

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos
Essenciais de Hon-sho e Ho-sho –
Experimentos e Modelagem**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Flavia Molardi de Filippis

Porto Alegre

2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos
Essenciais de Hon-sho e Ho-sho –
Experimentos e Modelagem**

Flavia Molardi de Filippis

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Desenvolvimento de
Processos

Orientadora:

Prof.^a. Dr.^a. Keiko Wada

Co-orientador:

Prof. Dr. Eduardo Cassel

Porto Alegre

2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Ho-sho – Experimentos e Modelagem*, elaborada por Flavia Molardi de Filippis, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Tânia Mara Pizzolato

Prof^ª. Dr^ª. Talita Furlanetto Mendes

Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro

Agradecimentos

Agradeço aos professores Eduardo Cassel e Keiko Wada pela orientação neste trabalho, à direção e funcionários do Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul – UCS, pela disponibilização do Laboratório de Óleos Essenciais e pelo grande auxílio na etapa experimental deste trabalho.

Aos meus pais Fernando e Clair, irmãos e cunhados, Fernanda, Rodrigo, Claudia e Alexandre e sobrinho Eduardo pelo amor, apoio e compreensão. Muito obrigada, eu amo vocês.

Aos grandes amigos Carlos, Evelin e família, pelo apoio e por terem sido minha segunda família durante um período importante para a realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UCS, Luis Antônio, Ana Rosa, Evandro e Rejane pelo incentivo para dar início ao mestrado.

Agradeço a todos os amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS pela companhia, amizade, horas agradáveis, festas e churrascos durante estes anos e a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização desta dissertação.

Resumo

Uma das tecnologias que mais avançou nas últimas décadas, como uma alternativa para as tradicionais técnicas de extração de produtos naturais, é a técnica de Extração com Fluidos Supercríticos. A extração com fluidos supercríticos destaca-se entre os processos industriais de extração pela qualidade dos produtos obtidos e por não causar danos ambientais quando usa dióxido de carbono (CO_2) no estado supercrítico como solvente.

Este trabalho teve como objetivo a realização de experimentos de extração de óleos essenciais com dióxido de carbono no estado supercrítico de folhas de duas variedades da árvore Canforeira (*Cinnamomum camphor* Ness & Eberm.) conhecidas como Hon-sho e Ho-sho, a fim de determinar as melhores condições operacionais de processo. Os óleos essenciais obtidos destas plantas têm importância econômica devido aos seus principais componentes: linalol e cânfora. Os melhores parâmetros de extração obtidos, quando se consideram os rendimentos de óleo essencial, foram os seguintes: vazão de $\text{CO}_2 = 2 \text{ mL/min}$, temperatura = 50°C , pressão = 90 bar e diâmetro de partícula = 0,1 mm.

Outro objetivo foi a obtenção das curvas de extração: Rendimento de óleo essencial versus Tempo de extração, adequando, a partir dos dados experimentais, alguns modelos matemáticos encontrados na literatura para descrever o comportamento destas extrações. Dos modelos estudados o que melhor se adequou à extração de óleos essenciais de folhas foi o modelo proposto por Reverchon (1996), o qual proporcionou uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais, mostrando-se eficiente na representação de extração com fluidos supercríticos de óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho a partir de suas folhas.

Abstract

One of the technologies that more it moved forward in the last decades as an alternative for the traditional techniques of extraction of natural products, is the technique of Supercritical Fluids Extraction. The supercritical fluids extraction stands out among the industrial processes of extraction for the quality of the obtained products, for not causing environmental damages when it uses supercritical carbon dioxide as solvent, besides, if well applied, to reduce operational costs.

This work had as objective the accomplishment of experiments of essential oils extraction with supercritical carbon dioxide of two varieties of the Camphor Tree (*Cinnamomum camphor* Ness & Eberm.) known as Hon-sho and Ho-sho, in order to determine the best operational conditions of the process. The obtained essential oils of these plants have economical importance due to their main components: linalool and camphor. The best extraction parameters obtained were the following: CO₂ flow rate = 2 mL/min, temperature = 50°C, pressure = 90 bar and particle diameter = 0,1 mm.

Another objective was to obtain appropriated mathematical model the extraction curves: Essential oil yield versus extraction time, from the experimental data. Some mathematical models were found in the literature to describe the behavior of these extractions. From the studied models the one that was more suitable for the experimental data obtained was the model proposed by Reverchon (1996), which has provided a good reproducibility and shown to be efficient in the representation of supercritical fluids extraction of essential oils of Hon-sho and Ho-sho from their leaves.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Óleos Essenciais	4
2.1.1	Componentes dos Óleos Essenciais	5
2.1.2	Ho-Sho e Hon-Sho	7
2.2	Processos de Extração.....	9
2.3	Extração com Fluido Supercrítico (EFS).....	10
2.3.1	Histórico	10
2.3.2	Fluido Supercrítico.....	11
2.3.3	Propriedades dos Fluidos Supercríticos	12
2.3.4	CO ₂ Supercrítico	13
2.3.5	Vantagens e Desvantagens da EFS	14
2.3.6	Aplicações	15
2.4	Modelagem Matemática.....	15
3	EXPERIMENTOS E RESULTADOS	20
3.1	Pré-Tratamento das Folhas.....	20
3.2	Parâmetros de Extração	23
3.3	Extração com CO ₂ Supercrítico	29
3.4	Métodos Analíticos.....	32
3.4.1	Determinação Qualitativa dos Óleos Essenciais.....	32
3.4.2	Determinação Quantitativa dos Óleos Essenciais.....	32
3.5	Hidrodestilação.....	38
3.6	Discussão dos Resultados	41
4	ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	42
4.1	Análise dos Rendimentos Experimentais.....	42
4.2	Curvas de Extração	47
5	MODELAGEM	50
5.1	Considerações dos Modelos.....	50
5.2	Descrição dos Modelos.....	51
5.3	Modelo Proposto por Reverchon.....	52
5.4	Resultados e Discussão	54
5.4.1	Resultados para o Hon-sho	54
5.4.2	Resultados para o Ho-sho	56
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	59
7	BIBLIOGRAFIA	62
	Anexo I – Cromatogramas GC/MS de EFS de Hon-sho e Ho-sho.....	66

Anexo II – Cromatogramas GC/FID das EFS de Hon-sho e Ho-sho	71
Anexo III – Cromatograma GC/MS da Hidrodestilação de Hon-sho	76
Anexo IV – Cromatograma GC/MS da Hidrodestilação de Ho-sho.....	79
Anexo V – Programa de Ajuste.....	83
Anexo VI – Programa de Resolução das Equações Diferenciais	87
Anexo VII – Artigos Publicados.....	91

Lista de figuras

Figura 2.1 – Fórmula estrutural da cânfora.....	8
Figura 2.2 – Fórmula estrutural do linalol.....	9
Figura 2.3 – Diagrama de fases para o CO ₂	12
Figura 3.1 – Estação Experimental IB-UCS: vista das árvores de Ho-sho e Hon-sho	21
Figura 3.2 – Estação experimental IB-UCS: vista dos galhos de Ho-sho e Hon-sho.....	21
Figura 3.3 – Moinho de facas tipo Willye T-650 Tecnal	22
Figura 3.4 – Fotomicrografia da folha moída de Hon-sho obtida por MEV.....	29
Figura 3.5 – Módulo de Extração Supercrítica Hewlett Packard 7680T	29
Figura 3.6 – Tela inicial do HP Chemstation	30
Figura 3.7 – Tela do HP Chemstation durante a extração.....	31
Figura 3.8 – Tela do HP Chemstation durante a lavagem do coletor (<i>trap</i>)	31
Figura 3.9 – Cromatógrafo à gás Hewlett Packard GC 6890 Series	33
Figura 3.10 – Cromatograma da amostra de óleo essencial de Hon-sho	34
Figura 3.11 – Cromatograma da amostra de óleo essencial de Ho-sho	35
Figura 3.12 – Composição do Óleo Essencial no Hon-Sho	37
Figura 3.13 – Composição do Óleo Essencial no Ho-sho.....	37
Figura 3.14 – Esquema do Equipamento Clevenger.....	38
Figura 3.15 – Fotografia do Equipamento Clevenger montado para hidrodestilação	39
Figura 3.16 – Cromatograma do óleo essencial de Hon-sho obtido por hidrodestilação	40
Figura 3.17 – Cromatograma do óleo essencial de Ho-sho obtido por hidrodestilação ...	41
Figura 4.1 – Curva de extração do Hon-sho.....	48
Figura 4.2 – Curva de extração do Ho-sho.....	49
Figura 5.1 – Perfil de concentrações de óleo essencial no sólido para o Hon-sho	55
Figura 5.2 – Curva de extração para o Hon-sho	56
Figura 5.3 – Perfil de concentrações de óleo essencial no sólido para o Ho-sho.....	57
Figura I.1 – Cromatograma GC/MS para o Hon-sho.....	67
Figura I.2 – Cromatograma GC/MS para o Ho-sho.....	69
Figura II.1 – Cromatograma GC/FID para o Hon-sho.....	72
Figura II.2 – Cromatograma GC/FID para o Ho-sho.....	74
Figura III.1 – Cromatograma GC/MS para hidrodestilação de Hon-sho	77
Figura IV.1 – Cromatograma GC/MS para hidrodestilação de Ho-sho.....	80

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Condensação das unidades de isopreno na formação dos terpenóides	6
Tabela 2.2 – Propriedades físicas de alguns fluidos comuns, em ordem crescente de temperatura crítica.....	14
Tabela 3.1 – Parâmetros de extração utilizados nos experimentos de EFS	24
Tabela 3.2 – Matriz experimental dos parâmetros utilizados nas extrações	24
Tabela 3.3 – Dimensões das pastilhas de Hon-sho.....	26
Tabela 3.4 – Dimensões das pastilhas de Ho-sho.....	26
Tabela 3.5 – Dados experimentais para o Hon-sho	27
Tabela 3.6 – Dados experimentais para o Ho-Sho	28
Tabela 3.7 – Rendimentos de Óleo Essencial (massa de óleo / massa de planta)	36
Tabela 4.1 – Pares de amostras com variação de temperatura	43
Tabela 4.2 – Rendimentos das EFS, agrupados por temperatura (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho.....	43
Tabela 4.3 – Rendimentos das EFS, agrupados por diâmetros de partículas (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho.....	44
Tabela 4.4 – Rendimentos das EFS, agrupados por vazões de CO ₂ (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho.....	44
Tabela 4.5 – Rendimentos de EFS, obtidos agrupados por vazões de CO ₂ (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho.....	45
Tabela 4.6 – Parâmetros experimentais	45
Tabela 4.7 – Dados experimentais para o Hon-sho	46
Tabela 4.8 – Dados experimentais para o Ho-sho	46
Tabela 4.9 – Rendimentos de Óleos Essenciais	46
Tabela 4.10 – Dados experimentais das extrações de 2 horas.....	47
Tabela 5.1 – Dados experimentais e calculados pelo programa – Hon-sho.....	55
Tabela 5.2 – Dados experimentais e calculados pelo programa – Ho-sho.....	57
Tabela 6.1 – Parâmetros de extração – Valores selecionados.....	59
Tabela 6.2 – Comparação dos rendimentos de EFS e Hidrodestilação (massa de óleo essencial / massa de planta)	60
Tabela I.1 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Hon-sho	68
Tabela I.2 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Ho-sho	70
Tabela II.1 – Áreas dos principais componentes de uma amostra de EFS de Hon-sho....	73
Tabela II.2 – Áreas dos principais componentes de uma amostra de EFS de Ho-sho.....	75
Tabela III.1 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Hon-sho.....	78
Tabela IV.1 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Hon-sho.....	80
Tabela IV.1 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Hon-sho.....	81

Lista de símbolos

Símbolo	Descrição
Caracteres latinos	
A_{3-O}	Área do pico de 3-octanol, [L ²]
A_C	Área do pico de cânfora, [L ²]
A_L	Área do pico de linalol, [L ²]
A_{OE}	Área dos picos de óleo essencial, [L ²]
A_P	Superfície total das partículas, [L ²]
A_T	Área total dos picos, [L ²]
c	Concentração do óleo na fase fluida, [M L ⁻³]
c_n	Concentração de óleo na fase fluida no enésimo estágio, [M L ⁻³]
\bar{c}	Concentração de óleo na fase sólida, [M L ⁻³]
\bar{c}^*	Concentração de óleo na fase sólida na interface sólido-fluido, [M L ⁻³]
\bar{c}_n	Concentração de óleo na fase sólida no enésimo estágio, [M L ⁻³]
\bar{c}_o	Concentração inicial de óleo na fase sólida, [M L ⁻³]
d_f	Diâmetro da pastilha, [L]
D_i	Coefficiente de difusão [L ² T ⁻¹]
d_l	Diâmetro do leito, [L]
h	Coordenada espacial ao longo do leito
h_f	Altura da pastilha, [L]
h_l	Altura do leito, [L]
K	Coefficiente de transferência de massa interno, [L T ⁻¹]
k_P	Coefficiente de partição volumétrica do extrato entre a fase sólida e a fluida no equilíbrio
l	Dimensão característica da partícula (V_P/A_P), [L]
m_{3-O}	Massa de 3-octanol, [M]

m_C	Massa de cânfora, [M]
m_f	Massa da pastilha, [M]
m_L	Massa de linalol, [M]
m_{OE}	Massa de óleo essencial, [M]
m_P	Massa de planta no leito, [M]
n	Número de estágios de subdivisão do leito
r	Raio médio das partículas, [L]
t	Tempo de extração, [T]
t_i	Tempo de difusão interna
u	Velocidade superficial do solvente, [L T ⁻¹]
V	Volume do extrator, [L ³]
V_f	Volume da pastilha, [L ³]
V_l	Volume de planta no leito, [L ³]
V_p	Volume da partícula, [L ³]
V_P	Volume total do leito, [L ³]
W	Vazão de solvente, [V T ⁻¹]

Letras gregas

ε	Porosidade do leito
μ	Coefficiente dependente da geometria da partícula
ρ	Massa específica do solvente, [M L ⁻³]
ρ_P	Massa específica da planta, [M L ⁻³]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a grande demanda internacional dos óleos essenciais, obtidos a partir de matérias-primas vegetais tem motivado a busca de novas técnicas de extração, visando melhorar a qualidade destes extratos, bem como baixar os custos de processo. A importância do setor no comércio mundial pode ser observada pela variedade de óleos essenciais comercializados, totalizando aproximadamente 80 a 90 óleos essenciais diferentes. Em 1987, Pasquon e Zanderighi citaram que o setor de perfumaria, a nível mundial, movimentava US\$ 4,5 bilhões de dólares/ano, sendo que 20% deste total era representado por óleos essenciais e outros produtos naturais.

