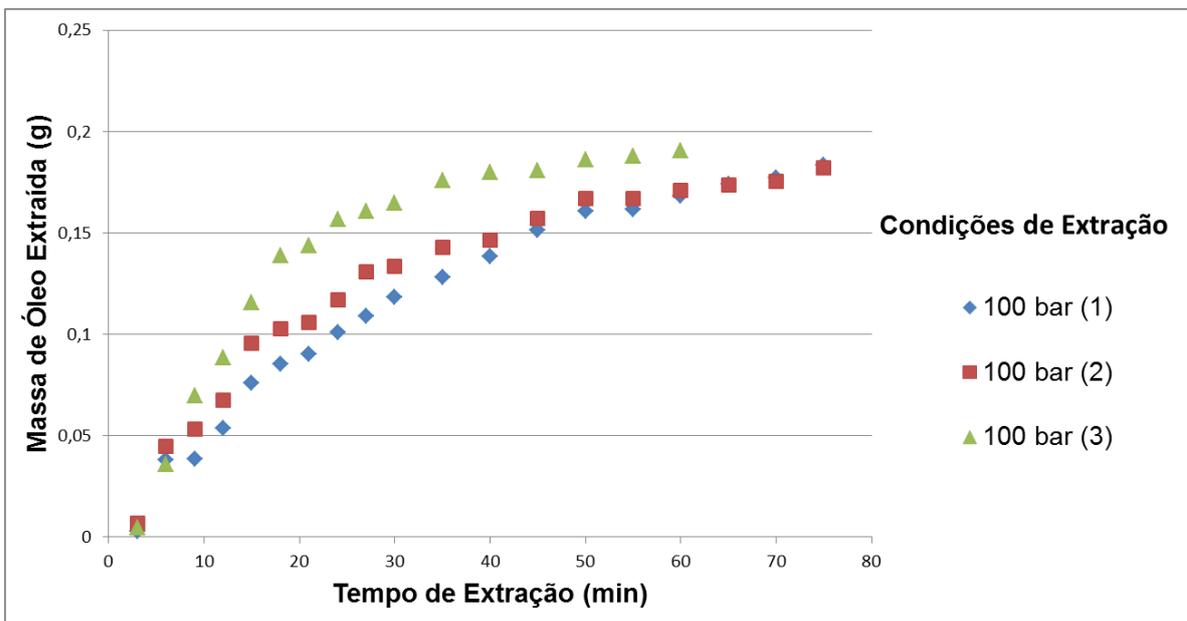


Figura 5.6 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 55 °C nas diferentes pressões, utilizando propano pressurizado como solvente.

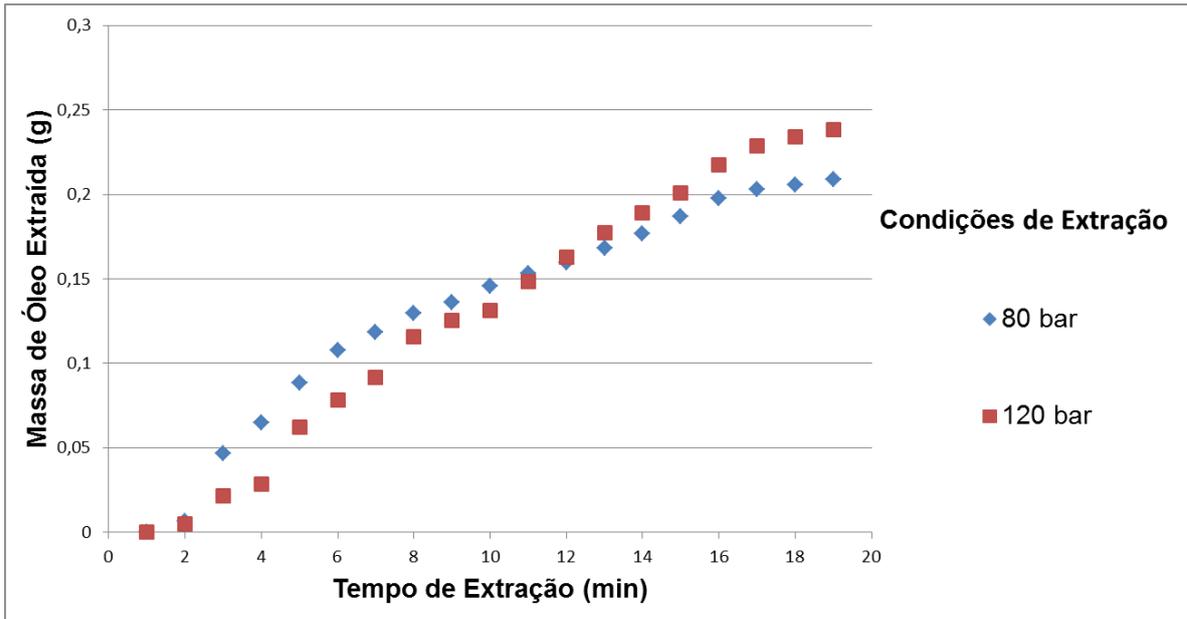


Figura 5.7 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia na temperatura de 80 °C nas diferentes pressões, utilizando propano pressurizado como solvente.

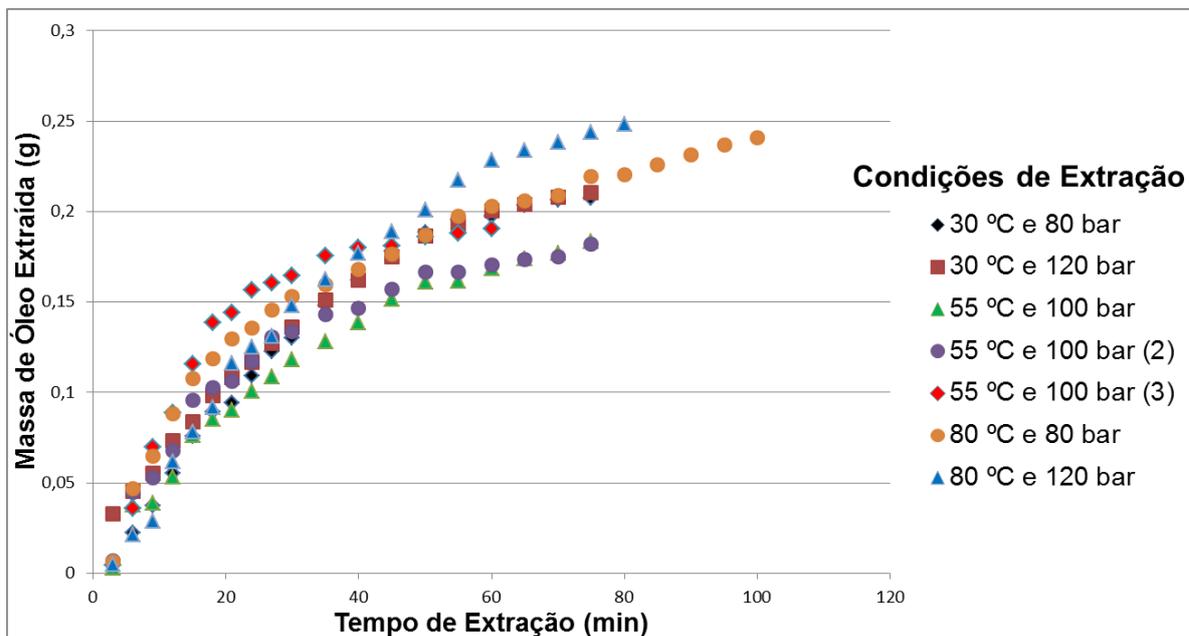


Figura 5.8 - Curvas cinéticas de extração do óleo da madeira de candeia nas diferentes condições de extração, utilizando propano pressurizado como solvente.

Os resultados apresentados na Figura 5.8, mostram que quando a cinética de extração com propano é comparada com as extrações utilizando CO₂ como solvente, esta se apresenta mais rápida em algumas condições. As condições em

que a cinética do CO₂ foi mais rápida foram aquelas em que o sistema apresentou uma única fase.

Os rendimentos obtidos nas extrações com propano estão apresentados na Tabela 5.3. As massas pontuais da curva cinética estão apresentadas no Apêndice B.

Tabela 5.3 - Condições de extração e rendimento utilizando propano pressurizado como solvente.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
1	30	80	75	0,51	0,49
2	30	120	75	0,52	0,50
3	80	80	100	0,43	0,57
4	80	120	80	0,45	0,59
5	55	100	60	0,47	0,44
6	55	100	60	0,47	0,43
7	55	100	60	0,47	0,45

O experimento que apresentou melhor rendimento foi na condição de maior pressão e temperatura (80 °C e 120 bar), obtendo um rendimento de 0,59%. Ressalta-se que o propano foi utilizado na região subcrítica, ou seja, temperaturas e pressões abaixo do seu ponto crítico.

Comparando os resultados para a melhor condição com CO₂ (experimento 9; 60 °C e 245 bar) com a melhor condição do propano (experimento 4; 80 °C e 120 bar), percebe-se que dióxido de carbono se mostrou melhor solvente extrator. Porém, deve-se ressaltar que as extrações com propano foram realizadas onde o sistema apresentava mais de uma fase. Quando se comparam as condições de extração para o CO₂ onde mais de uma fase coexistia, percebe-se que os rendimentos variaram de 0,30 a 0,36 %, inferiores aos obtidos com o propano.

Segundo FREITAS *et al.* (2008) a diferença de rendimento entre os solventes CO₂ e propano pode ser atribuído a solubilidade seletiva que o CO₂ apresenta em compostos de baixo peso molecular.

Um solvente ideal é aquele que extrai a máxima quantidade de óleo com a menor quantidade de solvente possível. Na Tabela 5.4, são apresentados os valores da razão da massa de óleo extraído pela massa de solvente no tempo de 100 minutos para o CO₂ e 75 minutos para o propano.

Tabela 5.4 - Valores da relação massa de óleo/massa de solvente para os solventes estudados.

Ensaio	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
1	CO ₂	40	100	6,52
2	CO ₂	40	150	11,02
3	CO ₂	40	200	13,06
4	CO ₂	50	200	10,07
5	CO ₂	60	120	10,20
6	CO ₂	60	245	12,47
7	Propano	30	80	42,95
8	Propano	30	120	35,93
9	Propano	80	80	52,19
10	Propano	80	120	50,22
11	Propano	55	100	38,22
12	Propano	55	100	39,57
13	Propano	55	100	41,27

Nos experimentos que empregaram o CO₂ como solvente, a condição que apresentou o maior rendimento foi na temperatura de 40 °C e pressão de 200 bar, apresentando uma razão de 13,06.

Todos os experimentos em que o solvente propano foi utilizado apresentaram uma alta relação. Isto significa que uma quantidade maior de óleo foi extraída consumindo menos propano. A melhor razão da massa de óleo extraído por massa de solvente, nos experimentos usando o propano foi a condição de 80 °C e 80 bar.

5.5 Extração e purificação do óleo essencial de candeia com diferentes adsorventes

O processo de extração e purificação do óleo essencial de madeira de candeia foi conduzido acoplado uma coluna de adsorção após o extrator. Para esta proposta investigaram-se dois materiais adsorventes: sílica-gel e alumina.