A utilização dos óleos essenciais ocorre principalmente nas indústrias alimentícias, de cosméticos, perfumaria, higiene e limpeza. O Brasil importa a maioria dos óleos essenciais que a indústria nacional destes setores utiliza (Serafini et al., 2001). O Brasil, porém, já possui tradição no cultivo de certas plantas aromáticas e a produção de óleos essenciais vem proporcionando importantes divisas de exportação. Segundo Lago (1999), em 1988, este valor atingiu US\$ 34 milhões.

Na obtenção dos óleos essenciais, os processos de extração utilizados a nível industrial, são a destilação por arraste a vapor, a hidrodestilação, a extração com solventes orgânicos, a extração por prensagem, a extração com fluidos supercríticos (EFS), basicamente com dióxido de carbono supercrítico e, em escala artesanal, a *enfleurage*. A extração com fluidos supercríticos conquistou um lugar de destaque nos processos industriais, pois ela é geralmente mais rápida que a extração líquido-líquido, melhora a qualidade dos produtos extraídos em relação aos outros processos, não causa danos ambientais quando usa CO₂ no estado supercrítico como solvente, além de baixar os custos de processo. Em consequência, a

EFS tornou-se uma alternativa importante na extração de produtos naturais em escala industrial (Maul, 2000).

Esta dissertação tem por objetivo a realização de experimentos de extração de óleos essenciais com CO₂ supercrítico, variando os parâmetros operacionais de extração, para determinar as condições ótimas do processo. Além da etapa experimental, se procurou selecionar, entre os modelos matemáticos já existentes, aquele que descreve mais adequadamente o comportamento da extração experimental e realizou-se o ajuste de parâmetros do mesmo.

As atividades desenvolvidas neste trabalho consistem na extração dos óleos essenciais das folhas de duas variedades da árvore canforeira (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm, Lauraceae), conhecidas como Ho-sho e Hon-sho, através de extrações com CO₂ supercrítico, variando os seguintes parâmetros de operação: vazão de solvente, pressão, temperatura e tamanho das partículas de folhas.

Com o objetivo de comparar os rendimentos de óleos essenciais obtidos pelo processo de EFS, nas condições ótimas escolhidas, realizaram-se também, experimentos de extração pelo processo de hidrodestilação para o Hon-sho e o Ho-sho, que é um procedimento experimental tradicionalmente usado na obtenção de óleos essenciais.

Na modelagem matemática foram estudadas equações que descrevem o comportamento da EFS em função do tempo, propostos por Marrone et al. (1998) e Reverchon (1996).

O Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, apresenta a definição dos óleos essenciais, suas composições químicas em geral, dando ênfase às plantas utilizadas neste trabalho, Hon-sho e Ho-sho, e descreve os processos de extração. Aborda-se, principalmente, a EFS, desde seu histórico, suas propriedades, vantagens e desvantagens até suas aplicações e por fim apresenta uma revisão sobre os tipos de modelos matemáticos propostos para EFS, encontrados na literatura.

O Capítulo 3, Experimentos e Resultados, apresenta a descrição das etapas experimentais para a obtenção de dados e a determinação das condições ótimas de extração.

A Análise dos Resultados Experimentais é apresentada no Capítulo 4, onde os dados obtidos estão representados através de tabelas e gráficos para melhor compreensão dos mesmos.

O Capítulo 5, Modelagem, apresenta os modelos matemáticos propostos na literatura e suas características. Descreve também os resultados obtidos, as discussões destes resultados e sua adequação aos dados experimentais obtidos neste trabalho.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões em relação à extração com CO₂ supercrítico e às condições ótimas de extração, o modelo que melhor representou o processo de EFS com seus respectivos parâmetros ajustados e as sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordadas as definições de óleos essenciais apresentadas por diversos autores, indicando os principais grupos funcionais dos componentes presentes nos óleos essenciais, mais especificamente os óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho. Numa segunda parte, são apresentados os processos de separação e extração dos óleos essenciais, dando ênfase ao processo de extração com fluidos supercríticos: suas definições e propriedades e suas vantagens e desvantagens. O conteúdo final deste capítulo trata da modelagem matemática dos processos de extração com fluidos supercríticos.

2.1 Óleos Essenciais

Um óleo essencial pode ser definido como o material volátil presente nas plantas, com odor e fragrância característicos, que consiste de uma mistura complexa de terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Pode conter também, diterpenos e outros compostos específicos de cada planta, conforme Reverchon (1997).

De acordo com antigos hieróglifos egípcios e manuscritos chineses, padres e médicos usavam óleos essenciais, há mais de mil anos antes de Cristo, para curar doenças. Eles são a forma mais antiga de remédios e cosméticos conhecidos pelo homem (www.dreamlink.co.uk/oils).

Segundo Lavabre (1992), os óleos essenciais são encontrados em diversas plantas, nas flores, folhas, raízes, casca, caule e sementes. Encontram-se em formas de pequenas gotas

entre as células das plantas, onde agem como hormônios reguladores e catalisadores. Caracterizados por seus odores, aparência oleosa e facilidade para volatilizar à temperatura ambiente, os óleos essenciais são produtos de alto valor agregado, porém algumas substâncias dessa mistura complexa são facilmente termodegradáveis (Lago, 1999).

Na maioria das vezes, os óleos essenciais são fluidos, porém, alguns são sólidos na temperatura ambiente, como é o caso da cânfora. São insolúveis na água e solúveis em solventes orgânicos, e podem ser obtidos por vários métodos de extração. Diferenciam-se dos óleos graxos por sua natureza altamente volátil. A denominação volátil justifica-se pelo fato de que eles evaporam rapidamente quando expostos ao ar à temperatura ambiente. (Miller, 1991).

Os óleos essenciais são muito utilizados nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos, perfumaria, higiene e limpeza. Na aromaterapia, os óleos essenciais podem ser ingeridos em sua forma pura ou então diluídos em álcool, misturados com mel ou ainda em preparados médicos. Externamente, podem ser usados em fricções, massagens e inalações e, como ingredientes de inúmeros cosméticos e perfumes (Lavabre, 1992).

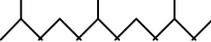
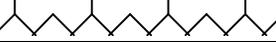
Os compostos integrantes dos óleos essenciais podem ser classificados por sua estrutura química ou por sua funcionalidade. Um óleo essencial pode ter mais de cem componentes (Miller, 1991). Segundo Lavabre (1992), nos óleos essenciais podem-se distinguir três categorias principais de compostos químicos: os terpenos e compostos terpênicos; os sesquiterpenos e compostos sesquiterpênicos; e os derivados de fenilpropano.

2.1.1 Componentes dos Óleos Essenciais

Os óleos essenciais possuem constituintes que variam desde hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas e compostos com enxofre. Normalmente, numa mistura, um dos compostos apresenta maior concentração, outros compostos apresentam menores teores e alguns em quantidades muito pequenas, chamados traços (Simões et al, 1999).

Quimicamente, a maioria dos óleos essenciais é constituída de terpenóides, que constituem uma grande variedade de substâncias vegetais e, conforme Simões et al (1999), este termo é empregado para todas as substâncias derivadas de unidades do isopreno. Os esqueletos carbonados dos terpenóides são formados pela condensação de um número variável de unidades pentacarbonadas (isoprênicas), como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Condensação das unidades de isopreno na formação dos terpenóides

Nº de Unidades	Nº átomos de carbono	Esqueletos carbonados dos terpenóides	Nome ou classe
1	5		Isopreno
2	10		Monoterpenóides
3	15		Sesquiterpenóides
4	20		Diterpenóides
5	25		Sesterpenos
6	30		Triterpenóides
8	40		Tetraterpenóides
n	5n		Polisoprenóides

Os compostos terpênicos mais freqüentes nos óleos essenciais são os monoterpenos, aproximadamente 90%, e os sesquiterpenos. Os diterpenos são encontrados apenas em óleos vegetais extraídos com solventes orgânicos.

Os monoterpenos podem ser divididos em três subgrupos: acíclicos (mirceno, linalol, geraniol), monocíclicos (alfa-terpineol e terpinoleno) e bicíclicos (alfa-pineno, tujona, cânfora, fenchona). Em cada um desses subgrupos, classificam-se ainda: hidrocarbonetos insaturados (limoneno), álcoois (mentol), aldeídos ou cetonas (mentona, carvona), lactonas (monoterpenos lactônicos, ex. nepetalactona) e tropolonas (gama-tujaplicina). As variações estruturais dos sesquiterpenos podem ser: acíclicos (farnesol, nerolidol), monocíclicos (ácido abscísico) ou bicíclicos (gama-bisaboleno, beta-selineno, cariofileno) ou lactonas sesquiterpênicas. Em cada um desses subgrupos, classificam-se inúmeras substâncias. O número de compostos terpênicos conhecidos ultrapassa a 8000, estima-se um número superior a 150 monoterpenos e 1000 sesquiterpenos (Simões et al, 1999).

2.1.2 Ho-Sho e Hon-Sho

Os óleos essenciais de duas variedades da árvore canforeira (*Cinnamomum Camphora* Nees & Eberm., Lauraceae), conhecidas como Hon-Sho e Ho-Sho, foram estudados por Guenter (1976). Esta árvore é nativa da Ásia e pode ser encontrada em grande quantidade no Japão e na China. No Brasil, foram introduzidas em 1809, distribuindo-se em quase todos os estados, sendo comumente encontradas em São Paulo, Rio de Janeiro e também no Norte do país (Flora Brasileira, 1984).

Esta árvore pode ter até 25 metros de altura, apresenta folhas brilhantes, alternas, longo-pecioladas, agudo-atenuadas, ovadas, oblongas ou lanceolado-oblongas, de até 12 centímetros de comprimento. As folhas possuem duas nervuras laterais basilares mais salientes que vêm acompanhadas de glândulas, verde-escuras na página superior, e mais pálidas na inferior. A planta é extremamente vistosa e pode ser cultivada com fins ornamentais. Desenvolve-se bem em climas temperados, suportando temperaturas de até 6°C. Prefere terrenos úmidos e cresce lentamente. Nos países tropicais pode ser cultivada com relativa facilidade em grandes altitudes. Tem importância madeireira, industrial e medicinal. Sua madeira é resistente, aromática, de boa superfície para receber tinta; tem utilidade para construção naval e em obras internas e externas. Pode ser empregada para fazer móveis, pois é inseticida natural. A planta inteira fornece um óleo amarelado, do qual se extrai o óleo de cânfora, utilizado na indústria, e cânfora cristalizada, usada com fins medicinais e industriais, servindo de matéria-prima na fabricação de celulóide (Flora Brasileira, 1984).

A canforeira tem diversas variedades, as quais têm óleos essenciais com diferentes composições químicas. As duas variedades estudadas neste trabalho têm sido exploradas comercialmente, Hon-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm.), a mais valiosa pela presença de cânfora, e Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) com um alto conteúdo de linalol (Frizzo et al., 1999). Estas variedades são morfológicamente similares, apresentam diferentes composições nos óleos essenciais e por esta razão são consideradas variedades fisiológicas. Os óleos são obtidos das folhas, industrialmente ou não, por diversos métodos de extração, e têm importância econômica devido aos seus principais componentes, cânfora e linalol (Guenter, 1976).

O Hon-Sho (Hon: verdadeiro, Sho: árvore de cânfora) é a mais importante das variedades de *Cinnamomum camphora* para a extração de cânfora. A planta é cultivada por toda a ilha de Formosa (Taiwan). Na região norte, são encontradas acima de 1200 metros de

altitude, chegando, na região sul, a 1800 metros. Morfologicamente, o Hon-Sho de Formosa é idêntico ao japonês, mas as árvores crescidas de sementes do Hon-Sho do Japão desenvolvem-se menos vigorosamente que as árvores crescidas de sementes de Hon-Sho de Formosa, possivelmente devido às diferenças climáticas. Por esse motivo, desde 1922 as árvores de Hon-Sho têm sido plantadas de sementes originárias de Formosa. Alguns botânicos classificam o Hon-Sho japonês como *Cinnamomum camphora* Sieb., e o de Formosa como *Cinnamomum camphora* Sieb. var. *formosana* (Guenter, 1976).

O óleo de cânfora é utilizado como mucolítico, ou seja, promove a formação de tecidos, e é potencialmente neurotóxico, podendo ser letal em caso de inalação do produto puro (Lavabre, 1992). A cânfora é uma cetona e sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 2.1.

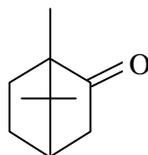


Figura 2.1 – Fórmula estrutural da cânfora

O Ho-Sho (Ho: fragrante) era chamado antigamente de Shiu-Sho (Shiu: cheiro ruim) e o óleo obtido deste era conhecido como óleo de Shiu. Uma característica do Ho-Sho é que, além dos componentes que são encontrados no óleo de Hon-Sho, apresenta como componente principal o linalol e contém menos cânfora. Sua exploração industrial iniciou a partir da descoberta das características do linalol como produto de exportação para perfumes, em 1920. Alguns botânicos classificam o Ho-Sho como *Cinnamomum camphora* Sieb. var. *glaucescens* Alex Braun; Y. Fujita, determina o Ho-Sho como *Cinnamomum camphora* Sieb. var. *linaloolifera* Fujita (Guenter, 1976).

O óleo obtido da destilação do Ho-Sho ganhou reconhecimento pelo mundo inteiro como uma excelente fonte de linalol. O linalol é um álcool que apresenta propriedades bactericidas, diuréticas e antiviróticas (Lavabre, 1992) e possui a seguinte fórmula estrutural:

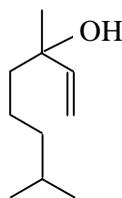


Figura 2.2 – Fórmula estrutural do linalol

2.2 Processos de Extração

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, 2000). O método de extração utilizado influencia na reprodução fiel das fragrâncias naturais dos vegetais (Serafini et al, 2001).

Os primeiros processos de extração utilizados para a obtenção de óleos essenciais foram de digestão de flores e condimentos em óleos e gorduras. Óleos essenciais foram obtidos por prensagem a frio (espremer a planta); seguiu-se a isso, a técnica de extração chamada *enfleurage*, que consiste na absorção de substâncias voláteis de flores e plantas em gorduras.

Para produtos voláteis pode-se utilizar a hidrodestilação, que consiste em volatilizar, e após, condensar, uma mistura de vapor d'água com os componentes voláteis da matéria-prima vegetal. Como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre a formação de duas fases que podem ser facilmente separadas. Este processo é eficiente, a nível laboratorial, para a obtenção de informações para o processo industrial de destilação por arraste a vapor (Serafini et al, 2001).

O processo de destilação por arraste a vapor é muito utilizado industrialmente. É baseado na diferença de solubilidade de alguns componentes da planta no vapor d'água. É um processo simples e econômico, quando utilizado em grande escala, e consiste na passagem de uma corrente de vapor d'água pela matéria-prima vegetal, arrastando os componentes voláteis (Serafini et al, 2001).

Além dos processos citados anteriormente, o processo de extração por diversos solventes orgânicos, como hexano, benzeno, metanol, etanol, propanol, acetona, pentano e diversos solventes clorados, também é muito utilizado. Após a extração, o solvente é removido por evaporação ou destilação, deixando um extrato denso e resinoso.

Segundo Maul (2000), os problemas associados ao uso de elevadas temperaturas são os danos causados aos componentes de aromas, fragrâncias e princípios ativos farmacêuticos termo-sensíveis, e a perda de componentes altamente voláteis, de baixa massa molar, que não podem ser recuperados e reincorporados ao extrato.

Com o uso de solventes orgânicos, o principal problema é a remoção de todo solvente residual. Sua remoção dispende muita energia e um alto custo, além disso, os solventes podem provocar alterações químicas nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores. Ou seja, o solvente residual pode ser indesejável devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e no aroma do extrato (Maul, 2000).

Uma das tecnologias que tem crescido nas últimas décadas, como uma alternativa para as tradicionais técnicas de extração de produtos naturais, é a técnica de Extração com Fluidos Supercríticos (EFS) (Mukhopadhyay, 2000).

A EFS é geralmente mais rápida que a extração com solventes e não poluente quando usa CO₂ como solvente, ou seja, seu uso é limpo, seguro, barato, não inflamável, atóxico e não poluente. Além disso, o custo da energia associada a esta técnica de extração é menor do que o custo do método tradicional de extração com solvente. Por estes motivos a tecnologia da EFS está ganhando importância sobre as técnicas convencionais de extração de produtos naturais (Mukhopadhyay, 2000). Em consequência, a EFS tornou-se uma alternativa importante na extração de produtos a partir de matérias-primas vegetais em escala industrial (Maul, 2000).

2.3 Extração com Fluido Supercrítico (EFS)

2.3.1 Histórico

A primeira observação da ocorrência de uma fase supercrítica foi feita pelo Barão Cagniard de la Tour em 1822. Ele observou visualmente que os limites entre gás e líquido desapareciam quando a temperatura de certos materiais era elevada em um frasco fechado (Taylor, 1996).

Conforme Taylor (1996), os primeiros pesquisadores a demonstrar o notável poder de solvatação dos fluidos supercríticos foram Hannay e Hogarth, em 1879. Eles estudaram as solubilidades do cloreto de cobalto II, do cloreto de ferro III, do brometo de potássio e do iodeto de potássio em etanol no estado supercrítico ($T_C=243^\circ\text{C}$, $P_C=62\text{ atm}$) e detectaram que as concentrações desses haletos em etanol, no estado supercrítico, eram muito maiores do que as previstas por suas pressões de vapor. Eles também observaram que um aumento na pressão

causava um aumento na solubilidade, enquanto que um decréscimo na pressão acarretava uma precipitação como se fosse uma “neve”.

Mesmo sabendo da alta capacidade de solvatação de um fluido supercrítico, a extração e separação de misturas usando fluidos supercríticos despertaram pouco interesse durante a primeira metade do século XX (Taylor, 1996). A EFS, em escala industrial, teve seu início na Alemanha, no final dos anos 70, com o processo de remoção de cafeína do café. Este processo destaca-se devido a algumas importantes características como: utilização de uma tecnologia limpa, sem resíduos, uso de solventes não-tóxicos, extração de produtos de alta qualidade e as propriedades originais da matéria-prima não são alteradas (Maul, 2000).

2.3.2 Fluido Supercrítico

Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância que se encontra acima de sua temperatura e pressão críticas. A temperatura crítica (T_C) é a temperatura máxima na qual um vapor pode ser convertido em líquido por um aumento de pressão. A pressão crítica (P_C) é a maior pressão na qual um líquido pode ser convertido em vapor por um aumento de temperatura. Estes valores de temperatura e pressão definem um ponto crítico que é único para cada substância. Quando a temperatura e a pressão de uma substância são elevadas acima dos valores do ponto crítico, ela passa para uma condição chamada de “Estado Fluido Supercrítico”, (Taylor, 1996 e Mukhopadhyay, 2000).

Na região supercrítica existe somente uma fase que possui propriedades físicas intermediárias entre o vapor e o líquido típicos. Nessas condições, as forças de solubilização dos fluidos supercríticos são maiores que as dos vapores e líquidos.

O estado físico de uma substância pode ser apresentado em um diagrama de fases pressão versus temperatura. A Figura 2.3 mostra este diagrama para o CO_2 .

Este diagrama mostra três curvas: curva de sublimação, curva de fusão e curva de ebulição. Estas curvas definem as regiões correspondentes aos estados gasoso, líquido e sólido. Os pontos pressão versus temperatura ao longo da curva definem as situações onde existe o equilíbrio entre as duas fases. A curva definida pelos limites gás-líquido, denominada de pressão de vapor, termina num ponto, isto é, no *ponto crítico* (Taylor, 1996).

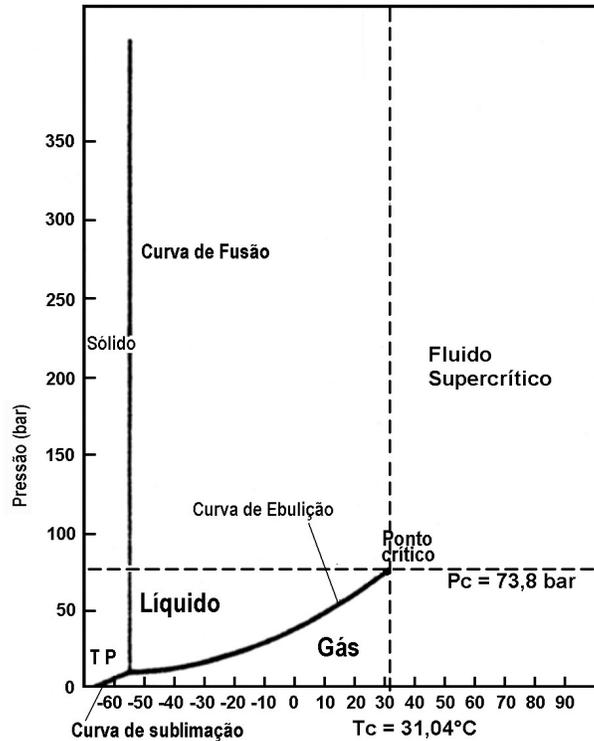


Figura 2.3 – Diagrama de fases para o CO₂

Materiais apolares têm parâmetros críticos relativamente baixos (ex. CO₂: $T_C = 31,04^\circ\text{C}$, $P_C = 73,8 \text{ bar}$), enquanto que compostos polares apresentam elevados parâmetros críticos (ex. NH₃: $T_C = 132,5^\circ\text{C}$, $P_C = 109,8 \text{ atm}$), sendo uma característica de cada substância (Taylor, 1996).

2.3.3 Propriedades dos Fluidos Supercríticos

As propriedades dos fluidos supercríticos são freqüentemente expressas em termos de seus valores reduzidos. Um valor reduzido é definido como a razão entre o valor em que a substância se encontra e o valor no ponto crítico. Portanto, os parâmetros reduzidos são a temperatura reduzida ($T_r = T/T_C$), a pressão reduzida ($P_r = P/P_C$) e a massa específica reduzida ($\rho_r = \rho/\rho_C$). Se T_r e P_r são maiores que a unidade, então a substância está no seu estado supercrítico (Taylor, 1996).

A extração é muito facilitada devido às propriedades dos fluidos no estado supercrítico, tais como: compressibilidade semelhante a um gás, densidade semelhante à de um líquido, capacidade de dissolução de solutos como um líquido, viscosidade semelhante à dos gases e difusividade intermediária entre gás e líquido, variando com a densidade. Ou seja, as propriedades de um fluido em condições próximas às condições críticas é muito sensível a pequenas variações de pressão, temperatura e densidade (Cassel, 1994).

2.3.4 CO₂ Supercrítico

O dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, assim como a maioria dos fluidos supercríticos, tem a densidade próxima à de um líquido, baixa viscosidade e se difunde como um gás. Estas características lhe conferem excelentes qualidades de extração.