A coluna de adsorção foi recheada com o adsorvente. Os estudos de purificação foram analisados com os solventes dióxido de carbono e propano. Os experimentos foram realizados nas condições de maior rendimento de cada solvente analisado. As vazões volumétricas precisaram ser modificadas, pois o tempo de residência do óleo na coluna de adsorção era muito elevado. A vazão utilizada para o dióxido de carbono foi de 5 mL/min, enquanto que para o solvente propano a vazão volumétrica foi de 4 mL/min.

A Tabela 5.5 apresenta as condições operacionais utilizadas para cada experimento de purificação.

Tabela 5.5 - Condições de operação para os experimentos de purificação.

Ensaio	Solvente	Adsorvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa adsorvente (g)
1	CO ₂	Sílica-gel	60	245	1,80
2	CO ₂	Alumina	60	245	2,90
3	Propano	Sílica-gel	80	120	1,87
4	Propano	Alumina	80	120	2,83

Os resultados do processo de extração/purificação do óleo de candeia empregando como solventes o dióxido de carbono e o propano apresentadas nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

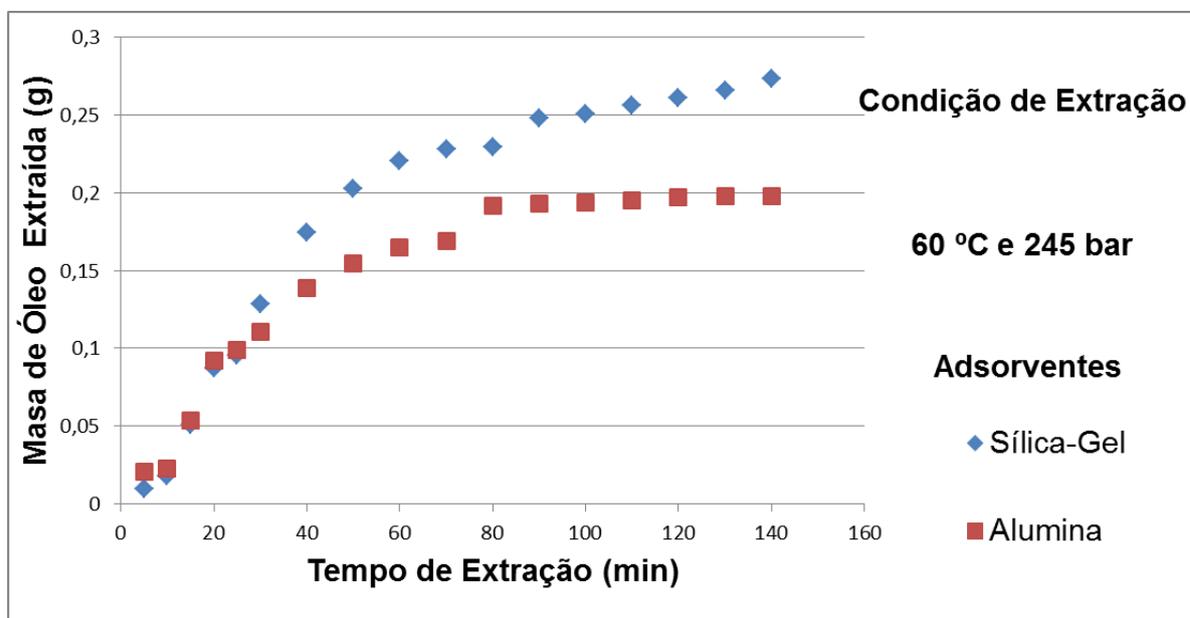


Figura 5.9 - Cinética dos experimentos de extração acopladas ao processo de purificação para o dióxido de carbono.

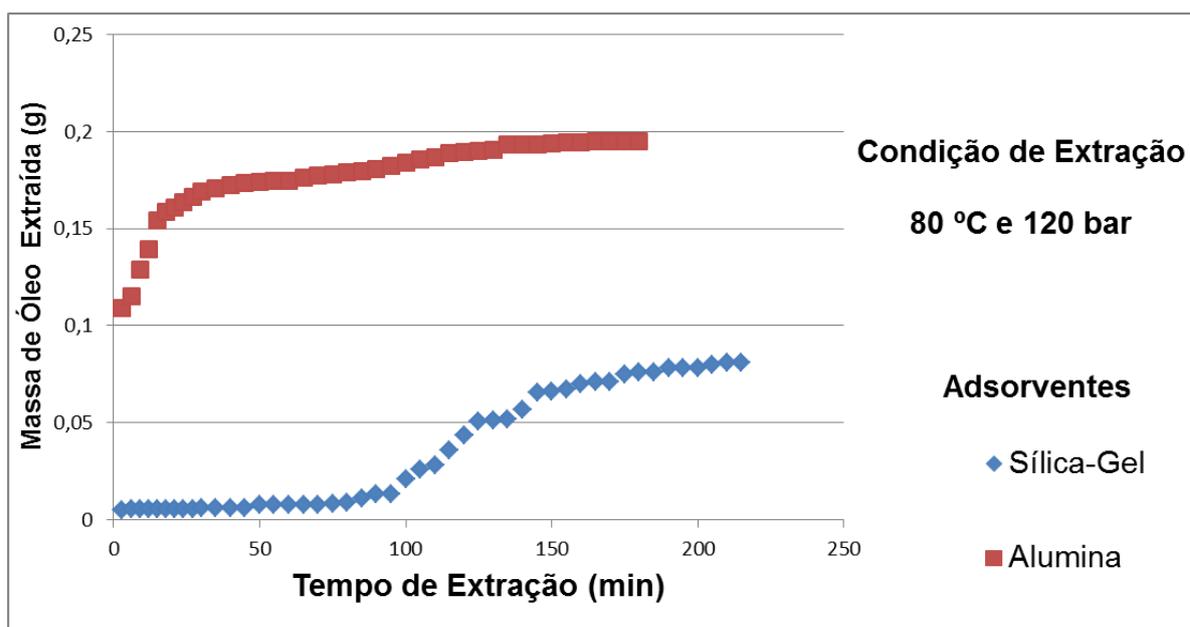


Figura 5.10 - Cinética dos experimentos de extração acopladas ao processo de purificação para o propano.

Observa-se destas figuras que o comportamento das curvas experimentais do óleo extraído e purificado com a alumina foi semelhante para os dois solventes analisados. Este comportamento não foi observado para a sílica que apresentou rendimento inferior de óleo purificado e cinética diferenciada quando utilizado propano como solvente. Isto ocorre provavelmente devido a afinidade dos compostos do óleo de candeia com o adsorvente.

A Tabela 5.6 apresenta os rendimentos obtidos no processo de extração acoplado ao fracionamento do óleo essencial de candeia. O rendimento foi calculado com base no óleo que atravessou a coluna de fracionamento.

Tabela 5.6 - Condições operacionais e rendimentos obtidos no processo de extração e fracionamento do óleo essencial de candeia.

Ensaio	Solvente	Adsorvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento (%)
1	CO ₂	-	60	245	0,72
2	CO ₂	Sílica-gel	60	245	0,65
3	CO ₂	Alumina	60	245	0,47
4	Propano	-	80	120	0,59
5	Propano	Sílica-gel	80	120	0,19
6	Propano	Alumina	80	120	0,47

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.6 observa-se que o rendimento das extrações em que há a utilização do material adsorvente foi inferior, indicando que houve a retenção de compostos presentes no óleo essencial da madeira de candeia.

Para a confirmação dos componentes retidos no adsorvente será necessária a realização da análise química do óleo essencial por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa.

5.6 Validação do Método Cromatográfico

Inicialmente foram realizadas pesquisas bibliográficas para a obtenção de informações sobre os métodos já desenvolvidos. Trabalhos anteriores relataram a utilização de comprimento de onda de 200nm, que poderia ser utilizado como parâmetro inicial para o desenvolvimento do método cromatográfico. Através de uma varredura em espectrofotômetro de UV do padrão de α -bisabolol confirmou-se o comprimento de onda selecionado para o desenvolvimento do estudo.

Os parâmetros analisados para a validação do métodos são: linearidade, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão. Os quais serão apresentados a seguir.

5.6.1 Curva de Calibração e Linearidade

Na Figura 5.11 encontra-se a curva de calibração do α -bisabolol construída para que pudesse ser realizada a análise de linearidade e também a quantificação do teor de α -bisabolol nas amostras de óleo.

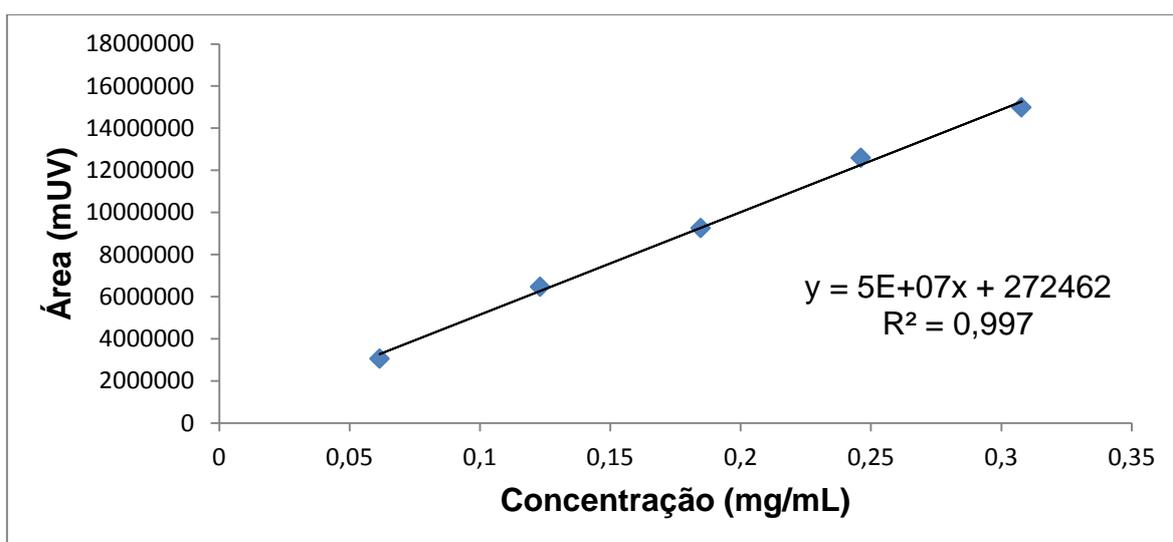


Figura 5.11 - Curva de calibração para o α -bisabolol, equação da reta e coeficiente de correlação

A linearidade do método foi determinada a partir de dados referentes à curva de calibração. O cálculo da regressão linear, usando o método de mínimos quadrados forneceu a equação da reta ($y = ax + b$), onde x é a concentração do analito e y a área do pico. BRASIL (2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99. O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,997, indicando uma boa concordância entre o modelo matemático linear e os dados obtidos experimentalmente.

5.6.2 Precisão

A precisão do método foi verificada por meio do coeficiente de variação (CV), (Equação 01). A Tabela 5.7 apresenta o resultado das 3 injeções de cada uma das 5 concentrações avaliadas nos 3 dias testados e os resultados estatísticos das mesmas.

Tabela 5.7 - Dados analisados para se comprovar a precisão

Concentração	Área			Média	CV
	Dia 1	Dia 2	Dia 3		
0,309	14886020	15743421	14506740	14986789	4,78
	14521107	16267584	14722352		
	14380568	15633590	14219716		
0,246	11850004	12856614	13152811	12526786	4,64
	11590791	12755108	12904407		
	11938300	12604063	13088974		
0,185	8728864	9408885	9516878	9173294	4,00
	8495738	9001933	9477785		
	9115779	9490622	9323161		

Tabela 5.7 - Dados analisados para se comprovar a precisão. (Continuação)

0,123	5892332	6468592	6551182	6396785	3,59
	6682371	6364818	6463529		
	6564033	6317518	6266691		
0,062	14886020	3236361	3040455	3072424	4,36
	14521107	3211371	2867033		
	14380568	3226867	2932080		

De acordo com BRASIL (2003), para certificar a precisão do método, o coeficiente de variação não deve ser superior a 5%. O coeficiente de correlação do presente estudo apresentou valores aceitáveis, sendo estes variando entre 3,59 e 4,78%.

5.6.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os valores dos limites foram obtidos pelas Equações 02 e 03 respectivamente. Os valores calculados para o limite de detecção e de quantificação demonstram alta sensibilidade e especificidade do método para a determinação do α -bisabolol. O limite de detecção encontrado foi 0,017 mg/mL e o limite de quantificação 0,056 mg/mL o qual foi considerado como a concentração mais baixa da curva analítica, após ter sido testado com amostras independentes e confirmado a tendência e precisão satisfatórias.

5.6.4 Exatidão

Os dados da recuperação da solução padrão analisadas pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência proposto neste trabalho podem ser vistos na Tabela 5.8 a seguir.

Tabela 5.8 - Dados estatísticos obtidos do teste de recuperação do método

Amostra	Concentração Teórica (mg/mL)	Concentração Experimental* (mg/mL)	Recuperação (%)	
			Resultado	Média
1	0,095	0,087	91,4	95,4
2	0,285	0,284	99,5	
3	0,475	0,453	95,4	

(*) Média de 3 determinações

A exatidão do método proposto é confirmada pelo teste de recuperação, pois este demonstra uma concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos da concentração. Obteve-se uma média de recuperação de 95,4% para as amostras do padrão de α -bisabolol.

Os resultados obtidos comprovam a confiabilidade das análises analíticas que foram realizadas neste trabalho.

5.7 Determinação do Teor de α -bisabolol

O α -Bisabolol é um composto presente no óleo da madeira de candeia que é utilizado principalmente em produtos dermatológicos por apresentar atividade microbiana, antifúngica, anti-inflamatória e não ser tóxica (LIMA *et al.*, 2006).

Na determinação do teor de α -bisabolol presente nos extratos obtidos pelos diferentes solventes foi adotado o procedimento descrito na seção 4.2.6. e a curva de calibração utilizada para a quantificação das amostras foi apresentada na seção 5.6.1.

A Tabela 5.9 apresenta o teor de α -bisabolol presente nas amostras extraídas utilizando como solventes: CO₂ supercrítico, propano pressurizado, hexano e diclorometano.

Tabela 5.9 - Teor de α -bisabolol presente nas amostras obtidas utilizando os diferentes solventes utilizados.

Amostra	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Teor de α -bisabolol (%)
C.40.200	CO ₂	40	200	37,43
C.50.200	CO ₂	50	200	32,66
C.60.120	CO ₂	60	120	58,02
C.60.245	CO ₂	60	245	36,19
P.30.80	Propano	30	80	50,14
P.30.120	Propano	30	120	60,91
P.55.100	Propano	55	100	46,93
P.80.80	Propano	80	80	46,36
P.80.120	Propano	80	80	37,36
S.Diclorometano	Diclorometano	-	-	29,07
S.Hexano	Hexano	-	-	37,11

As amostras obtidas nas condições de temperatura de 40 °C e pressões de 100 e 150 bar não apresentaram massa suficiente para a realização das análises de determinação do teor de α -bisabolol.

Para uma melhor visualização, os resultados da Tabela 5.9 são exibidos na Figura 5.12.

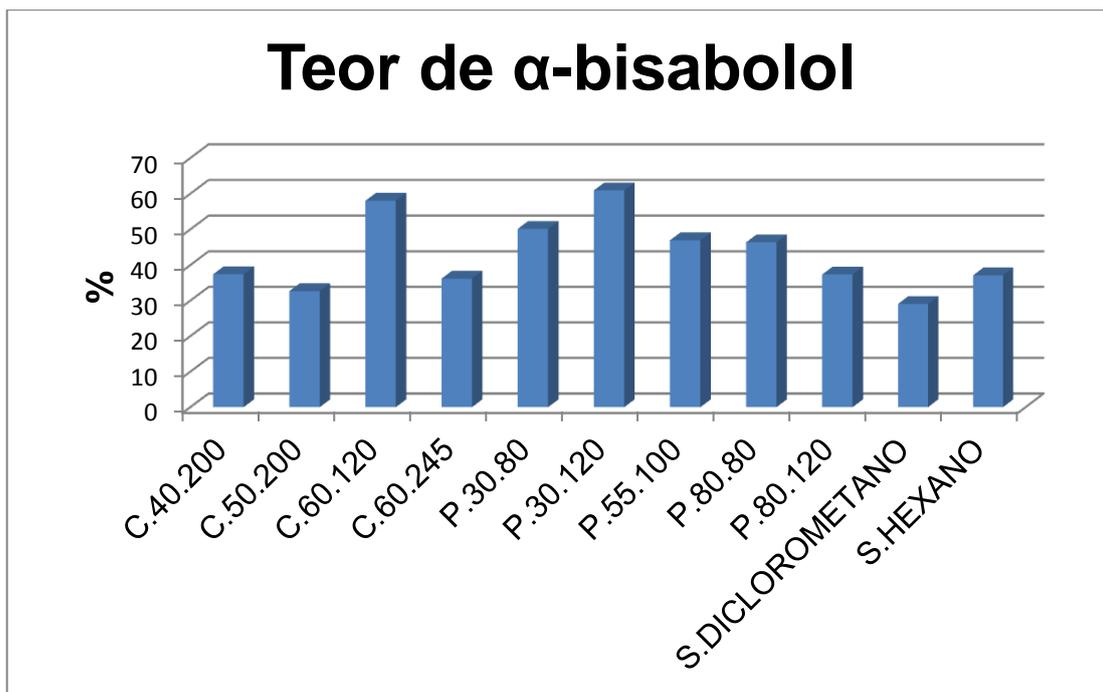


Figura 5.12 - Teor de α -bisabolol presente nas amostras obtidas utilizando extração supercrítica e solventes orgânicos.

A partir dos resultados apresentados na Figura 5.12 pode-se observar que houve uma variação significativa no teor de α -bisabolol tanto nas amostras utilizando CO₂ supercrítico como propano pressurizado como solvente.

No entanto, pode-se perceber que a extração com diclorometano apresentou teor de α -bisabolol mais baixo que as outras condições.

O teor presente nas amostras é menor do que o encontrado na literatura, isso pode se dever ao fato de a madeira utilizada no estudo apresentar baixo teor de α -bisabolol já que várias condições externas (luminosidade, estação do ano, condições climáticas, entre outros) podem interferir na composição química das plantas.

Na Tabela 5.10, se observa o resultado da purificação do extrato a partir do processo de adsorção em leito fixo.

Tabela 5.10 - Purificação do extrato utilizando adsorção em coluna de leito fixo

Amostra	Adsorvente	Teor de α -bisabolol (%)
C.60.245	-	36,19
C.Alumina	Alumina	38,39
C.Sílica	Sílica	43,69
P.80.120	-	37,36
P.Alumina	Alumina	47,03
P.Sílica	Sílica	62,47

A Figura 5.13 exibe os resultados apresentados na Tabela 5.8

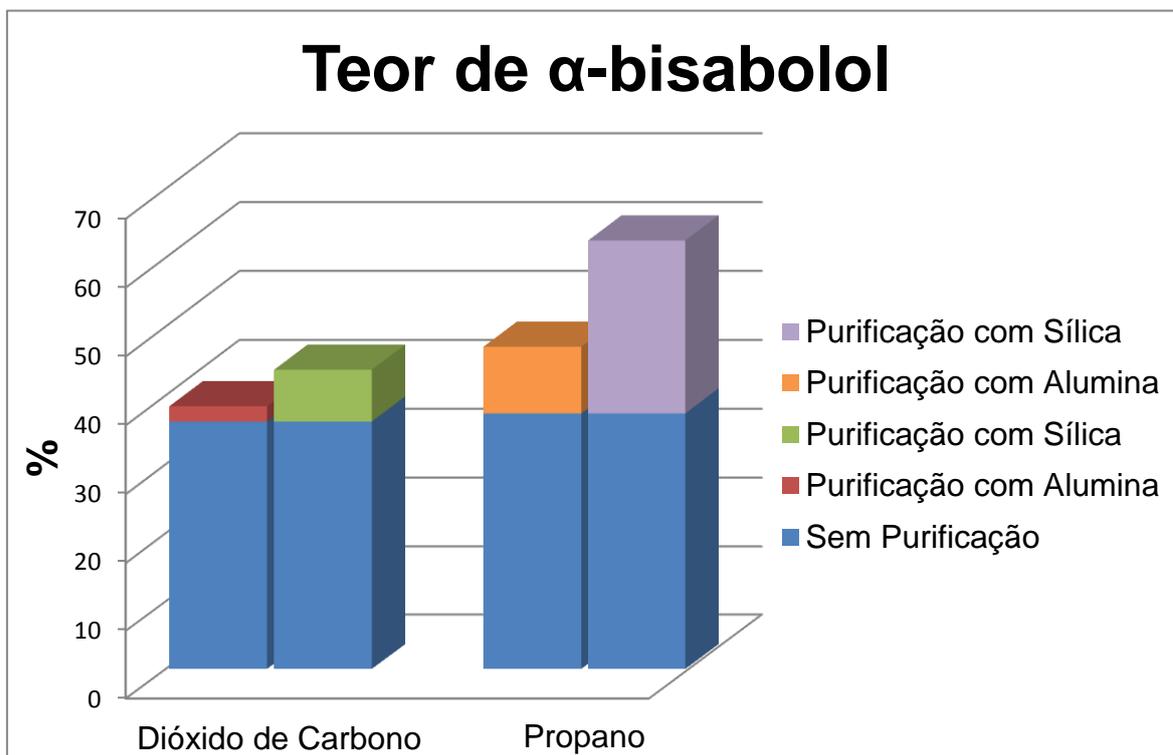


Figura 5.13 - Variação do teor de α -bisabolol presente nas amostras após o processo de purificação.

Pode-se observar pelos dados apresentados na Figura 5.13 que o processo de purificação foi eficiente para os dois solventes utilizados e para os dois adsorventes testados. No entanto, quando utilizado sílica gel como adsorvente a concentração de α -bisabolol nas amostras aumentou. Constata-se também que o processo de purificação é mais eficiente quando se utiliza propano como solvente.