Entre as razões porque o CO₂ supercrítico é indicado para EFS pode-se citar a sua baixa temperatura crítica, $T_C = 31,04^\circ\text{C}$, permitindo que as extrações sejam realizadas a uma temperatura que não prejudique as propriedades organolépticas e químicas dos extratos; sua pressão crítica, $P_C = 73,8$ bar, de fácil obtenção para o CO₂ em um processo de produção industrial; o CO₂ é inerte, não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas; é seguro, inofensivo, não explosivo, não poluente e não tóxico; possui polaridade próxima a do pentano e do hexano, solventes apolares comumente usados em extrações tradicionais por solventes. Além disso, é versátil, já que os parâmetros de extração do CO₂ supercrítico podem ser modificados facilmente pela adição de co-solventes, polares e apolares, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão (Maul, 2000). Estas propriedades dão flexibilidade e permitem adequação das condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

Existem outros gases com propriedades solventes no estado supercrítico, mas por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, poucos são usados comercialmente. A Tabela 2.2 apresenta as propriedades críticas de alguns fluidos.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas de alguns fluidos comuns, em ordem crescente de temperatura crítica

Fluido	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)
Nitrogênio	-147,00	33,934
Metano	-82,49	46,407
Etileno	9,21	50,313
Dióxido de Carbono	31,04	73,800
Etano	32,25	48,839
Óxido Nitroso	36,45	72,549
Hexafluoreto de enxofre	45,56	37,602
Metanol	79,90	240,200
Propileno	91,60	46,103
Propano	96,85	42,557
Frigen 12	111,70	39,400
Amônia	132,40	112,998
Dióxido de enxofre	157,50	79,841
Pentano	196,60	33,300
Hexano	243,20	29,600
Água	374,70	226,800

Fonte: Maul, 2000

2.3.5 Vantagens e Desvantagens da EFS

A EFS apresenta diversas vantagens, quando comparada aos métodos tradicionais de extração e separação, por exemplo, o elevado potencial de solubilidade que os fluidos apresentam quando estão nas condições supercríticas; as baixas temperaturas críticas de alguns solventes supercríticos permitem a extração de produtos termossensíveis, sem a alteração nas propriedades dos compostos extraídos; os solventes usados, geralmente, são gasosos à temperatura e pressão ambiente, assim após a extração são facilmente eliminados do extrato. Além disso, as propriedades destes solventes podem ser variadas, tanto pelo ajuste apropriado de pressão e temperatura, quanto pela adição de co-solventes que mudam a polaridade dos gases. Os extratos quase não sofrem hidrólise, oxidação, esterificação, caramelização ou alterações térmicas. O CO₂ é inerte, não inflamável e como solvente, depois da água, é o de menor custo, além de poder ser reutilizado, baixando o custo operacional (Serafini (2001), Cassel (1994) e Maul (2000)). Porém, assim como todos os processos, a EFS

também apresenta algumas desvantagens. Entre estas se podem citar o alto custo de equipamentos e construção de uma unidade industrial, de forma que para produtos de baixo valor agregado e baixo rendimento, não é economicamente viável, a periculosidade ao operar com altas pressões, e o fato de que os compostos muitos polares dificilmente serão extraídos sem a adição de um co-solvente adequado (Cassel, 1994).

2.3.6 Aplicações

A EFS pode ser aplicada em indústrias farmacêuticas, cosméticas e de perfumaria, por exemplo: extração de matérias-primas das plantas medicinais; obtenção comercial dos carotenos da cenoura; extração de óleos essenciais de plantas aromáticas; retificação e desodorização de óleos comestíveis em geral; concentração de princípios ativos naturais, tais como: antioxidantes, corantes, flavorizantes, constituintes fitoterápicos; extração de aromas e constituintes cosméticos e extração de inseticidas naturais de plantas.

Nas indústrias de alimentos, podem-se citar a extração de lúpulo para a indústria de cerveja; a descafeinização do café e do mate; a produção de uma variedade de oleoresinas de condimentos de alta qualidade; a extração e refino de óleos comestíveis; a extração e fracionamento de óleos de sementes e ácidos graxos; a concentração de óleos cítricos; a extração da lecitina pura da lecitina bruta e a separação do colesterol da gema de ovo, de gorduras animais e de carnes.

Nas indústrias de processamento químico, a EFS é utilizada para a remoção da nicotina do tabaco para a produção de cigarros “light”; para purificação de polímeros; separação de aromáticos de produtos do petróleo; remoção de metais do resíduo do petróleo e extração de hidrocarbonetos líquidos do carvão de pedra e da hulha.

2.4 Modelagem Matemática

O estudo de EFS de óleos essenciais, conforme Reverchon (1997), pode ser dividido em três partes: a caracterização química dos extratos, a avaliação da influência dos parâmetros de processo e a modelagem matemática.

A caracterização química é necessária para a identificação dos vários componentes dos óleos essenciais. Em alguns casos, podem-se identificar apenas alguns componentes específicos que afetam a qualidade do óleo.

Para o conhecimento do processo de extração sólido-fluido, além da temperatura e da pressão de extração, devem ser considerados o tamanho das partículas de folhas, o tempo de extração e a vazão do solvente. Estes parâmetros influenciam a taxa de extração e o rendimento do processo.

A modelagem matemática de características do processo de EFS é necessária para melhor compreensão do fenômeno, além de interpolar ou extrapolar condições experimentais. Modelos matemáticos permitem uma análise do processo e a previsão do que acontece em condições diferentes daquelas experimentadas, dentro de faixas delimitadas pelo modelo, e pela qualidade e quantidade de dados experimentais utilizados no ajuste de parâmetros.

Reverchon (1997) fez uma comparação de diversos modelos propostos por vários autores, onde três tipos de modelos foram discutidos para a modelagem matemática da EFS de óleos essenciais: modelos empíricos, modelos baseados em analogias de transferência de calor e modelos baseados na integração do balanço de massa diferencial.

Como modelos empíricos, Reverchon (1997) cita alguns autores que representaram o rendimento da extração em função do tempo de extração em termos de uma equação empírica que considera um rendimento máximo num tempo infinito. Cita outros que trataram a EFS como uma reação química, e utilizaram uma constante cinética ao invés de relacionar transferência de massa e equilíbrio.

As aproximações empíricas podem ser usadas quando faltam informações relacionadas ao mecanismo que rege o fenômeno de transferência de massa e de equilíbrio, contudo, estes modelos são um pouco mais que uma interpolação de resultados experimentais.

Nos modelos baseados em analogias com a transferência de calor, a EFS é tratada como um fenômeno de transferência de calor, onde cada partícula de vegetal é considerada como uma bola quente, resfriando numa média uniforme. Assumindo que os componentes extraídos estão uniformemente distribuídos dentro das partículas, e todas as partículas estão nas mesmas condições de extração, pode-se aplicar analogias de transferência de calor. A partir da transformada de Fourier, da segunda Lei da Difusão de Fick e do balanço de massa,

através da superfície das partículas, pode-se obter um modelo que, ao ser resolvido, descreve a curva de rendimento da EFS de óleos essenciais.

Porém, conforme Reverchon (1997), modelos deste tipo tendem a superestimar o rendimento da extração, visto que consideram um comportamento ideal para cada partícula isoladamente, desprezando suas interações.

Os modelos baseados na integração do balanço de massa diferencial, ao longo de um leito de extração, têm sido muito utilizados para descrever o comportamento de EFS de óleos essenciais de vegetais. Os modelos de balanço de massa propostos na literatura estudada foram desenvolvidos considerando a dispersão axial desprezível, a densidade e a vazão do solvente constantes ao longo do leito e ainda, considerando que o óleo essencial pode ser modelado como um composto único.

Sovová (1994) desenvolveu um modelo para EFS de óleos de sementes, onde propôs uma representação física das partículas vegetais compostas por células abertas durante a moagem e por células intactas. Sua hipótese é a de que existem duas resistências à transferência de massa durante a EFS. A primeira é localizada na superfície das partículas e controla o processo de extração até todo o óleo essencial das células abertas acabar. A segunda é na parede das células fechadas e controla a parte restante do processo. Esta hipótese foi transferida para o modelo matemático, incluindo o balanço de massa para a fase sólida, outro balanço foi escrito para óleo essencial facilmente acessível e outro para o óleo essencial protegido pelas paredes das células fechadas. O sistema de três equações diferenciais parciais, constituído por equações de balanço de massa, foi resolvido por integração numérica. Cinco parâmetros ajustáveis foram determinados, usando o método dos mínimos quadrados. A grande desvantagem deste modelo é o elevado número de parâmetros ajustáveis.

Marrone et al. (1998) adequaram o modelo de células abertas e células intactas, proposto por Sovová (1994), dando ênfase às características macroscópicas e microscópicas das partículas de semente de amêndoa a fim de obter uma representação do processo de EFS de óleo de amêndoa com uma redução significativa no número de parâmetros ajustáveis do modelo. O coeficiente de transferência de massa e a concentração do óleo na saturação do solvente foram utilizados como parâmetros ajustáveis. A solução do modelo foi obtida por uma técnica numérica de diferenças finitas, conseguindo uma boa concordância entre as curvas calculadas pelo modelo e os dados experimentais.

Reverchon e Marrone (2001) também aplicaram este modelo para resultados experimentais de EFS de óleos de sementes obtidos por vários autores e para várias espécies de sementes. Os resultados analisados foram de extrações realizadas em diversos equipamentos e numa ampla faixa de condições de operação, tais como pressão de extração, temperatura de extração, vazão de CO₂ e diâmetros de partícula, além de diferentes estruturas de sementes de acordo com dados de microscopia eletrônica. O número de parâmetros ajustáveis foi reduzido a somente um, o coeficiente de transferência de massa interno, e um bom ajuste de todos os resultados experimentais disponíveis foi obtido.

Reverchon (1996) propôs um modelo para o caso da extração de óleos essenciais de folhas. A EFS de óleo essencial de sálvia foi realizada a 90 bar e 50°C. Os experimentos foram repetidos para quatro tamanhos diferentes de partículas e duas vazões diferentes de CO₂. O modelo matemático foi baseado em duas equações diferenciais de balanço de massa ao longo do leito de extração, e numa relação de equilíbrio linear. O modelo considera a geometria e a proporção entre o volume e a superfície da partícula. A difusividade do soluto no sólido foi o único parâmetro ajustável neste modelo. As equações diferenciais deste modelo foram resolvidas numericamente, utilizando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem e as curvas de rendimento em função do tempo de extração, obtidas pela modelagem, coincidiram substancialmente com dados experimentais.

Este modelo também foi utilizado por Filippis et al. (2001a) e (2001b) para modelar a EFS de óleos essenciais de Hon-sho, Ho-sho, Alecrim e Capim Limão.

Coelho et al. (1995) realizaram a modelagem do processo de EFS de óleo essencial de alecrim. Eles propuseram um modelo composto por um sistema de duas equações diferenciais parciais, não-lineares, dependentes de uma relação de equilíbrio. O modelo também foi formulado de acordo com as leis de conservação de massa, com uma equação para a fase sólida e outra para a fase solvente, envolvendo os dados experimentais. Para a resolução das equações do modelo matemático, utilizaram o método das diferenças finitas e para a obtenção dos parâmetros utilizaram o método da máxima verossimilhança. Este modelo foi capaz de representar as curvas de extração do processo de EFS.

De acordo com Reverchon (1997), diferentes modelos têm sido propostos para descrever as principais características da EFS de óleos essenciais. No entanto a validade deles varia de acordo com a estrutura do material vegetal utilizado. Além disso, a composição dos extratos obtidos no processo de EFS varia com a pressão e a temperatura de extração, sendo

necessária, uma otimização preliminar das condições de extração. Ainda são requeridas informações da influência de outros parâmetros de processo como o tempo de extração, o tamanho das partículas e outros. Por isso os mecanismos de extração postulados nos modelos devem corresponder à estrutura do material vegetal.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

Neste capítulo são apresentadas as etapas experimentais realizadas na extração dos óleos essenciais de Ho-sho e Hon-sho pelo processo de EFS, com o objetivo de obter as melhores condições de extração, ou seja, definir os parâmetros do processo de extração com os quais se obtêm os maiores resultados de rendimento de óleos essenciais por EFS.

Estas etapas envolvem o pré-tratamento do material vegetal utilizado, a escolha das condições experimentais, ou seja, a definição dos parâmetros de extração, a extração com CO₂ supercrítico e os métodos analíticos utilizados. O processo de hidrodestilação foi utilizado como referência na comparação qualitativa e quantitativa dos extratos obtidos. Estas etapas foram realizadas no Laboratório de Óleos Essenciais (LOES) do Instituto de Biotecnologia (IB) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Este laboratório está equipado com um módulo de extração supercrítica Hewlett Packard 7680T, automatizado, equipado com software de controle de extração HP Chemstation e dois cromatógrafos a gás Hewlett Packard GC 6890 Series: o Hewlett Packard GC 6890/FID, equipado com software de aquisição de dados HP Chemstation e o Hewlett Packard GC 6890/MSD 5973, equipado com biblioteca de espectros Wiley.

3.1 Pré-Tratamento das Folhas

As plantas selecionadas para a EFS neste trabalho são conhecidas como Ho-sho e Hon-sho, *Cinnamomum camphora* Ness & Eberm, conforme descrito no Capítulo 2. Elas

foram colhidas na estação experimental existente no Instituto de Biotecnologia da UCS. Fotografias destas plantas estão apresentadas na Figura 3.1 e na Figura 3.2.



Figura 3.1 – Estação Experimental IB-UCS: vista das árvores de Ho-sho e Hon-sho



Figura 3.2 – Estação experimental IB-UCS: vista dos galhos de Ho-sho e Hon-sho

Os galhos, com as folhas, foram colhidos e colocados num secador com temperatura e umidade controladas. As condições de secagem foram: temperatura de 21,1°C e 50% de umidade relativa.

Após 7 dias de secagem, separaram-se as folhas secas dos caules. A seguir, procedeu-se a moagem das mesmas em um moinho de facas tipo Willye TE-650, marca Tecnal. O moinho utilizado está apresentado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Moinho de facas tipo Willye T-650 Tecnal

O tamanho das partículas do material utilizado é um parâmetro de extração, que influencia no resultado da EFS e é necessário para a modelagem deste processo. Para obtenção de tamanhos de partículas conhecidos, realizou-se a separação granulométrica das folhas moídas.