No entanto, a pureza do α -bisabolol encontrado para venda no mercado é no mínimo 95%. Desta forma, se faz necessário a otimização do processo de purificação. Para isto, pode-se aumentar o tamanho da coluna de adsorção, realizar processos com diversas etapas de purificação ou a combinação de ambos.

5.8 Planejamento Fatorial Completo 2^2

Este tipo de planejamento gera um modelo linear em relação aos parâmetros como apresentado na Equação 23:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{12} \cdot x_{12} \quad (23)$$

Sendo:

y é a variável de interesse, neste caso, a razão massa de óleo extraída/massa de solvente;

x é a variável controlada, para este trabalho foram estudadas a pressão (P) e a temperatura (T);

$$x_1 = T;$$

$$x_2 = P;$$

β_0 é o termo independente;

β_1 e β_2 são os coeficientes das variáveis x_1 e x_2 respectivamente;

β_{12} representa o coeficiente de interação entre as duas variáveis experimentais x_1 . x_2 .

O planejamento fatorial foi realizado para as extrações que empregaram propano pressurizado como solvente. Para a realização do mesmo utilizou-se como variáveis independentes a temperatura e a pressão e como resposta a relação massa de óleo/massa de solvente obtido a partir dos ensaios experimentais de extração.

A Tabela 5.11 apresenta as condições de extração utilizadas para o planejamento experimental.

Tabela 5.11 - Valores experimentais utilizadas para o planejamento experimental utilizando propano como solvente.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
1	30	80	42,95
2	30	120	35,93
3	80	80	52,19
4	80	120	50,22
5	55	100	38,22
6	55	100	39,57
7	55	100	41,27

Com o uso do programa computacional Statistica (V.8.0) da STATSOFT TM, Inc, uma análise estatística foi efetuada para o modelo linear, considerando um intervalo de 95% de confiança.

Os valores da estimativa de efeitos estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Tabela de efeitos para variáveis temperatura e pressão na extração do óleo de candeia utilizando propano pressurizado como solvente

Fatores	Efeito	Erro Padrão	Coefficiente	Valor de p
Média Global	42,91	0,58	74,28	0,00018
Temperatura (x_1)	11,76	1,53	7,70	0,016
Pressão (x_2)	-4,50	1,53	-2,94	0,099
Temperatura x Pressão ($x_1 \cdot x_2$)	2,52	1,53	1,65	0,24

O valor de p é o nível de significância da variável independente sobre a resposta estudada. Normalmente utiliza-se o intervalo de confiança de 95%, pois assim, pode-se afirmar que, para valores de $p \leq 0,05$, a variável é considerada estatisticamente significativa.

O efeito da variável indica quanto esta variável exerce influência sobre a resposta. Um efeito positivo indica que ao se aumentar o valor da variável, o valor da resposta aumenta. Quando se tem um efeito negativo esse indica que ao se aumentar o valor da variável a resposta diminui. O efeito que foi estatisticamente significativo ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$) está apresentado em negrito.

Após se observar os dados apresentados na tabela de efeitos pode-se perceber que a temperatura influencia significativamente a resposta (relação massa de óleo/massa de solvente), o mesmo pode ser observado no gráfico de Pareto apresentado na Figura 5.14, pois a coluna referente à variável temperatura está à direita da linha pontilhada. Isto significa que quando se aumenta a temperatura na extração, conseqüentemente tem-se um aumento na resposta. A variável pressão não foi significativa, assim como a interação entre as variáveis.

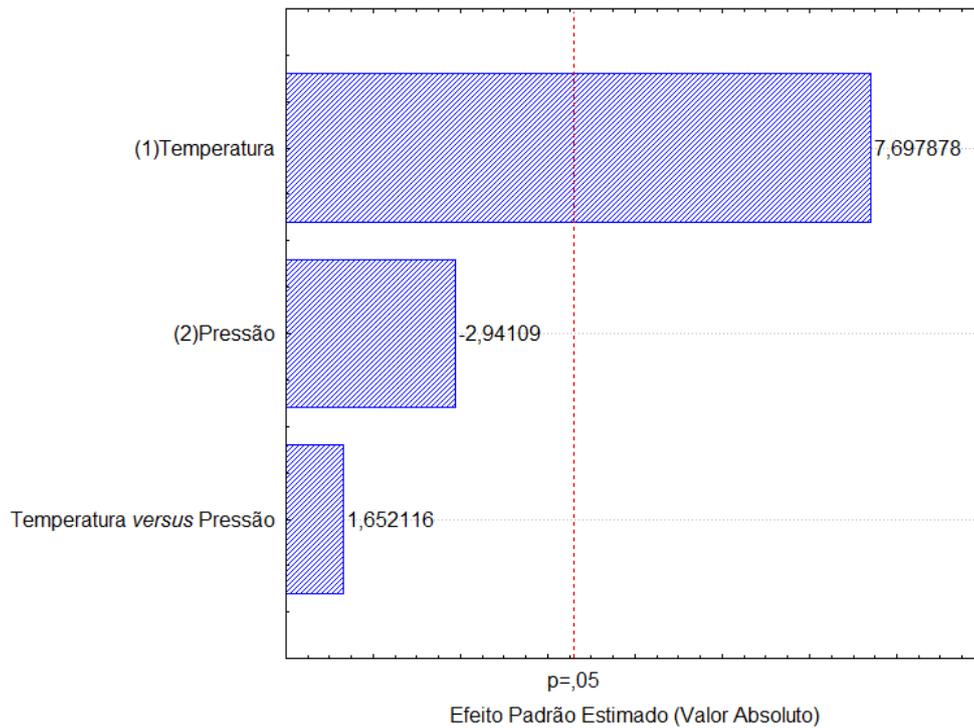


Figura 5.14 - Efeitos da Temperatura e Pressão (Gráfico de Pareto)

A Figura 5.15 apresenta a superfície de resposta obtida para este planejamento, onde se observa o comportamento do processo.

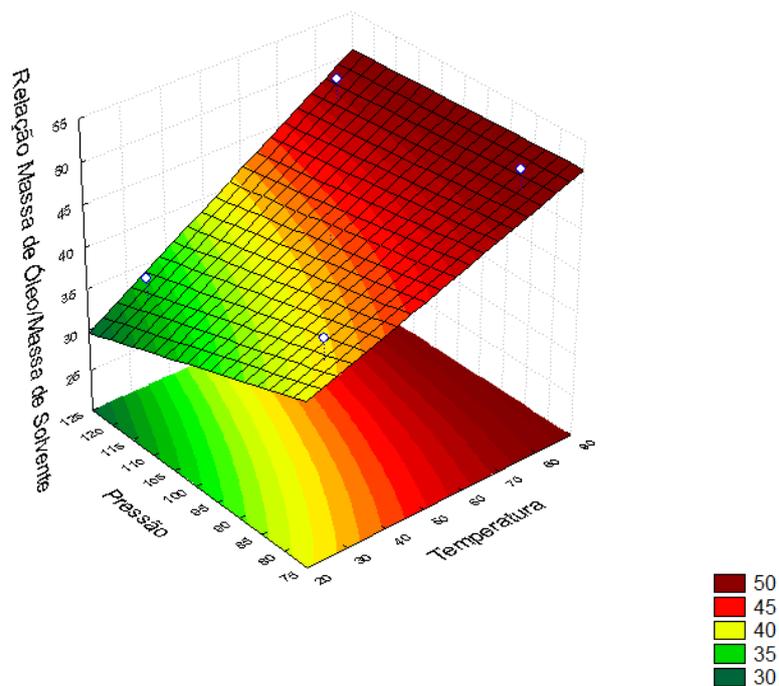


Figura 5.15 - Superfície de Resposta dos experimentos utilizando propano pressurizado como solvente.

Ao analisar a superfície de resposta é possível observar que a relação massa de óleo/massa de solvente aumenta à medida que a temperatura aumenta já que o efeito estimado para esta variável é positivo (Tabela 5.12), e que a resposta diminui com o aumento da pressão uma vez que seu efeito é negativo (Tabela 5.12).

Segundo BARROS NETO *et al.* (1995), quanto mais próximo de 1 (um) estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste dos resultados ao modelo proposto. O valor obtido para R^2 foi igual a 0,736, o que significa que 73,6% dos resultados se ajustaram ao modelo, e 26,4% seria devido aos erros experimentais.

O melhor resultado foi observado no ensaio 3, que corresponde a temperatura de 80°C e pressão de 80 bar.

O modelo linear para extração do óleo de candeia com propano pressurizado é representado pela seguinte equação:

$$Razão = 74,28 + 7,70 \cdot T - 2,94 \cdot P + 1,65 \cdot T \cdot P$$

5.9 Modelagem Matemática da Cinética de Extração

A cinética de extração do óleo da madeira de candeia com os solventes CO₂ supercrítico e propano pressurizado foi representada pelo de modelo de Sovová conforme procedimento descrito na seção 4.2.9.

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 são apresentadas as condições de extração, os valores calculados para t_{CER} , t_{FER} , r e Z para as curvas cinéticas de extração que utilizaram como solvente CO₂ supercrítico e propano pressurizado, respectivamente.

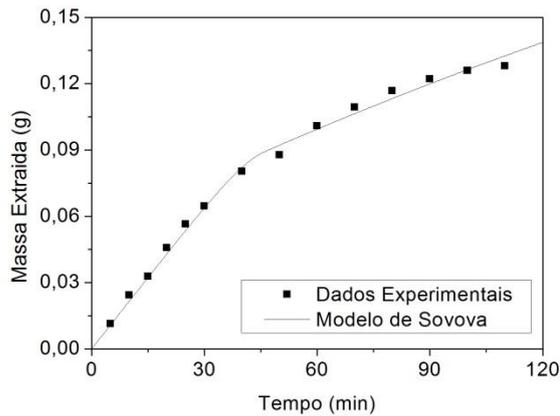
Tabela 5.13 - Valores dos parâmetros calculados para o modelo de Sovová nas extrações utilizando CO₂ supercrítico como solvente.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Z	W	r	t _{CER} (min)	T _{FER} (min)
40	100	7,278	0,0937	0,765	14,819	129,427
	150	19,807	0,366	0,854	1,422	30,820
	200	5,056	0,220	0,560	6,678	46,047
50	200	0,523	0,260	0,569	33,964	53,360
60	120	1,192	0,662	0,624	12,454	29,758
	245	0,767	0,694	0,644	15,289	28,410

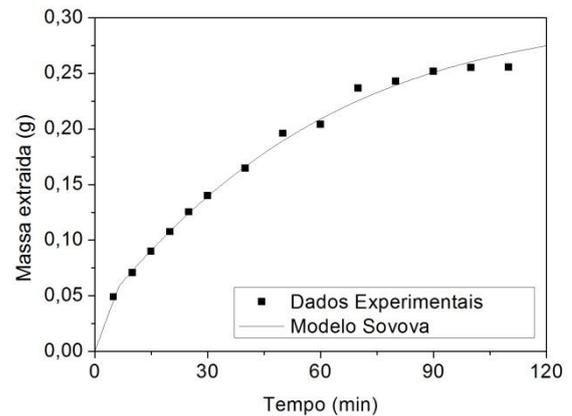
Tabela 5.14 - Valores dos parâmetros calculados para o modelo de Sovová nas extrações utilizando propano pressurizado como solvente.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Z	W	r	t _{CER} (min)	T _{FER} (min)
30	80	5,871	0,1832	0,218	2,164	16,151
	120	5,503	1,212	0,810	5,319	37,173
55	100	1,488	0,434	0,574	13,936	37,164
80	80	1,987	1,434	0,605	8,176	27,297
	120	3,018	0,154	0,048	0,805	3,448

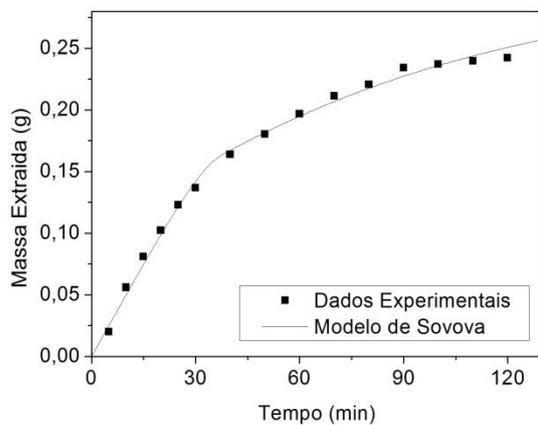
A partir dos parâmetros apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14 as curvas de extração foram simuladas pelo modelo de Sovová. As cinéticas de extração experimentais e as cinéticas simuladas são apresentadas nas Figuras 5.16 e 5.17 para todas as condições experimentais com CO₂ e propano respectivamente.



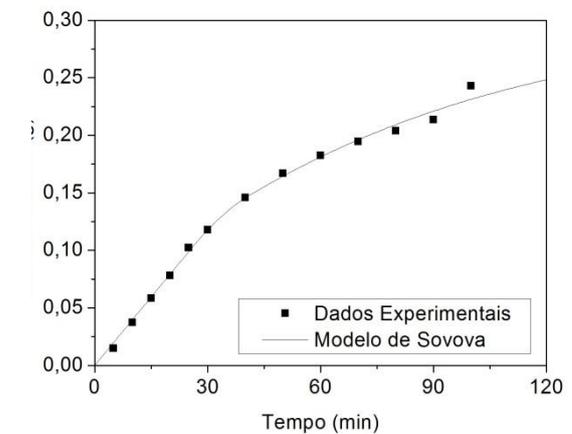
(a)



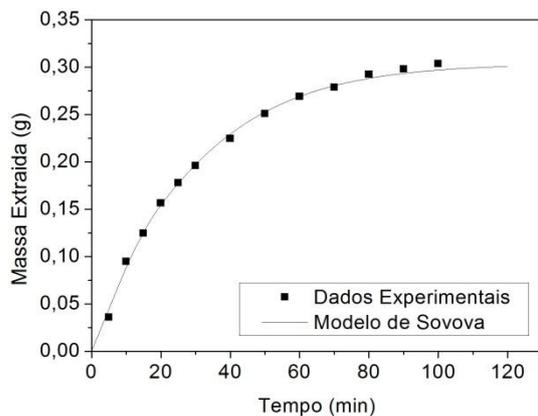
(b)



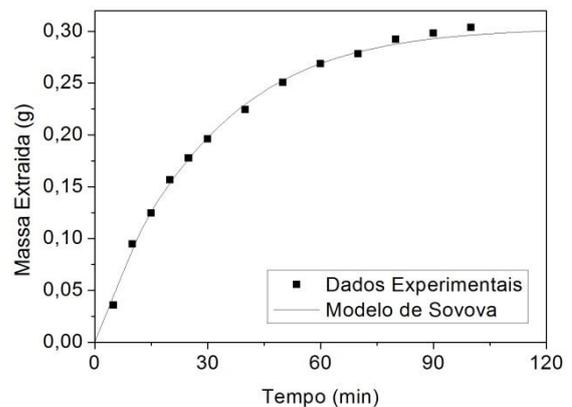
(c)



(d)

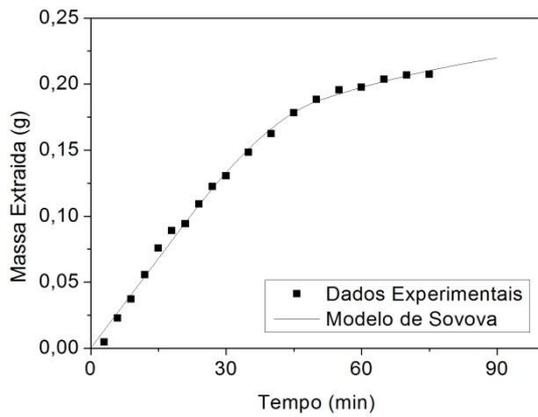


(e)

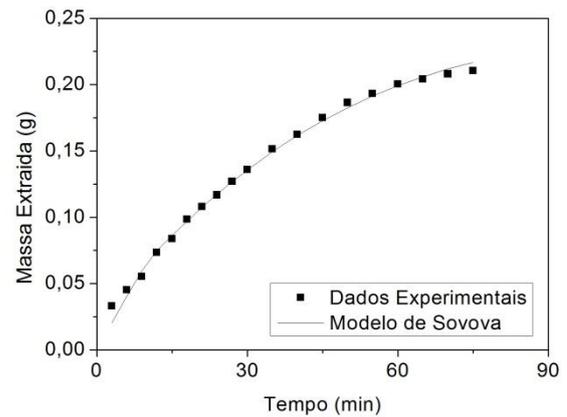


(f)

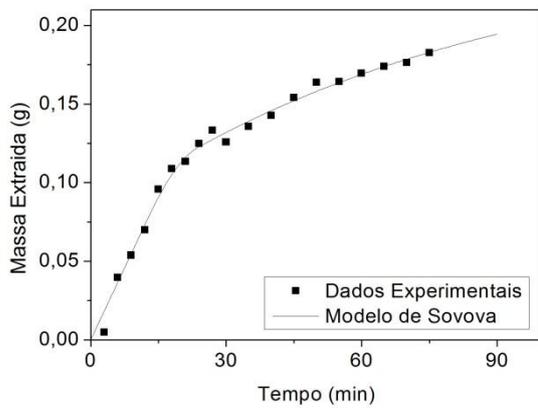
Figura 5.16 - Gráficos representando o modelo matemático de Sovová para as curvas cinéticas nas diferentes condições de extração do óleo da madeira da candeia utilizando CO₂ supercrítico como solvente. (a) T=40 °C e P=100 bar, (b) T=40 °C e P=150 bar, (c) T=40 °C e P=200 bar, (d) T=50 °C e P=200 bar, (e) T=60 °C e P=120 bar e (f) T=60 °C e P=245 bar.



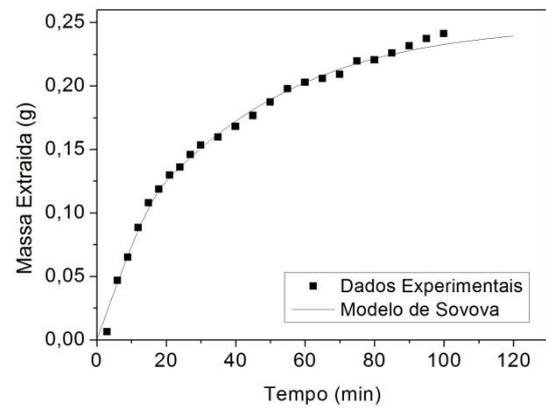
(a)



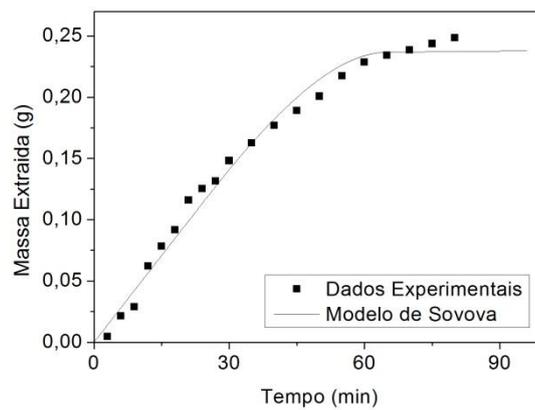
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.17 - Gráficos representando o modelo matemático de Sovová para as curvas cinéticas nas diferentes condições de extração do óleo da madeira da candeia utilizando propano pressurizado como solvente. (a) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=80\text{ bar}$, (b) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=120\text{ bar}$, (c) $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=100\text{ bar}$, (d) $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=80\text{ bar}$ e (e) $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=120\text{ bar}$.

Observa-se a partir das Figuras 5.16 e 5.17 que o modelo de Sovová representa satisfatoriamente as cinéticas de extração em todas as condições investigadas.

Para se avaliar o modelo testado, foram analisados os seguintes índices estatísticos: função objetivo, coeficiente de determinação (R^2) e erro médio absoluto (ADD). Os valores das funções objetivo, R^2 e ADD foram calculados de acordo com as Equações 15, 16 e 17 respectivamente. Na Tabela 5.15 estão apresentados os valores da função objetivo, R^2 e ADD para o modelo de Sovová nas diferentes condições de extração do óleo de madeira de candeia, utilizando como solventes CO_2 supercrítico e propano pressurizado.

Tabela 5.15 - Valores da função objetivo, coeficiente de determinação (R^2) e erro médio absoluto (ADD), do modelo de Sovová para os dois solventes testados.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Solvente	Função Objetivo	R^2	ADD %
40	100	CO_2	0,003749	0,821	24,0
40	150	CO_2	0,000413	0,994	2,271
40	200	CO_2	0,000322	0,996	4,368
50	200	CO_2	0,000279	0,996	4,810
60	120	CO_2	0,000243	0,997	3,348
60	245	CO_2	0,000258	0,997	3,418
30	80	Propano	0,000289	0,996	13,702
30	120	Propano	0,002319	0,963	12,129
55	100	Propano	0,000395	0,991	17,917
80	80	Propano	0,000511	0,995	12,321
80	120	Propano	0,001569	0,987	18,509

Pode-se perceber pelos dados apresentados na Tabela 5.15 que o coeficiente de correlação do modelo de Sovová, variou de 0,821 a 0,997, próximo a 1, indicando que esse modelo representou satisfatoriamente a cinética de

extração. O valor do erro absoluto variou de 2,271% a 24,0%, este valor se mostrou alto em alguns casos, pois é a soma dos erros relativos.

Resultados semelhantes para a modelagem matemática foram obtidos por CORSO (2008), PEDERSSETTI (2008) e NIMET (2009), que também empregaram o mesmo modelo utilizado neste trabalho, porém para a descrição do processo de extração supercrítica do óleo de gergelim, canola e girassol, respectivamente.

5.10 Equilíbrio de fases – Sistema Propano + Óleo de Candeia

A busca da literatura indicou que até o presente não foram realizados estudos sobre o equilíbrio de fases da mistura propano + óleo de candeia. O sistema foi investigado em faixas de temperaturas variando de 30 a 60 °C e de composições variando de 45 a 83% em massa de propano.

O óleo de candeia utilizado no experimento de equilíbrio de fases apresenta um teor de 51,31% de α -bisabolol.