Uma separação granulométrica consiste em passar uma amostra de um determinado material sólido granular através de uma série de peneiras com malhas progressivamente menores, cada uma das quais retendo uma parte da amostra. Para a separação granulométrica das folhas moídas, utilizou-se uma série de Peneiras Tyler, e separou-se a amostra de acordo com a abertura das malhas.

A série de peneiras utilizadas tinha as seguintes aberturas de malhas (# Tyler): 20, 28, 35, 65, 100, 150, 200 mesh.

Escolheram-se duas faixas granulométricas, de acordo com as quantidades retidas nas peneiras. A maioria das partículas ficou retida entre as malhas 28-35 (#28 = 0,589mm e #35 = 0,417mm), diâmetro médio de 0,5mm. A outra faixa escolhida foi a das partículas que ficaram retidas entre as malhas 150-200 (#150 = 0,104mm e #200 = 0,074mm), diâmetro médio de 0,09mm.

Separou-se também a quantidade de planta moída que ficou retida entre as peneiras de abertura 35-65 (#65 = 0,208mm), com diâmetro médio de 0,31mm, como tamanho intermediário.

3.2 Parâmetros de Extração

São considerados parâmetros de extração as variáveis que influenciam os resultados das extrações, em termos de rendimento de óleos essenciais e também na qualidade destes óleos. Estes parâmetros são utilizados na modelagem matemática do processo de EFS. Entre eles podem-se citar a pressão e a temperatura de extração, a vazão de solvente, o diâmetro médio das partículas, a massa de material vegetal, a massa específica do óleo essencial, a massa específica do material vegetal, a porosidade do leito de extração, as dimensões (diâmetro, altura e volume) do leito e o tempo de extração.

Os parâmetros que podem influenciar o aumento do rendimento de óleos essenciais obtidos por EFS e que foram utilizados nos experimentos realizados neste trabalho são: a pressão e a temperatura da extração, a vazão de CO₂ supercrítico e o tamanho médio das partículas das folhas.

Utilizaram-se dois níveis para cada parâmetro, um alto e um baixo, para a escolha dos níveis utilizados nas extrações com CO₂ supercrítico de Hon-sho e Ho-sho. Consideraram-se na definição dos limites, alguns trabalhos de EFS publicados e encontrados na literatura, conforme apresentado na revisão bibliográfica, trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa do Instituto de Biotecnologia e os limites do equipamento. Sabe-se também, que em valores de pressão e temperatura maiores do que os escolhidos, ocorre a extração de oleoresinas, componentes mais pesados das plantas, e não somente óleos essenciais.

As condições experimentais utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de extração utilizados nos experimentos de EFS

Parâmetro	Nível baixo	Nível alto
-----------	-------------	------------

Temperatura (°C)	40	60
Diâmetro das partículas (mm)	0,09	0,5
Vazão de CO ₂ (mL min ⁻¹)	0,5	2,0
Pressão (bar)	90	120

O tempo de cada extração realizada foi 30 minutos. A partir dos valores dos parâmetros foi construída uma matriz experimental, conforme apresentado na Tabela 3.2, utilizando a metodologia conhecida como Projeto de Experimentos, onde diferentes planos experimentais podem ser escolhidos de modo a facilitar e otimizar a coleta de dados. Nesse caso, optou-se por um projeto fatorial do tipo 2^k sem repetições. Os projetos fatoriais do tipo 2^k apresentam k fatores (parâmetros), cada um deles a dois níveis, alto e baixo.

Tabela 3.2 – Matriz experimental dos parâmetros utilizados nas extrações

Amostra	Temperatura (°C)	Diâmetro das Partículas (mm)	Vazão de CO ₂ (mL min ⁻¹)	Pressão (bar)
1	40	0,09	0,5	90
2	60	0,09	0,5	90
3	40	0,503	0,5	90
4	60	0,503	0,5	90
5	40	0,09	2,0	90
6	60	0,09	2,0	90
7	40	0,503	2,0	90
8	60	0,503	2,0	90
9	40	0,09	0,5	120
10	60	0,09	0,5	120
11	40	0,503	0,5	120
12	60	0,503	0,5	120
13	40	0,09	2,0	120
14	60	0,09	2,0	120
15	40	0,503	2,0	120
16	60	0,503	2,0	120

Esse tipo de projeto apresenta algumas vantagens: são simples de serem analisados, são muito úteis nos estágios iniciais de pesquisa e são adequados quando há muitos fatores a serem investigados. Porém, neste caso, não foi possível analisar os dados experimentais por

esta técnica estatística, devido a um fenômeno conhecido como *crossover*, que é um efeito da competição entre pressão e temperatura na solubilidade do óleo essencial em CO₂ supercrítico (Coelho, 1995). Então, os resultados experimentais foram analisados a partir dos melhores rendimentos de óleos essenciais obtidos nas extrações, conforme descrito no Capítulo 4.

Outros dados experimentais, necessários para a modelagem matemática do processo, foram obtidos de acordo com os seguintes procedimentos:

a) As amostras foram pesadas numa balança *Analytical Plus AP 2500-0*, marca OHAUS. Colocou-se aproximadamente 1,5g de cada amostra nas células de extração e mediu-se a altura de cada leito, a altura teve valores entre 30 – 40 mm para o menor diâmetro de partícula e de 38 mm para o maior diâmetro. O diâmetro do leito foi determinado a partir do cálculo do valor médio das medidas do diâmetro interno de várias células de extração, o valor médio encontrado foi 10,87 mm.

b) Para a determinação da massa específica das folhas moídas, foram feitas pastilhas cilíndricas, em um molde de aço, aplicando uma pressão de 1 t/cm², na Máquina Universal de Ensaio Mecânicos do Laboratório de Medições Mecânicas da UFRGS. Mediram-se as dimensões das pastilhas, com um paquímetro, e obteve-se sua massa em uma balança analítica. A partir destes dados, calculou-se a massa específica (MASSA/VOLUME) das folhas, considerando que as partículas da planta estavam totalmente comprimidas nas pastilhas, ou seja, não havia vazios entre as partículas do sólido.

Calculou-se a massa específica de cada pastilha e a seguir fez-se a média dos valores encontrados. Para este cálculo utilizaram-se as seguintes equações:

$$V_f = \frac{\pi d_f^2 h_f}{4} \quad (3.1)$$

$$\rho_p = \frac{m_f}{V_f} \quad (3.2)$$

onde V_f é o volume da pastilha, d_f é o diâmetro da pastilha, h_f é a altura da pastilha, m_f é a massa da pastilha e ρ_p é a massa específica das folhas.

Tabela 3.3 – Dimensões das pastilhas de Hon-sho

Pastilha	h_f (mm)	d_f (mm)	m_f (g)	V_f (cm ³)	r_p (g cm ⁻³)
1	7,4	26,2	3,655	3,988	0,916
2	7,1	26,2	3,450	3,826	0,902
3	8,1	26,2	4,221	4,365	0,967
n = 3	Massa Específica da planta:				0,93

Tabela 3.4 – Dimensões das pastilhas de Ho-sho

Pastilha	h_f (mm)	d_f (mm)	m_f (g)	V_f (cm ³)	r_p (g cm ⁻³)
1	7,5	26,2	3,810	4,041	0,943
2	6,7	26,2	3,522	3,610	0,976
3	7,9	26,2	4,220	4,257	0,991
n = 3	Massa Específica da planta:				0,97

c) Dimensões do Leito: o volume do leito foi calculado a partir das suas dimensões, da seguinte forma:

$$V_l = \frac{\pi d_l^2}{4} h_l \quad (3.3)$$

onde V_l é o volume total do leito, d_l é o diâmetro do leito e h_l é a altura do leito.

A partir da massa de planta, m_p e da sua massa específica da planta, r_p , encontrou-se o volume de planta, sem os vazios, V_p conforme cálculo a seguir:

$$V_p = \frac{m_p}{r_p} \quad (3.4)$$

Os volumes de planta encontrados aproximaram-se de 1,55 cm³ para o Ho-sho e 1,62 cm³ para o Hon-sho. Com os valores de massa específica dos sólidos e com as dimensões do leito de extração calculou-se a porosidade do leito. A porosidade do leito, e , pode ser calculada das seguintes formas:

$$e = \frac{V_l - V_p}{V_l} \quad (3.5)$$

$$(1 - e) = \frac{m_p}{r_p \times V_l} \quad (3.6)$$

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam as dimensões e porosidade do leito encontradas para cada amostra, cujos algarismos que as identificam se referem aos da matriz experimental dos parâmetros da Tabela 3.2.

Tabela 3.5 – Dados experimentais para o Hon-sho

Amostra	Massa de planta (g)	Altura do leito (mm)	Volume total (cm ³)	Volume planta (cm ³)	Porosidade do leito
Hon1	1,5083	33,91	3,147	1,625	0,484
Hon2	1,5048	36,71	3,407	1,622	0,524
Hon3	1,5014	39,05	3,624	1,618	0,554
Hon4	1,5040	39,1	3,628	1,621	0,553
Hon5	1,5044	36,59	3,395	1,621	0,523
Hon6	1,5017	36,16	3,355	1,618	0,518
Hon7	1,5050	38,47	3,570	1,622	0,546
Hon8	1,5041	38,05	3,531	1,621	0,541
Hon9	1,5053	35,36	3,281	1,622	0,506
Hon10	1,5011	37,86	3,513	1,618	0,540
Hon11	1,5068	38,45	3,568	1,624	0,545
Hon12	1,5004	38,27	3,551	1,617	0,545
Hon13	1,5027	36,86	3,421	1,619	0,527
Hon14	1,5015	34,86	3,235	1,618	0,500
Hon15	1,5004	39,00	3,619	1,617	0,553
Hon16	1,5019	38,36	3,559	1,618	0,545

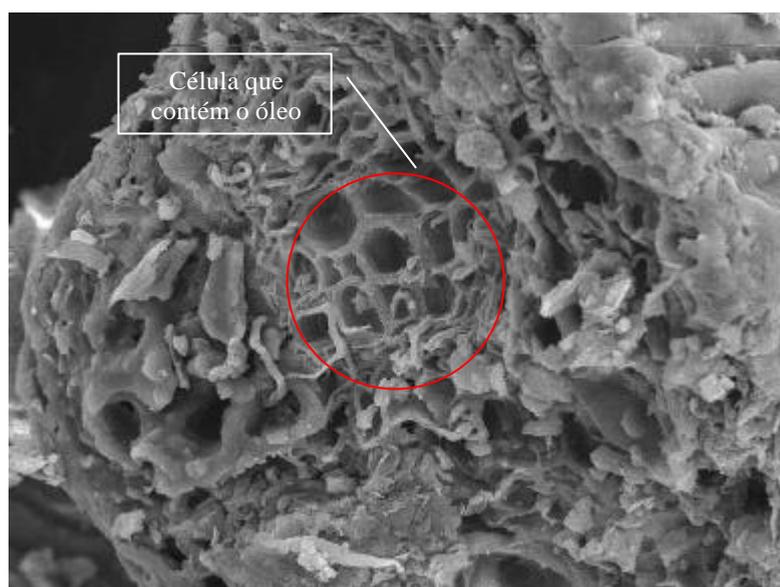
d) Para a determinação da massa específica do óleo essencial foi utilizado um densímetro *Anton Paar DMA 35N*, segundo as instruções do aparelho. Este densímetro é digital e a partir da injeção de uma amostra de um líquido, faz a leitura da massa específica.

e) Outro dado experimental necessário para o modelo matemático proposto por Marrone et al.(1998) é o diâmetro das células que contêm o óleo essencial da planta. Para sua obtenção foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das plantas moídas. Para a obtenção das imagens, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-5800, do Laboratório de MEV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Tabela 3.6 – Dados experimentais para o Ho-Sho

Amostra	Massa de planta (g)	Altura do leito (mm)	Volume total (cm ³)	Volume planta (cm ³)	Porosidade do leito
Ho1	1,5043	29,86	2,771	1,551	0,440
Ho2	1,5023	32,81	3,045	1,549	0,491
Ho3	1,5069	37,86	3,513	1,554	0,558
Ho4	1,505	38,02	3,528	1,552	0,560
Ho5	1,5055	33,16	3,077	1,552	0,496
Ho6	1,5012	37,82	3,510	1,548	0,559
Ho7	1,5062	38,37	3,561	1,553	0,564
Ho8	1,5035	38,33	3,557	1,550	0,564
Ho9	1,503	32,95	3,058	1,549	0,493
Ho10	1,5012	31,86	2,957	1,548	0,477
Ho11	1,5022	36,65	3,401	1,549	0,545
Ho12	1,5035	37,48	3,478	1,550	0,554
Ho13	1,5004	34,84	3,233	1,547	0,522
Ho14	1,5015	33,36	3,096	1,548	0,500
Ho15	1,5038	37,5	3,480	1,550	0,555
Ho16	1,5008	37,26	3,458	1,547	0,553

As amostras foram preparadas fixando as partículas de planta nos suportes cilíndricos do equipamento e após estas amostras foram metalizadas com ouro. Na Figura 3.4, observa-se uma imagem de folha moída.