Os resultados experimentais para o sistema são apresentados na Tabela 5.16, mostrando os valores de pressão e o tipo de transição de fases verificado em cada ponto de temperatura e composição mássica. Para as isotermas analisadas, as transições observadas foram todas do tipo líquido-líquido-vapor (EFFV), ou seja, todas se encontram em uma zona de imiscibilidade que se caracteriza como sendo a zona onde as fases não se misturam.

Nas condições de temperatura e pressão estudadas não foi possível solubilizar o sistema, pois o aparato experimental apresenta um limite de pressão de 280 bar o qual foi atingido, no entanto não foi o suficiente para que se chegasse a uma única fase podendo-se assim verificar as transições líquido-líquido e líquido-vapor.

Tabela 5.16 - Dados de equilíbrio de fases do sistema {propano(1) + óleo de candeia(2)}

w_1	P [bar]	σ [bar]	Tipo de transição
$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$			
0,45	123,3	0,31	EFFV
0,50	135,0	0,10	EFFV
0,60	132,0	0,10	EFFV
0,65	130,0	0,10	EFFV
0,70	140,0	0,20	EFFV
0,80	130,0	0,10	EFFV
0,83	140,0	0,00	EFFV
$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$			
0,45	166,3	0,15	EFFV
0,50	162,7	0,21	EFFV
0,60	162,5	0,21	EFFV
0,65	162,0	0,35	EFFV
0,70	171,7	0,15	EFFV
0,80	162,0	0,21	EFFV
0,83	169,0	0,10	EFFV
$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$			
0,45	210,3	0,21	EFFV
0,50	218,0	0,60	EFFV
0,60	213,0	0,30	EFFV
0,65	202,7	0,46	EFFV
0,70	206,7	0,30	EFFV
0,80	200,0	0,10	EFFV
0,83	200,0	0,10	EFFV

Tabela 5.16 - Dados de equilíbrio de fases do sistema {propano(1) + óleo de candeia(2)} - Continuação

$T = 60\text{ °C}$			
0,45	263,3	0,58	EFFV
0,50	252,0	0,35	EFFV
0,60	250,0	0,20	EFFV
0,65	244,7	0,10	EFFV
0,70	250,0	0,10	EFFV
0,80	246,0	0,10	EFFV
0,83	245,0	0,10	EFFV

Os resultados dos ensaios de equilíbrio são apresentados na forma de um diagrama P-w (pressão *versus* fração mássica de solvente) na Figura 5.18 nas diferentes temperaturas investigadas.

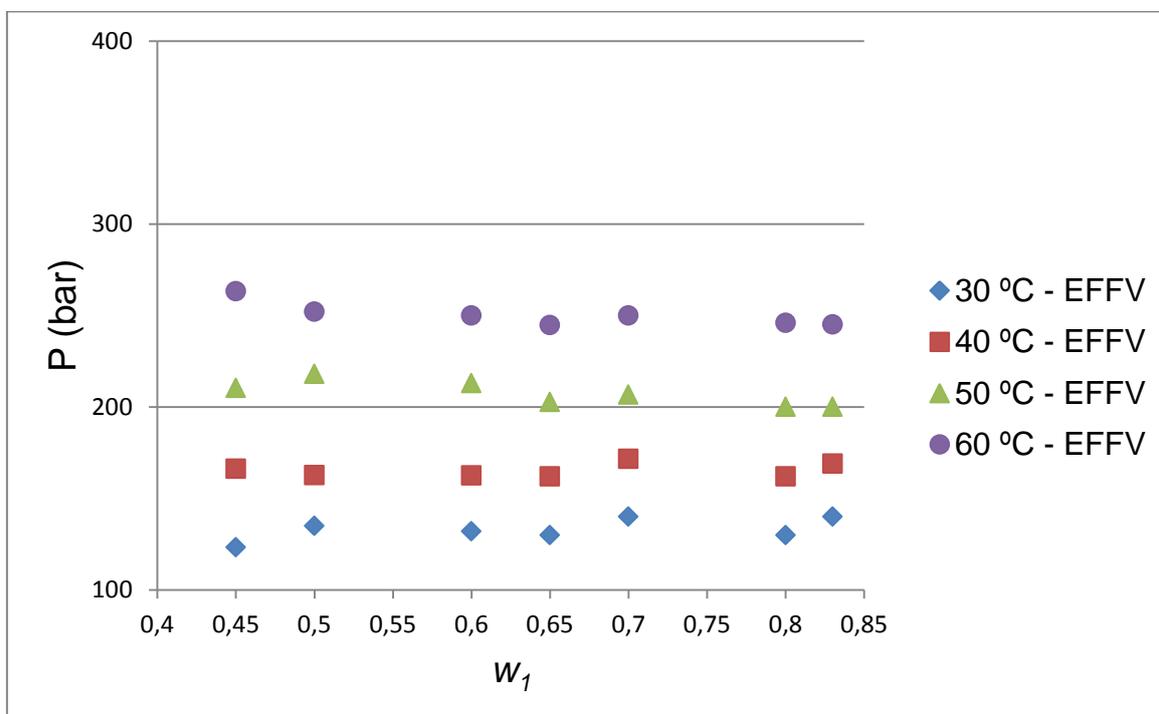


Figura 5.18 - Diagrama pressão-composição para o sistema {propano(1) + óleo de candeia(2)}

LANZA (2004) analisou o equilíbrio de fases do propano + óleo de oliva, propano + óleo de soja, propano + óleo de mamona, n-butano + óleo de oliva e n-butano + óleo de soja nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C. Para os sistemas n-butano + óleo de oliva e n-butano + óleo de soja só foram encontrados transições líquido-fluido, para os outros sistemas estiveram presentes as transições líquido-líquido, líquido-fluido e líquido-líquido-fluido. Para todos os sistemas atingiu-se a zona de solubilidade para começar as análises.

Se a zona de solubilidade tivesse sido encontrada esta facilitaria a extração supercrítica, pois assim, poderiam ser utilizadas condições de extração em que existisse apenas uma fase. Com isso não haveria interação entre as fases no sistema fazendo com que a extração apresentasse maior rendimento.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

Nesse estudo investigou-se o processo de extração do óleo da madeira de candeia, utilizando dióxido de carbono supercrítico e propano pressurizado como solventes em diferentes condições experimentais. Realizou-se também a purificação do óleo extraído acoplado-se uma coluna de adsorção a saída do extrator. As principais conclusões obtidas foram:

Nas extrações realizadas com CO₂ supercrítico obteve-se um maior rendimento (0,72%) na condição de maior temperatura (60°C) e maior pressão (245 bar). A condição que apresentou valores mais altos da relação massa de óleo/massa de solvente utilizado foi a de 40 °C e 200 bar, apresentando um valor de 13,06. A condição que apresentou maior teor de α -bisabolol no extrato (64,34%) foi a de 60 °C e 120 bar.

Quando utilizado propano como solvente, a condição que obteve maior rendimento de óleo (0,59%) foi a de temperatura igual a 80 °C e pressão de 120 bar. A maior relação massa de óleo extraída/massa de solvente gasto foi observada na condição de 80 °C e pressão de 80 bar, apresentando um valor de 52,19. A condição que apresentou maior teor de α -bisabolol no extrato (67,68%) foi a de 30 °C e 120 bar.

Após se levar em consideração todas as variáveis analisadas, pode-se concluir que a melhor condição de extração para o CO₂ supercrítico (60 °C e 120 bar) e para o propano pressurizado (30 °C e 120 bar) são aquelas em que o teor de α -bisabolol na amostra é maior, uma vez que este é o composto de interesse deste trabalho.

Quando foram testados os adsorventes, a alumina apresentou rendimento maior quando a extração foi realizada com propano enquanto que a sílica apresentou rendimento maior quando o solvente utilizado foi o dióxido de carbono. No entanto, para ambos solventes, a sílica apresentou maior eficiência na purificação do extrato.

O modelo matemático de Sovová ajustou-se adequadamente aos dados experimentais para a descrição das cinéticas de extração para todas as condições que utilizaram CO₂ supercrítico e propano pressurizado como solventes.

Após os estudos realizados, pode-se concluir que o propano se apresenta como melhor solvente que o dióxido de carbono, pois apresenta maior relação massa de óleo/massa de solvente, maior teor de α -bisabolol no extrato e maior capacidade de purificação por meio do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar outros solventes ou misturas na extração do óleo de candeia;
- Avaliar a etapa de adsorção em diferentes alturas do leito;
- Avaliar o processo combinado de destilação a vácuo seguida de adsorção na extração e purificação do óleo de candeia;
- Avaliar outros tipos de adsorventes;
- Estudo da viabilidade econômica do processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA G.M., SMITH Jr R.L., ARAI K., **High-pressure PVT behavior of natural fats and oils, trilaurin, triolein, and n-tridecane from 303 k to 353 k from atmospheric pressure to 150 MPa** *J. Chem. Eng. Data* v.41, p. 961-969, 1996.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUK, K.M. Eds. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide.** *Pergamon Press*, New York. 1976.

AMORIM, Joselma Araújo. **Caracterização de uma coluna de sílica-gel para desumidificação de ar.** João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2007. 88 p. Dissertação (Mestrado).

ARAÚJO, L.C. **Vanillosmopsis erythropappa (DC) Sch.Bip: sua exploração florestal.** Rio de Janeiro: Escola Nacional de Agronomia, 1944. 58p. Dissertação (Mestrado)

ARROYO, P.A. BARROS, M.A.S.D., QUERINO, M.V., FERREIRA Jr., I.A., SOUSA-AGUIAR, E.F., **Troca Multicomponente Dinâmica em Sistema Zeolíticos,** *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, 31-38, 2000.

(AOAC). **Official methods of analysis.** 15 ed. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Washington, 1995. 109 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos.** v.1, 1.ed., Série Manuais, Campinas: UNICAMP, 1995, 302p.

BRAVI, M., BUBBICO, MANNA, R., VERDONE, F. N. **Process optimisation in**

sunflower oil extraction by supercritical CO₂. *Chemical Engineering Science.* v. 57, p. 2753-2764, 2002.

CAMOLESI, José Fábio. **Volumetria e teor de alfa bisabolol para a candeia *Eremanthus erythropappus*.** Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado).

CAMPOS, Luanda Maria Abreu Silva. **Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*): parâmetros de processo e modelagem matemática.** Florianópolis: Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 141 p. Dissertação (Mestrado).

CAMPOS, L. M. A. S.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. **Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendulaof.cinalis*) oleoresin.** *Journal of Supercritical Fluids.* v.34, n.2, p.163-170, 2005.

CARVALHO, P.E.R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidade e uso da madeira.** Brasília: EMBRAPA-CNPQ, 1994. 640 p.

CATCHPOLE, O. J.; VON KAMP, J.-C.; GREY, J. B. **Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column using Supercritical Carbon Dioxide.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v.36, p. 3762-3768, 1997.

CAVALCANTE Jr., C. L., **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial.** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1998. Tese submetida ao concurso público para professor titular.

CAVALIERI, E. **α -Bisabolol, a nontoxic natural compound, strongly induces apoptosis in glioma cells.** *Biochemical and Biophysical Research Comm.*, v. 315, n. 3, p. 589-594, 2004.