TYPE JSM-5800 MAG x700 ACCV 20kV WIDTH 189um

Figura 3.4 – Fotomicrografia da folha moída de Hon-sho obtida por MEV

3.3 Extração com CO₂ Supercrítico

A extração com CO₂ supercrítico foi realizada no módulo de EFS Hewlett Packard 7680T. O equipamento está apresentado na Figura 3.5, onde se observa o cilindro de CO₂ e a célula de extração (*thimble*) auto-selante em aço inoxidável de 7mL e um vial de 2 mL, onde é recolhido óleo essencial extraído. Na parte superior do equipamento observam-se os frascos com solventes utilizados no sistema de lavagem.

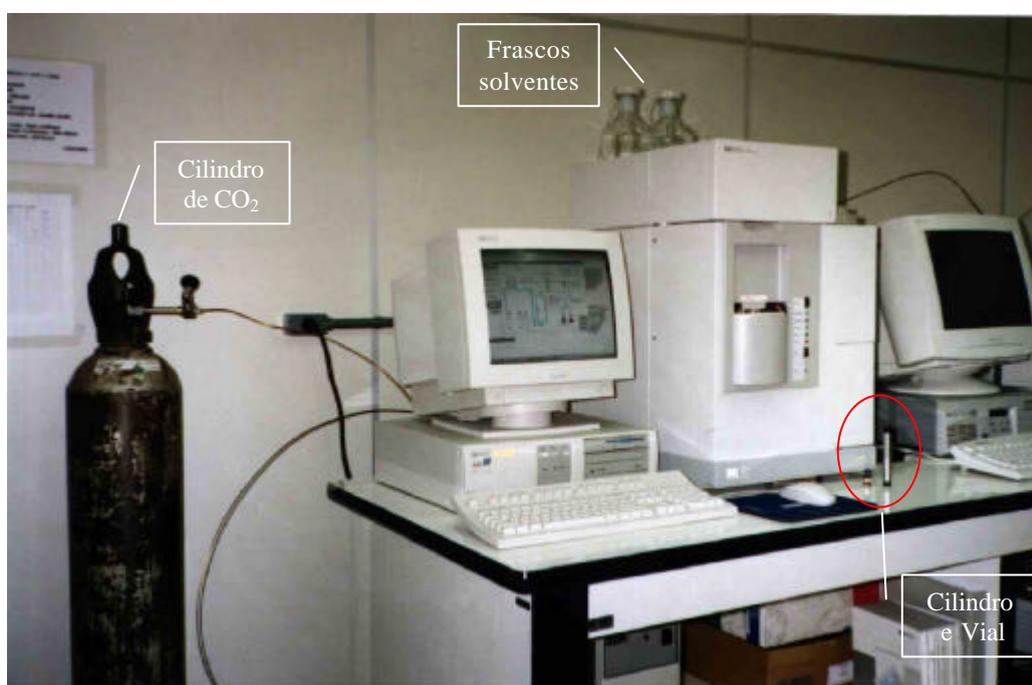


Figura 3.5 – Módulo de Extração Supercrítica Hewlett Packard 7680T

O sistema de extração é inteiramente automatizado, equipado com software de controle de extração HP Chemstation. A Figura 3.6 apresenta a tela inicial do processo, mostrando um esquema simplificado do equipamento, com suas principais partes. A partir desta tela programa-se o método que será usado na extração, ou seja, a especificação das condições de operação tais como temperatura, pressão, massa específica do fluido, vazão do fluido e tempo de extração.

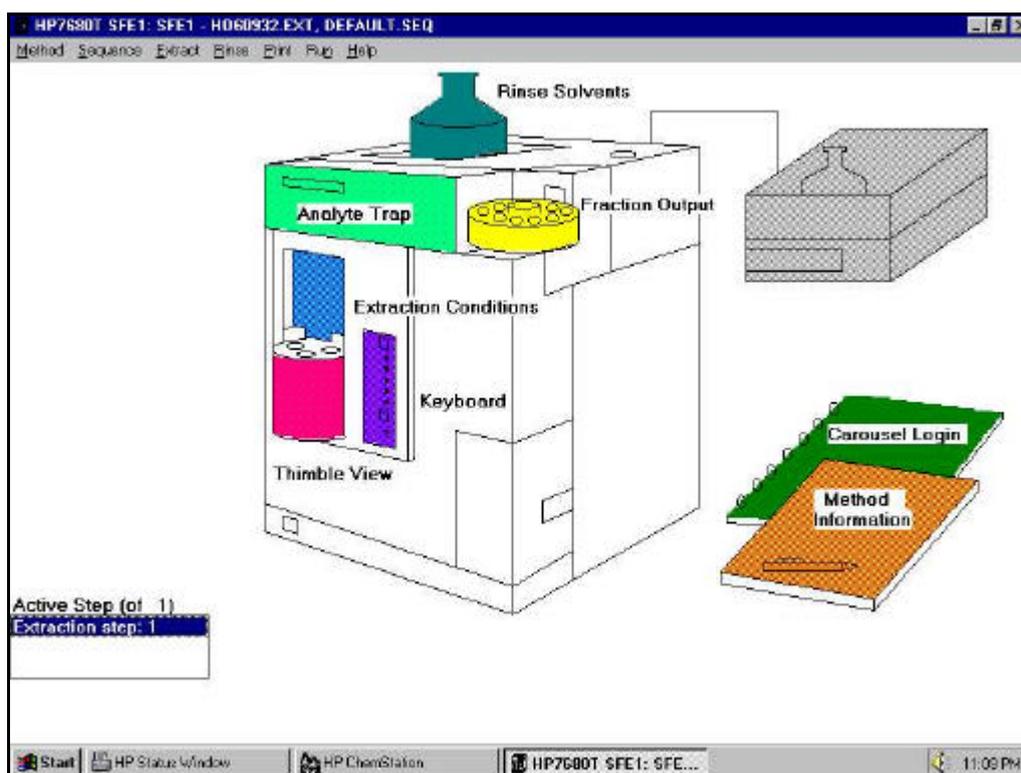


Figura 3.6 – Tela inicial do HP Chemstation

O equipamento possui um restritor para despressurização do fluido supercrítico, um coletor analítico (ODS-Hypersil octadecylsilica) para retenção do extrato com volume de 540 μL , um sistema de lavagem do coletor e captura de amostras em vias. Para a lavagem do coletor foi utilizado hexano P.A e, o solvente supercrítico utilizado foi dióxido de carbono líquido 99,9% fornecido por White Martins do Brasil.

Durante o processo de extração, o óleo essencial obtido é depositado no coletor interno, o CO₂ supercrítico é despressurizado e deixa o sistema na forma de CO₂ gasoso. O esquema apresentado na Figura 3.7 é a tela do HP Chemstation, que mostra uma extração em andamento, onde se pode observar as condições experimentais, num determinado momento da extração. A linha azul mostra o caminho percorrido pelo CO₂, a partir do cilindro de CO₂, bomba de alta pressão, cilindro de extração, coletor de retenção do soluto extraído até sua saída do sistema, já despressurizado.

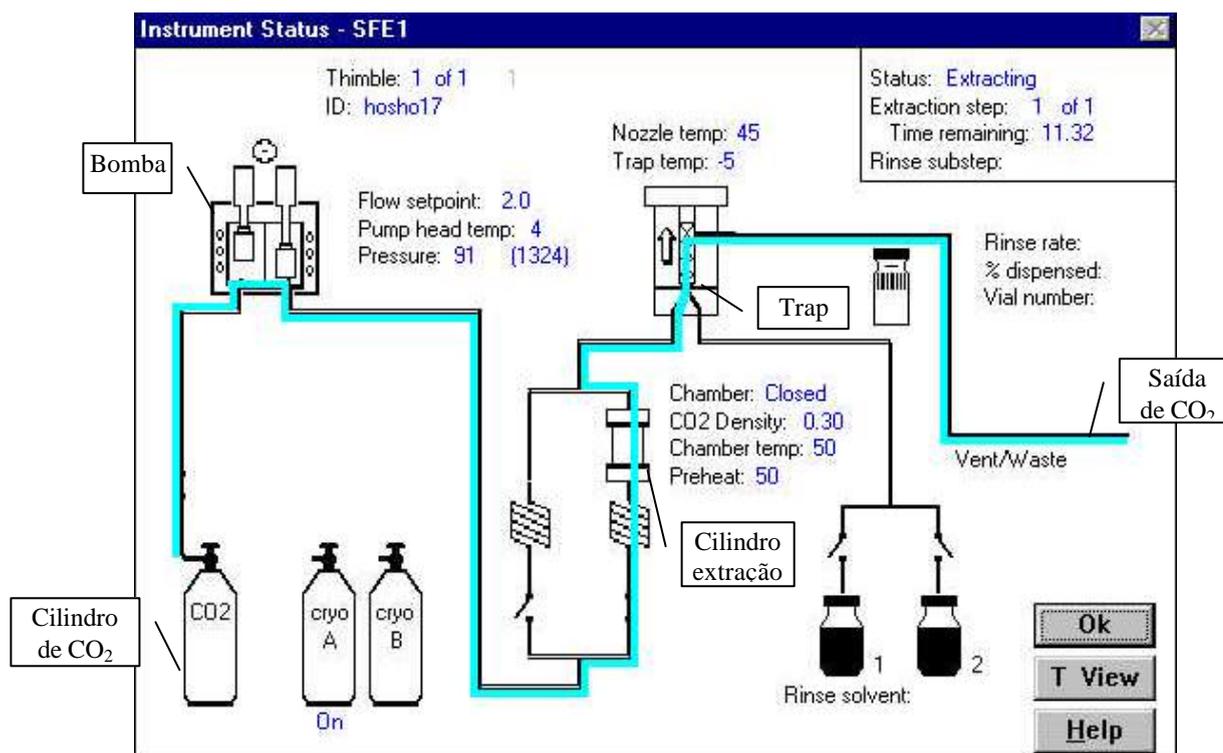


Figura 3.7 – Tela do HP Chemstation durante a extração

Após a extração, hexano é bombeado para o coletor e a amostra é lavada e colocada em um vial. A Figura 3.8 mostra a tela durante a lavagem do coletor, onde a linha amarela mostra o caminho percorrido pelo hexano.

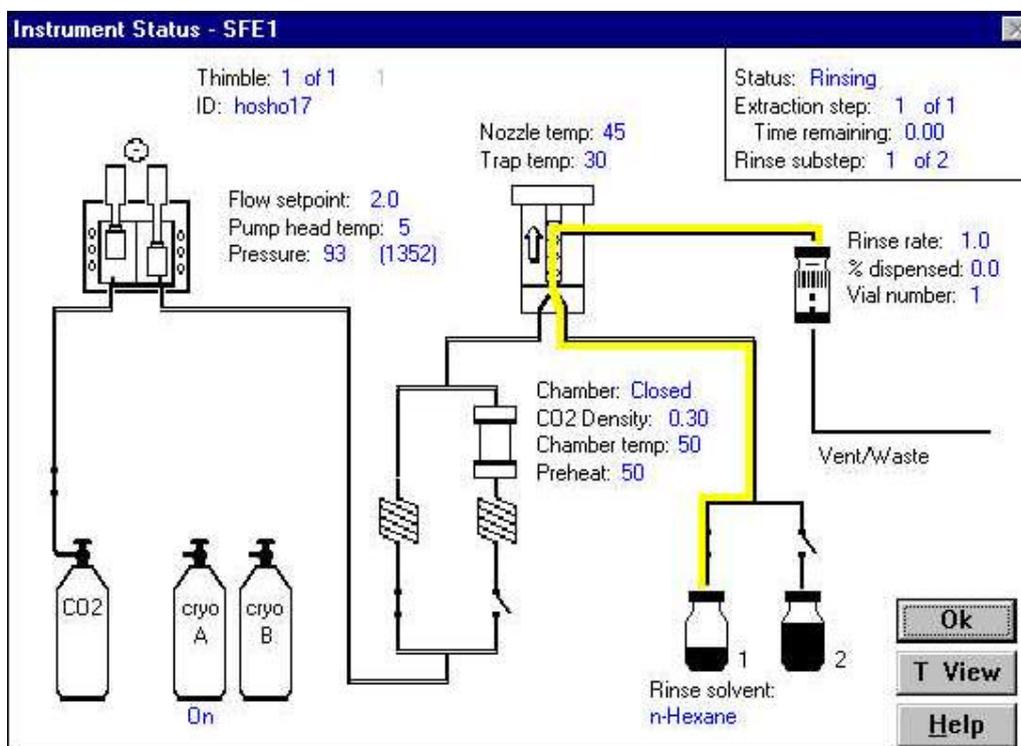


Figura 3.8 – Tela do HP Chemstation durante a lavagem do coletor (trap)

3.4 Métodos Analíticos

Os métodos instrumentais de análise utilizados foram a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) para a análise quantitativa e a cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS) para análise confirmatória. Para a quantificação dos principais componentes das amostras dos óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho, obtidas pelas extrações com CO₂ supercrítico utilizou-se o método do padrão interno.

3.4.1 Determinação Qualitativa dos Óleos Essenciais

Para a determinação dos componentes presentes nos óleos essenciais obtidos nas extrações com fluido supercrítico, realizou-se também uma análise qualitativa de uma amostra extraída de Hon-sho e outra de Ho-sho no cromatógrafo gasoso acoplado a um detector seletivo de massas Hewlett Packard GC 6890/MSD 5973, equipado com biblioteca de espectros Wiley (MacLafferty *et al.*, 1997). Os cromatogramas com as respectivas relações dos seus componentes estão apresentados no Anexo I.

3.4.2 Determinação Quantitativa dos Óleos Essenciais

Todas as análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard GC 6890 Series, mostrado na Figura 3.9, equipado com *software* de aquisição de dados *HP Chemstation*, injetor *split/splitless*, detector FID (*Flame Ionization Detector*), coluna capilar de sílica fundida HP-5 (30 m x 320 μm), 0,25 μm espessura de filme e *HP-Innowax* (30 m x 320 μm), 0,50 μm espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). O programa de temperatura utilizado na coluna do GC/FID foi: 40 °C (6 minutos), 3 °C/minuto – 180 °C (0 min), 20 °C/minuto – 230 °C (20 minutos); temperatura do injetor, 250 °C; temperatura do detector, 250 °C; injeção *split*, *split ratio* 1:25; gás de arraste H₂, pressão na cabeça da coluna 32 kPa; volume injetado de amostra: 1 μL.



Figura 3.9 – Cromatógrafo à gás Hewlett Packard GC 6890 Series

Na quantificação dos componentes dos óleos essenciais extraídos, utilizou-se o método do padrão interno. Este método consiste na adição de uma solução de um padrão comercial, de concentração conhecida, no extrato antes da análise cromatográfica. Este padrão interno deve ter fator de resposta semelhante aos dos principais componentes do extrato. Considerando estes critérios escolheu-se o 3-octanol, 97% de pureza (Aldrich, USA) como padrão interno, por possuir massa molar próxima à do linalol e da cânfora, os principais componentes dos óleos essenciais extraídos. Considerou-se também que os três componentes possuem o mesmo fator de resposta, visto que o objetivo principal dos experimentos, definição das condições ótimas, obtenção e modelagem da curva de extração em função dos rendimentos, não é interferido por pequenas variações.

Desta forma, calculou-se a quantidade total de óleo essencial extraída, assim como a dos principais componentes do óleo e, a partir destes valores, determinaram-se os rendimentos dos extratos obtidos por EFS.

Preparou-se uma solução $20,462 \text{ g L}^{-1}$, de 3-octanol em hexano e adicionou-se 1 mL desta solução em cada amostra de óleo essencial extraído, que corresponde a 0,020462 g de 3-octanol em cada amostra.

Analisou-se $1\mu\text{L}$ destas amostras no cromatógrafo. Desta forma, para cada amostra de óleo essencial, com 3-octanol e hexano, obteve-se um cromatograma. Os cromatogramas apresentam vários picos, cada um representando uma substância. A magnitude de cada pico

varia conforme a quantidade de cada substância existente na amostra, e cada uma apresenta um tempo de retenção diferente, que varia conforme sua polaridade.

Na Figura 3.10 e na Figura 3.11, encontram-se exemplos dos cromatogramas obtidos para o Hon-sho e para o Ho-sho.

No método utilizado, o hexano aparece nos primeiros minutos de análise e, seu pico é desprezado, o 3-octanol apresenta um tempo de retenção de 26,3 minutos, a cânfora e o linalol, que são os principais componentes dos óleos essenciais obtidos, apresentam tempos de retenção de 31,9 e 33,3 minutos, respectivamente. Os outros picos representam os componentes minoritários presentes nos óleos essenciais. O equipamento calcula, por integração a área de cada pico. No Anexo II, estão apresentados estes cromatogramas com seus respectivos relatórios dos cálculos das áreas.

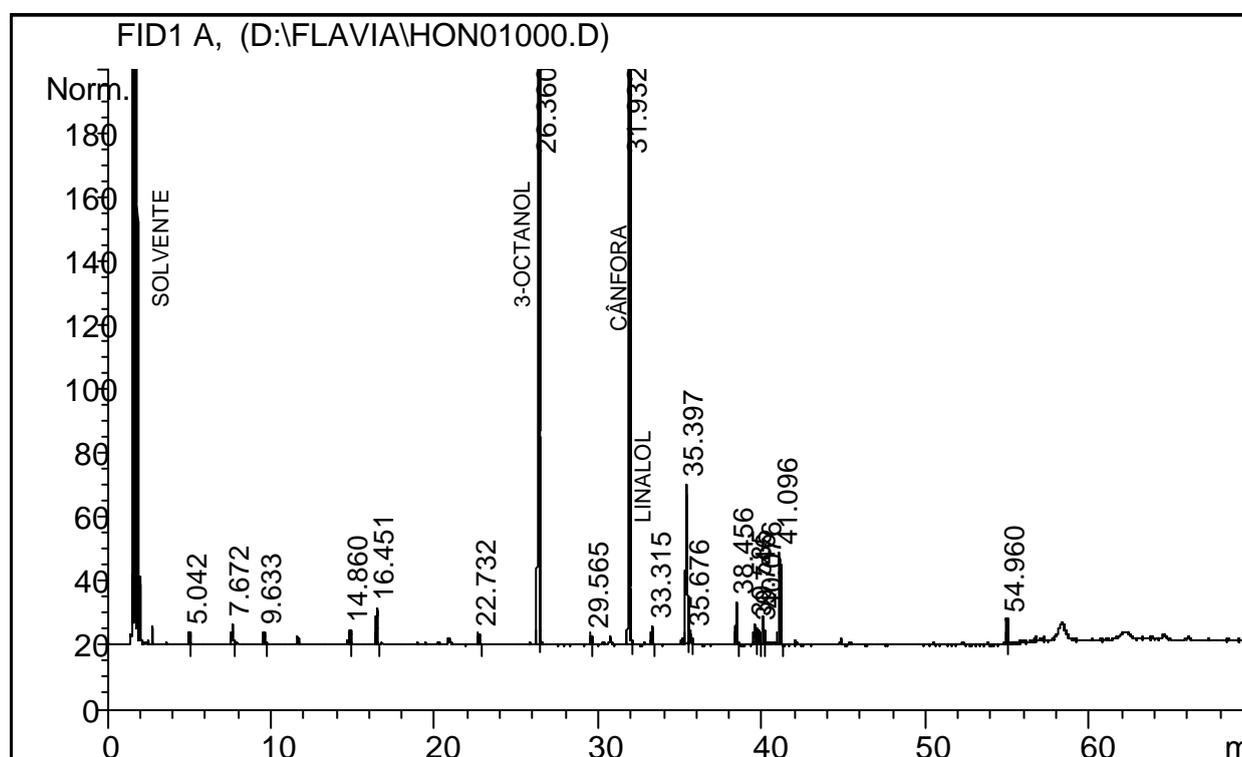


Figura 3.10 – Cromatograma da amostra de óleo essencial de Hon-sho

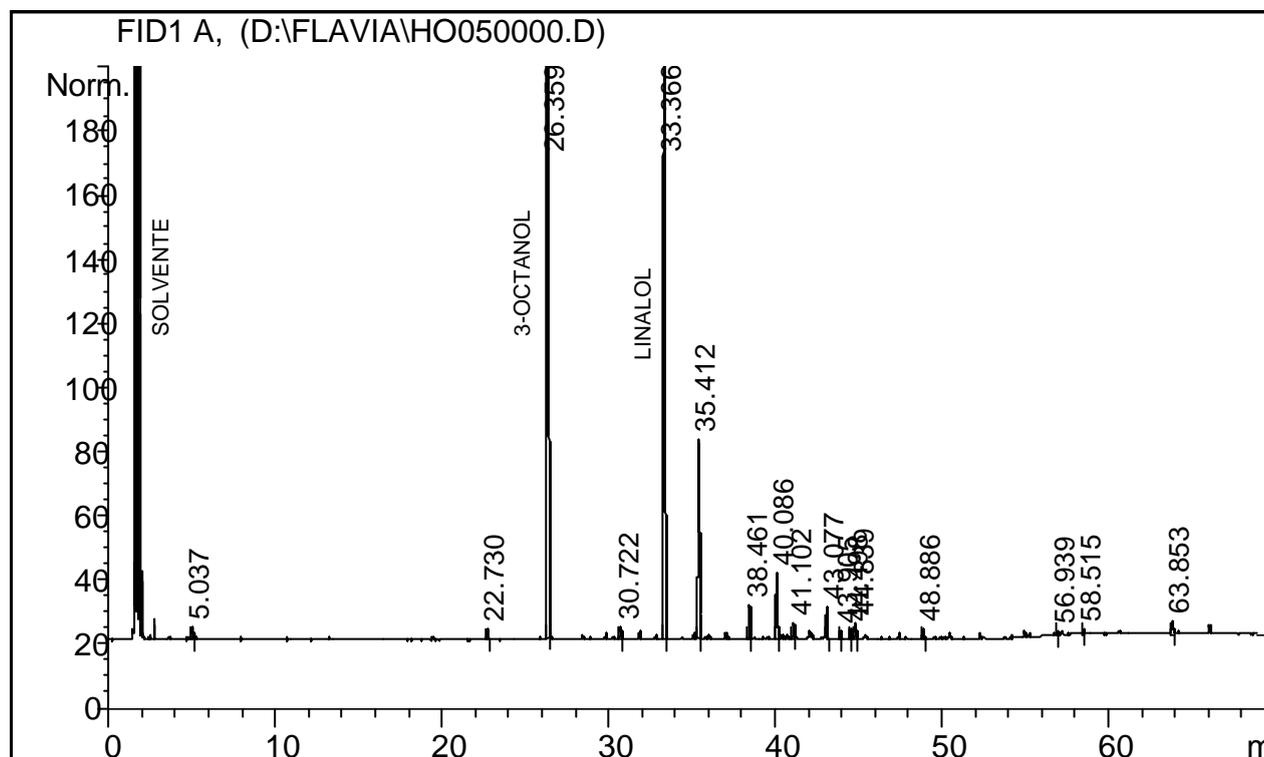


Figura 3.11 – Cromatograma da amostra de óleo essencial de Ho-sho

A partir da relação das áreas do padrão interno com as áreas dos componentes do óleo essencial, obtém-se a massa de óleo essencial existente na amostra, da seguinte maneira:

$$A_{OE} = A_T - A_{3-O} \quad (3.8)$$

onde A_{OE} é a área do óleo essencial, A_T é a área total (somatório das áreas de todos os picos) e A_{3-O} é a área do 3-octanol.

Assim:

$$m_{OE} = \frac{m_{3-O} \times A_{OE}}{A_{3-O}} \quad (3.9)$$

onde m_{OE} é a massa de óleo essencial, em g, e m_{3-O} é a massa de 3-octanol, em g, acrescentada à amostra.

Para o cálculo das massas de cânfora no óleo essencial de Hon-sho e de linalol no óleo de Ho-sho, fizeram-se as relações a seguir:

$$m_C = \frac{m_{3-o} \times A_C}{A_{3-o}} \quad (3.10)$$

$$m_L = \frac{m_{3-o} \times A_L}{A_{3-o}} \quad (3.11)$$

Onde A_C é a área de cânfora, A_L é a área de linalol, m_C é a massa de cânfora e m_L é a massa de linalol.

Os rendimentos de óleo essencial em relação à massa total de folhas estão apresentados na Tabela 3.7 e foram calculado a partir da relação:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{OE}}{m_P} \times 100 \quad (3.12)$$

Tabela 3.7 – Rendimentos de Óleo Essencial (massa de óleo / massa de planta)

Amostra	Hon-sho	Ho-sho
	% OE extraído	% OE extraído
1	2,22	1,82
2	1,72	1,80
3	2,62	1,39
4	1,78	1,04
5	2,33	2,04
6	2,00	2,58
7	1,97	1,50
8	2,25	1,58
9	1,71	1,91
10	1,92	2,13
11	2,16	1,64
12	2,11	1,88
13	2,26	2,18
14	2,35	2,33
15	1,84	2,13
16	1,64	1,91

As quantidades de cânfora e de linalol encontradas em cada amostra, em relação a quantidade total de óleo essencial, estão apresentadas na Figura 3.12 e na Figura 3.13 respectivamente.