CHAVES, M.M.F.; RAMALHO, R.S. **Estudos morfológicos em sementes, plântulas e mudas de duas espécies arbóreas pioneiras da família Asteraceae *Vanillosmopsis erythropappa* Schult. Bip. e *Vernonia discolor* (Spreng-Kess).** *Revista Árvore*, v. 20, n.1, p.1-7, jan./mar.1996.

COCERO, M. J.; GARCÍA, J. **Mathematical model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂+saturated alcohol — I. Desorption model.** *J. Supercrit. Fluids*, v.20, p. 229–243, 2001.

CORREA, M.P. **Dicionário de plantas úteis do Brasil.** Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura. v.1, 1931. p.431-433.

CORSO, Marinês. Paula. **Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesamun indicum* L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.** Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. 93 p. Dissertação (Mestrado).

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M.P.; BOROS, L.A.D.; KRAHENBUHL, M.A.; OLIVEIRA, M.G.; MEIRELLES, A.J.A **Solid-Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures.** *J. Chem. Eng. Data [S.I.]*, v. 52, p. 30-36, 2007

CURBELO, Fabíola Dias da Silva. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002. 102 p. Dissertação (Mestrado).

DANIELSKI L. BRUNNER G., SCHWANKE C., ZETZL C. HENSE H., DONOSO J.P.M. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, v. **44**, p. 315–3240, 2008.

DEL VALLE, J. M., DE LA FUENTE, J. C., CARDARELLI, D. A. **Contributions to supercritical extraction of vegetables substrates in Latin America.** *Journal of Food Engineering*, v. 67, 2005, p. 35-57.

DIEHL, Losiane Cristina Paviani. Extração e fracionamento de compostos com princípios ativos de própolis usando o dióxido de carbon supercrítico. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008. 248 p. Tese (Doutorado).

FILIPPIS Flávia Molardi, Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Ho-sho – Experimentos e Modelagem. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. 114 p. Dissertação (Mestrado).

FLORUSSE L.J., FORNARI T., BOTTINI S.B., PETER C.J., **Phase behavior of carbon dioxide—low-molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling,** *J. Supercrit. Fluids*, v. 31, p. 123-132, 2003.

FORNARI R.E., ALESSI P., KIKIC I., **High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated,** *Fluid Phase Equilibria*, v. 57, p. 1-33, 1990.

FREITAS L. S., OLIVEIRA J.V., DARIVA C., JACQUES R. A., CARAMÃO, E. B. **Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds.** *J. Agricultural and Food Chemistry*. v. 56, p. 2558-2564, 2008.

GALDINO, A.P.P.; BRITO, J.O.; GARCIA, R.F.; SCOLFORO, J.R. **Estudo sobre o rendimento e a qualidade do óleo essencial de candeia (*Eremanthus sp*) e a influência das diferentes origens da sua madeira.** Anais, Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais – Diagnósticos e Perspectivas, v. 2, p. 31, 2003.

GALDINO, A. P. P.; BRITO, J. O.; GARCIA, R. F.; SCOLFORO, J. R. – **Estudo sobre o rendimento e qualidade do óleo de candeia (*Eremanthus ssp*) e a influência das diferentes origens comerciais da sua madeira** – *Rev. Bras. Pl. Med.*, v. 8, n. 4, p. 44-46, 2006.

GASPAR, F.; LU, T.; SANTOS, R.; AL-DURI, B. **Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide**, *J. Supercrit. Fluids*, v. 25, p. 247-260, 2003.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. 1 Ed., v. 4, 1988, Cap. IV, p. 311-331.

HAMDAN, S., DAOOD, H. G., TOTH-MARKUS, M., ILLÉS, V. **Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 44, p. 25-30, 2008.

HIERRO, M. T. G. **Temas avanzados de análisis químicas**. Madrid: Edinford S.A., 1994.

HUBER, W., MOLERO, A., PEREYRA, C., MARTINEZ O. E. **Dynamic supercritical CO₂ extraction for removal of cholesterol from anhydrous milk fat** *International Journal of Food Science & Technology*, v. 31, p. 143-151, 1996.

ILLÉS, V., SZALAI, O., THEN, M., DAOOD, H., PERNECZKI, S. **Extraction of hiprose fruit by supercritical CO₂ and propane.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 10, p. 209-218, 1997.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; **Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at superand subcritical conditions.** *J. Supercrit. Fluids.* v. 17, p. 177-186, 2000.

IMAFLOA - Instituto de Manejo e Certificação Florestal e Agrícola. **Certificação FSC, um diferencial para a indústria cosmética e farmacêutica.** 2007 (Boletim, 19)

JAHN, Gabriela Bortoli. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em γ - Orizanol.** Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 120 p. Dissertação (Mestrado).

KALICHEVSKY, V. A. e KOBE, K. A., **Petroleum Refining with Chemicals.** New York, 1958. Cap. V, p. 184-222.

LANZA, Marcelo., **Comportamento de fases dos óleos de oliva, soja e mamona em n-butano e propano a alta pressão,** Erechim: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2004. 115p. Dissertação (Mestrado).

LAVABRE, M., **Aromaterapia: A cura pelos óleos essenciais,** 1 Ed. Rio de Janeiro, Record, 1992. 176 p.

LOPES, Tiago Luiz. **Modificação do produto natural (-)- α -bisabolol.** Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, 2010. 164 p. Dissertação (Mestrado).

LOPES, J.N.C.; LOPES, J.L.C.; VLCHNEWSKI, W.; RODRIGUES, D.C.; GOTTLIEB, O.R. **Chemical variability of *Vanillosmopsis erytropappa*.** *An. Academia Brasileira de Ciências,* v. 63, p. 21-24, 1991.

LIMA, I.V.M; SILVA, M.G.V.; CAVALCANTI, F.S. Estudo químico de *Vanillosmopsis arborea* – Fonte cearense de α – bisabolol. *Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química*. Salvador - BA, 2006.

LUCAS S., COCERO M.J. **Improvement of Soluble Coffee Aroma Using an Integrated Process of Supercritical CO₂ - Extraction with Selective Removal of the Pungent Volatiles by Adsorption on Activated Carbon.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering* v. 23, p. 197-203, 2006.

MARTÍNEZ, Julian. **Estudo de modelos de transferência de massa na interface sólido-fluido durante processos de extração supercrítica.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. 140 p. Dissertação (Mestrado).

MAUL, A. A., **Fluidos Supercríticos – Situação Atual e Futuro da Extração Supercrítica,** *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, Ano II, No. 11. p.42-46, 1999.

MCHUGH, M.; KRUKONIS, V., **Supercritical Fluid Extraction.** 2 Ed. Boston Butterworth Heinemann, 1993.

MEIRELES, M. A. A. **Extraction of Bioactive Compounds from Latin American Plants.** In: J. Martinez (Org.). *Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds*. Boca Raton: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2008, p. 243-274.

MERCALI, Giovana Domeneghini, **Estudo da transferência de massa na desidratação osmótica de banana. (*Musa sapientum*, *shum*).** Porto Alegre: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. 163p. Dissertação (Mestrado)

MICHIELIN, E. M. Z. **Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*)**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. Dissertação (Mestrado).

MOHAMED, R. **Extração e Fracionamento de Produtos de Ocorrência Natural com Fluidos Supercríticos**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 17, p. 344-353, 1997.

MOHAMED, R. S.; NEVES, G. M.; KIECKBUSH, T. G. **Reduction in cholesterol and fractionation of butter oil using supercritical carbon dioxide with adsorption on alumina**. *Int. J. Food Sci. Technol.*, v. 33 p. 245-254, 1998.

MOORE, S.; SAMDANI, S; ONDREY, G.; PARKINSON, G. **New roles for supercritical**. *Chemical engineering*, p. 32-35, 1994

MORI, Claudia Lopes Selvati de Oliveira. **Análise das características da madeira e do óleo essencial de candeia *Eremanthus erytropappus***. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2008, 104 p. Tese (Doutorado).

NASCIMENTO, L R., CORTEZ, E. A., GIBOTTI, A., QUEIROGA, C. L., DUARTE, M. C. T., DELARMEINA, C., **Estudos da atividade antimicrobiana e da citotoxicidade in vitro do óleo essencial de candeia desodorizado**. 2004.

NDIAYE, Papa Matar – **Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais e de Biodiesel em CO₂, Propano e N-butano**, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004, 214 p. Tese (Doutorado).

NELDER, J.A. and MEAD, R. **A simplex method for function minimization**. *Computer Journal* v. 7, 308-313. 1965

NIMET, Graziane. **Avaliação dos solventes dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico na extração do óleo de girassol.** Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009, 120 p. Dissertação (Mestrado).

PAULI, A. **α -Bisabolol from Chamomile: A specific ergosterol biosynthesis inhibitor.** *The International Journal of Aromatherapy*, v. 16, n. 1, p. 21-25, 2006.

PAVIANI, Losiane Cristina. **Extração com CO₂ a altas pressões e fracionamento do óleo essencial de capim-limão utilizando peneiras moleculares.** Erechim: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai das Missões, 2004, 92 p. Dissertação (Mestrado)

PEDERSSETTI, Márcia Mantovani. **Análise Dos Efeitos Da Temperatura E Pressão Na Extração Supercrítica Do Óleo Essencial De Canola Com Dióxido De Carbono E N- Propano.** Toledo: Universidade Estadual do Paraná, 2008, 65 p. Dissertação (Mestrado).

PEDRALLI, G.; TEIXEIRA. M.C.B. e NUNES, Y. R. **Estrutura diamétrica, vertical e análise do crescimento da “candeia” (*Vanillosmopsis erytropappa* Schult. Bip.) na estação ecológica do Tripuí, Ouro Preto-MG, Brasil.** *Forest* 1996.

PITOL-FILHO, L. ; FERREIRA, S.R.S. ; PINTO, L. T. . **Dissolution of cold-pressed citrus peel oil in supercritical carbon dioxide.** In: II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, 1999, Florianópolis. Anais do II Encontro de Engenharia de Processos do Mercosul, 1999. v. 1. p. 559-560.

PRADO, J. M., ASSIS, A. R., MARÓSTICA-JÚNIOR, M. R., MEIRELES, M. A. A. **Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from**

Amazonian plants. *Journal of Food Process Engineering*, v. 33, p. 348-369, 2010.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**, 4 ed., New York, McGraw-Hill Book Co., 1988.

REVERCHON, E., MARRONE, C. **Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils.** *J. Supercrit. Fluids*, v. 19, p. 161–175, 2001.

RIBEIRO, Geysu Lopes, **Adsorvente baseado em híbridos de sílica gel/poliamida-6 para aplicação em cromatografia de camada delgada (TLC)**, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009, 86 p. Dissertação (Mestrado).

RIOS P. D. A., MORI F. A., CAMPO A. C. M., MAGANHA E., MENDES, L. M., **Avaliação do Rendimento de Óleo Essencial da Madeira de Candeia (*Eremanthus erythropappus*)**, Anais do 10 Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, São Pedro, 2006

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** Wiley Interscience, New York, 1984, 464 p.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption**, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4 ed. Edition, New York: John Wiley & Sons Inc., 1991, p. 493-528.

SANTOS J. R. S., MORI C. L. S. O., BRITO J. O., **Influência de Diferentes Idades no Rendimento e na Qualidade do Óleo Essencial de Candeia (*Eremanthus erythropappus*)**, *XI Encontro Brasileiro em Madeira e Estruturas de Madeira de Londrina*, 2008.

SARMENTO, C. M. P. **Modelagem do crescimento microbiano e avaliação sensorial no estudo da vida de prateleira de mortadela e lingüiça em armazenamento isotérmico e não isotérmico.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, 146 f., 2006.

SCOLFORO, J. R. S, OLIVEIRA, A. D., DAVIDE, A. C., MELLO, J. M., ACERBI JUNIOR, F. W. **Manejo sustentável das candeias *Eremanthus erythropappus* e *Eremanthus incanus*.** Manual Completo. Lavras. UFLA-FAEPE. 2003, 350 p.

SCOLFORO, J.R.S.; OLIVEIRA, A.D.; DAVIDE, A.C.; MELLO, J. M.; ACERBI JUNIOR, F. W. **Manejo Sustentado da Candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) McLeisch e *Eremanthus incanus* (Less.) Less.).** 2007 (Relatório Técnico Científico).

SERAFINI, L. A., BARROS, N.M., AZEVEDO, J.L., **Biotechnologia na agricultura e na agroindústria**, 1 ed. Guaíba, Livraria e editora Agropecuária, 2001, 463.

SIMIONATTO, Euclésio. **Estudo dos Constituintes Químicos de Óleos Voláteis de Plantas Medicinais do Rio Grande do Sul: Isolamento, Determinação, Modificação Estrutural e Atividade Biológica.** Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2004, 232 p. Tese (Doutorado).

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 5 ed. Porto Alegre, Editora UFRGS, 1999. p. 387-416.

SIQUEIRA, D. **Caracterização química da casca e madeira de Candeia (*Eremanthus erythropappus*).** Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2002, 21p. Monografia.

SOUZA, A. T., BENAZZI, T. L. L., GRINGS, M. B., CABRAL, V., SILVA, E. A.O; CARDOZO-FILHO, L., ANTUNES, O. A. C. **Supercritical extraction process and phase equilibrium of candeia (*Eremanthus erytopappus*) oil using supercritical carbon dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids* . v. 47, p 182-187. 2008.

SOVOVÁ, H. **Rate of the Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO₂ – I. Modelling of Extraction Curves.** *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

SOVOVÁ H., ZAREVÚCKA M., VACEK M., STRÁNSKÝ K., **Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂.** *J Supercrit. Fluids*, v. 20, p 15-28, 2001.

STUART G. R., DARIVA C., OLIVEIRA J.V., **High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-orange peel oil.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, p. 181-189, 2000.

TAYLOR, L.T, **Supercritical Fluid Extraction**, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.

VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. **Óleo essencial de eucalipto.** Piracicaba: ESALQ/USP, 2003. 30 p. (Documentos Florestais, n. 17).

8 APÊNDICE

APÊNDICE A – Resultado da extração do óleo da madeira de cadeia utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente.

Apêndice A.1 - Dados de extração do óleo da madeira de cadeia, na condição de 40 °C e 100 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0113	1,0715
10	0,0243	2,3957
15	0,0328	3,7809
20	0,0457	4,8489
25	0,0565	5,7637
30	0,0646	7,1406
40	0,0803	4,1223
50	0,0877	4,5021
60	0,1009	5,0860
70	0,1094	5,8985
80	0,1167	6,2750
90	0,1221	6,4090
100	0,1259	6,5159
110	0,1280	6,6116

Apêndice A.2 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 40 °C e 150 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0489	3,4434
10	0,0708	5,5504
15	0,0898	7,2121
20	0,1075	9,3811
25	0,1253	10,3959
30	0,1398	12,1337
40	0,1645	7,0740
50	0,1959	8,4243
60	0,2040	8,7962
70	0,2366	9,9965
80	0,2426	10,0412
90	0,2517	10,4653
100	0,2550	11,0176
110	0,2555	10,9799

Apêndice A.3 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 40 °C e 200 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0198	1,3609
10	0,0559	4,4194
15	0,0808	6,6032
20	0,1023	8,2301
25	0,1229	10,1202
30	0,1365	11,5686
40	0,1639	6,7435
50	0,1803	7,4183
60	0,1968	6,8363
70	0,2112	8,8676
80	0,2205	9,0130
90	0,2340	6,0685
100	0,2371	13,0582
110	0,2395	10,0914
120	0,2423	9,3269

Apêndice A.4 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 50 °C e 200 bar. Triplicata 1.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0009	0,0928
10	0,0080	0,6943
15	0,0184	1,4514
20	0,0297	2,4998
25	0,0529	4,6164
30	0,0683	5,7867
40	0,1012	4,3446
50	0,1227	5,2676
60	0,1374	5,9086
70	0,1514	6,4802
80	0,1575	6,8535
90	0,1717	7,6615

Apêndice A.5 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 50 °C e 200 bar. Triplicata 2.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0206	1,9888
10	0,0527	4,5432
15	0,0829	7,1371
20	0,1114	8,9977
25	0,1367	11,7609
30	0,1565	13,2332
40	0,1846	7,4786
50	0,2049	8,9192
60	0,2206	9,7082
70	0,2306	9,2747
80	0,2431	10,4190
90	0,2505	11,1467
100	0,2588	10,5347

Apêndice A.6 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 50 °C e 200 bar. Triplicata 3.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0224	1,7691
10	0,0507	4,9928
15	0,0739	7,0079
20	0,0928	8,2731
25	0,1171	7,7274
30	0,1282	15,3098
40	0,1513	6,4073
50	0,1726	7,5336
60	0,1893	8,1706
70	0,2009	8,7839
80	0,2111	9,4196
90	0,2176	11,2418
100	0,2269	10,0685

Apêndice A.7 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 60 °C e 120 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0348	4,7445
10	0,0576	8,8752
15	0,0654	8,2210
20	0,0787	13,8119
25	0,0879	12,7569
30	0,0937	14,4769
40	0,1089	7,9787
50	0,1164	8,5282
60	0,1241	9,2202
70	0,1308	9,4763
80	0,1348	10,2292
90	0,1376	10,5083
100	0,1444	10,2015
110	0,1461	10,2042
120	0,1488	11,2878
130	0,1497	11,9169

Apêndice A.8 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 60 °C e 245 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
5	0,0358	2,9724
10	0,0947	7,8626
15	0,1245	10,7124
20	0,1565	12,4908
25	0,1777	15,0669
30	0,1960	15,7121
40	0,2245	9,7503
50	0,2507	10,6071
60	0,2687	10,7498
70	0,2783	12,0664
80	0,2923	12,5880
90	0,2980	12,4722
100	0,3036	12,4698

APÊNDICE B - Resultado da extração do óleo da madeira de cadeia utilizando propano pressurizado como solvente.

Apêndice B.1 - Dados de extração do óleo da madeira de cadeia, na condição de 30 °C e 80 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0046	1,4115
6	0,0226	7,4227
9	0,0371	12,2466
12	0,0554	17,2151
15	0,0757	28,5995
18	0,0890	23,6463
21	0,0942	39,4671
24	0,1092	45,7516
27	0,1224	32,6531
30	0,1303	52,6784
35	0,1481	27,9492
40	0,1622	30,6101
45	0,1781	35,3815
50	0,1883	38,9468
55	0,1955	37,8414
60	0,1974	36,7577
65	0,2035	42,7674
70	0,2066	44,1764
75	0,2072	42,9466

Apêndice B.2 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 30 °C e 120 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0331	8,8902
6	0,0452	13,0319
9	0,0552	18,4937
12	0,0732	24,1872
15	0,0838	29,3541
18	0,0984	32,1275
21	0,1080	33,2308
24	0,1167	35,9077
27	0,1270	38,2208
30	0,1359	44,9048
35	0,1513	27,3717
40	0,1622	29,3437
45	0,1750	33,1892
50	0,1864	31,9200
55	0,1930	41,2393
60	0,2003	37,5066
65	0,2041	38,1438
70	0,2080	42,4178
75	0,2104	35,9339

Apêndice B.3 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 55 °C e 100 bar. Ponto Central 1.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0029	0,8865
6	0,0380	13,3198
9	0,0386	13,8262
12	0,0535	19,6597
15	0,0761	24,9869
18	0,0851	33,4066
21	0,0900	32,8455
24	0,1009	36,8235
27	0,1087	35,2019
30	0,1181	44,5526
35	0,1283	25,5120
40	0,1385	27,5403
45	0,1514	32,4725
50	0,1608	34,3502
55	0,1614	35,1129
60	0,1684	32,9924
65	0,1742	40,9093
70	0,1772	37,8916
75	0,1836	38,2229

Apêndice B.4 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 55 °C e 100 bar. Ponto Central 2.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0067	2,3485
6	0,0447	17,9446
9	0,0530	16,5589
12	0,0676	23,6952
15	0,0956	32,2352
18	0,1027	41,1508
21	0,1060	34,8043
24	0,1169	38,3832
27	0,1306	45,7780
30	0,1334	44,2102
35	0,1429	29,9845
40	0,1466	30,7608
45	0,1569	30,3482
50	0,1667	39,1913
55	0,1667	35,4327
60	0,1707	35,1249
65	0,1735	37,0631
70	0,1752	37,0175
75	0,1819	39,5727

Apêndice B.5 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 55 °C e 100 bar. Ponto Central 3.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0044	1,3767
6	0,0360	11,9868
9	0,0696	25,7092
12	0,0885	31,6467
15	0,1158	36,0736
18	0,1386	44,4787
21	0,1439	60,3886
24	0,1565	65,6763
27	0,1607	58,3473
30	0,1645	54,6022
35	0,1756	37,1020
40	0,1799	38,0105
45	0,1808	39,2932
50	0,1860	39,9742
55	0,1879	40,2200
60	0,1905	41,2749

Apêndice B.6 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 80 °C e 80 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0063	1,5358
6	0,0467	12,2995
9	0,0649	16,1942
12	0,0882	23,3618
15	0,1078	26,9858
18	0,1185	30,6542
21	0,1296	35,7527
24	0,1358	37,4631
27	0,1457	59,1339
30	0,1532	58,4064
35	0,1595	36,5089
40	0,1679	38,4316
45	0,1765	43,4355
50	0,1870	42,9727
55	0,1975	47,3508
60	0,2028	44,6195
65	0,2058	51,0784
70	0,2090	49,4956
75	0,2195	52,1948
80	0,2202	49,9116
85	0,2259	50,8566
90	0,2314	65,0713
95	0,2370	54,5166
100	0,2410	56,3848

Apêndice B.7 - Dados de extração do óleo da madeira de candeia, na condição de 80 °C e 120 bar.

Tempo (min)	Massa Extraída (g)	Relação massa de óleo/massa de solvente (g/kg)
3	0,0047	1,5730
6	0,0214	5,6412
9	0,0287	10,5418
12	0,0620	20,2614
15	0,0784	28,9406
18	0,0916	35,3395
21	0,1159	41,2089
24	0,1253	44,5511
27	0,1313	55,4711
30	0,1481	52,8268
35	0,1627	35,5163
40	0,1770	38,6379
45	0,1891	41,8965
50	0,2007	43,6399
55	0,2172	43,4835
60	0,2285	49,1081
65	0,2341	55,3428
70	0,2385	54,6392
75	0,2436	50,2165
80	0,2484	56,2691