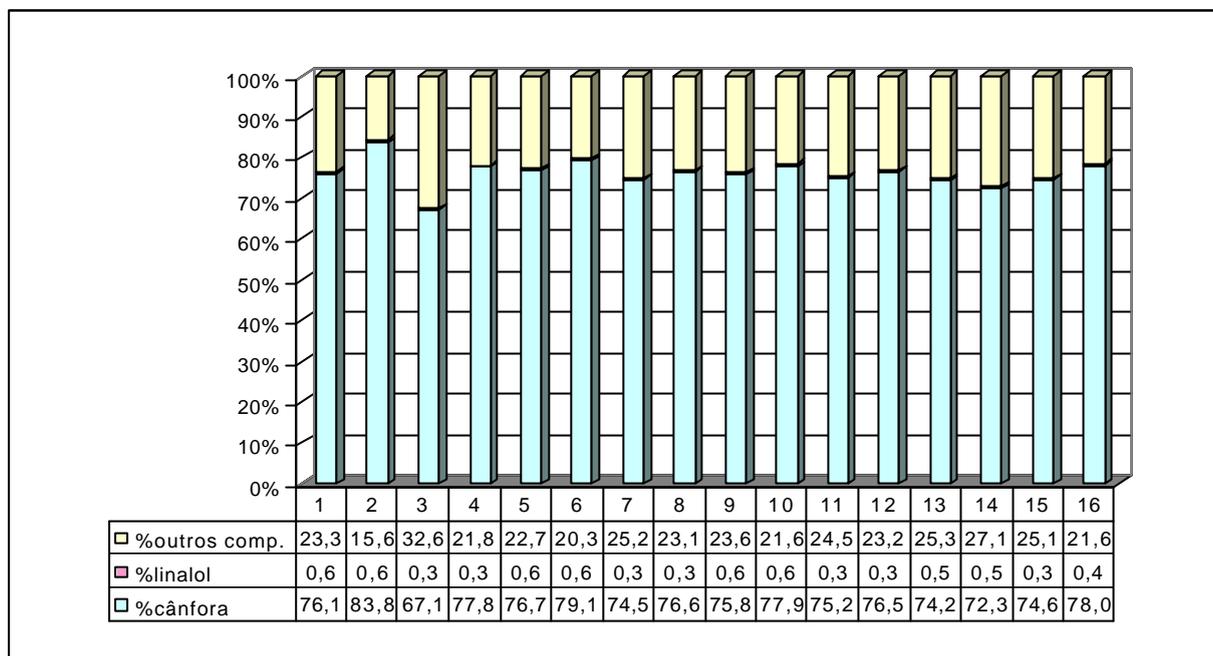


Figura 3.12 – Composição do Óleo Essencial no Hon-Sho

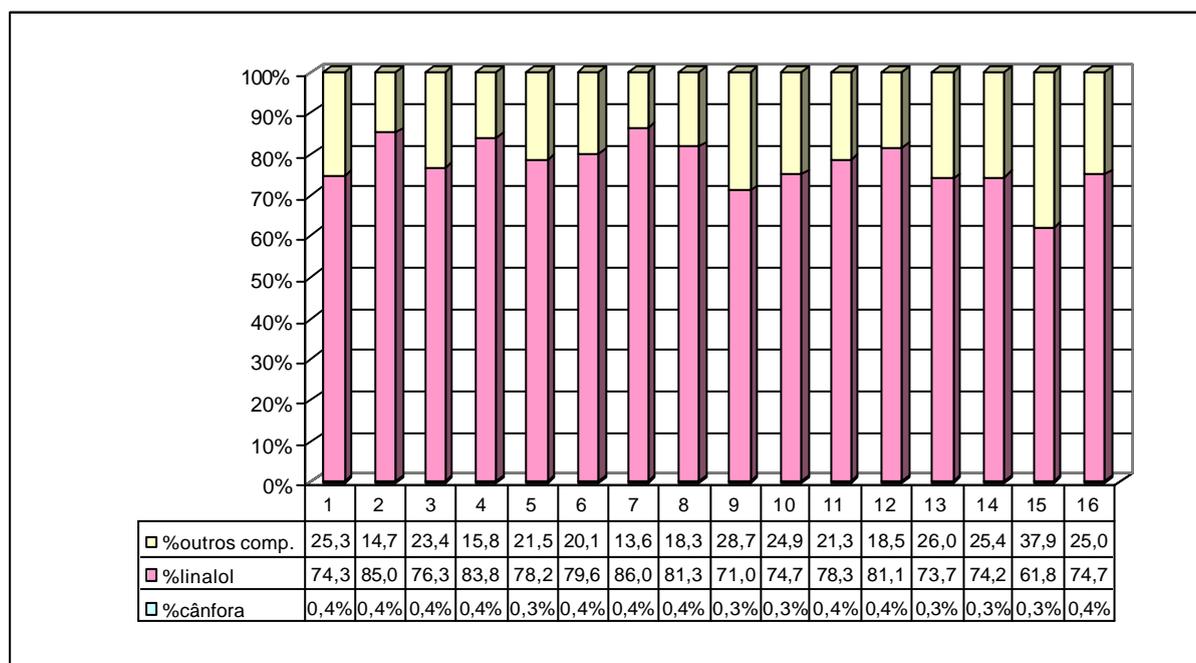


Figura 3.13 – Composição do Óleo Essencial no Ho-sho

3.5 Hidrodestilação

A comparação qualitativa e quantitativa da composição dos óleos essenciais obtidos pelo processo de EFS foi realizada em relação ao método tradicionalmente usado, a hidrodestilação.

Na hidrodestilação, para determinar a quantidade de óleo essencial presente na matéria-prima vegetal, o óleo é destilado com água e coletado num tubo graduado. A porção aquosa é separada automaticamente da porção oleosa, neste tubo graduado, por diferença de massa específica.

O equipamento utilizado na hidrodestilação é chamado Clevenger, que consiste de seções de vidro fundido. O desenho esquemático do equipamento é apresentado na Figura 3.14. Ele é composto por um tubo vertical (1) e outro dobrado (2), um condensador de bulbo (3), uma rolha com orifício (4), dois tubos formando um ângulo de aproximadamente 35° (5), um bulbo em forma de pêra (6), um tubo graduado (7), um bulbo inchado (8), uma torneira (9), um tubo conector (10) e um tubo secundário (11).

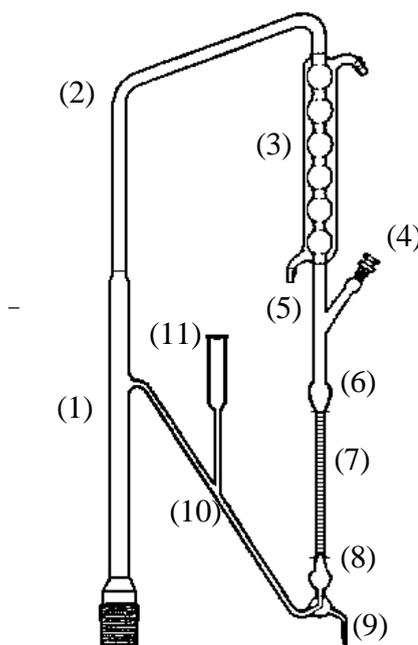


Figura 3.14 – Esquema do Equipamento Clevenger

Este equipamento é adaptado ao bocal de um balão de fundo redondo e a um aquecedor elétrico, conforme Figura 3.15.

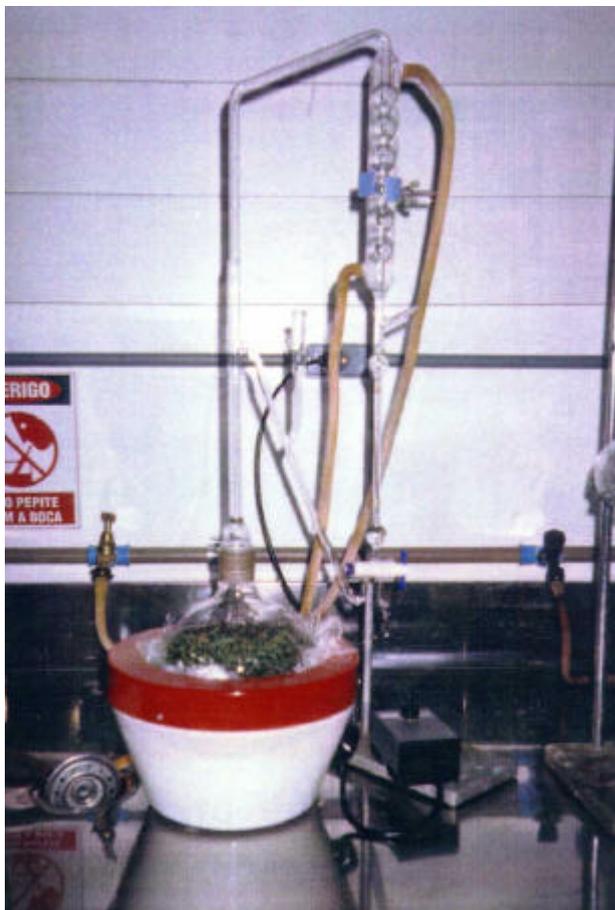


Figura 3.15 – Fotografia do Equipamento Clevenger montado para hidrodestilação

As extrações por hidrodestilação foram realizadas da seguinte maneira:

Hon-sho:

- ♦ Pesaram-se as folhas secas: $m = 27,79$ g;
- ♦ Realizou-se a hidrodestilação num aparelho Clevenger por 1 hora;
- ♦ Como a cânfora, um dos principais componentes do óleo, à temperatura ambiente, é sólida, lavou-se o aparelho Clevenger com hexano para remover a cânfora extraída das paredes do condensador;
- ♦ Num funil de decantação retirou-se o excesso de água;

♦ Colocou-se a cânfora dissolvida em hexano em um frasco e esperou-se até o hexano evaporar, à temperatura ambiente. A seguir determinou-se a massa de cânfora extraída. A quantidade de cânfora obtida foi: $m_{\text{cânfora}} = 0,98 \text{ g}$

♦ $\text{Rendimento} = 0,98 \times 100 / 27,79 = 3,53 \%$

Realizaram-se análises cromatográficas, para uma amostra de óleo essencial de Hon-sho obtido por hidrodestilação. A Figura 3.16 apresenta o cromatograma obtido no GC/FID e o Anexo III apresenta o cromatograma obtido no GC/MS com a relação dos componentes encontrados na amostra.

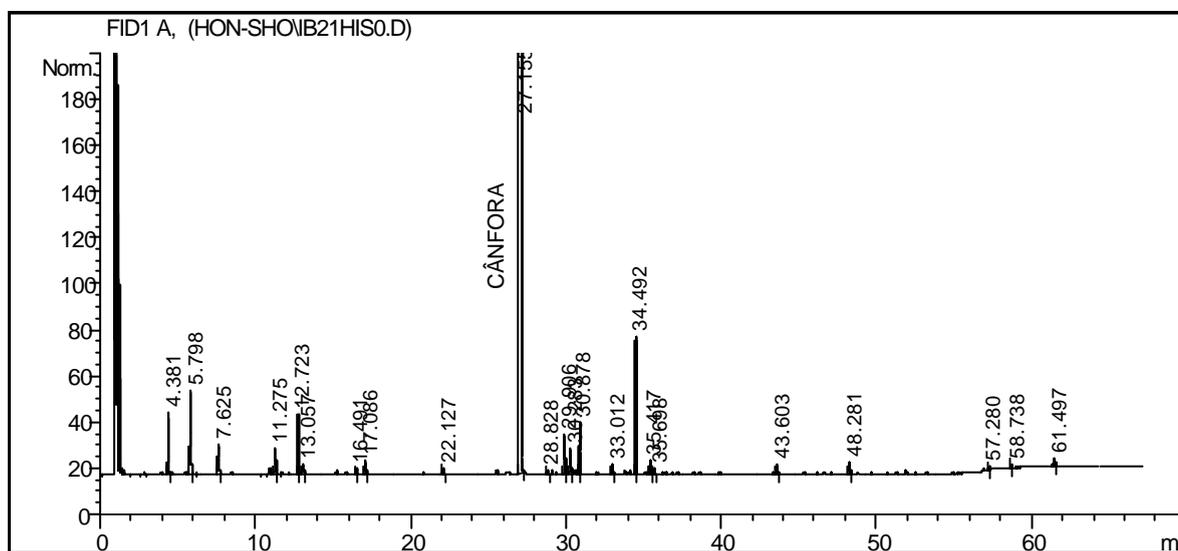


Figura 3.16 – Cromatograma do óleo essencial de Hon-sho obtido por hidrodestilação

Ho-sho:

- ♦ Pesaram-se as folhas secas: $m = 30,93 \text{ g}$;
- ♦ Realizou-se a hidrodestilação num aparelho Clevenger por 1 hora;
- ♦ O volume de óleo extraído foi: $V_{\text{óleo}} = 1,13 \text{ mL}$
- ♦ A massa específica do óleo é: $\rho_{\text{óleo}} = 0,8725 \text{ g cm}^{-3}$

- ♦ Separou-se o óleo essencial da água utilizando um funil de decantação. A massa de óleo extraído: $m_{\text{linalol}} = 0,986 \text{ g}$
- ♦ Rendimento = 3,19 %

Da mesma forma, realizaram-se análises cromatográficas para uma amostra de óleo essencial de Ho-sho obtido por hidrodestilação. A Figura 3.17 apresenta o cromatograma obtido no GC/FID e o Anexo IV apresenta o cromatograma obtido no GC/MS com a relação dos componentes encontrados na amostra.

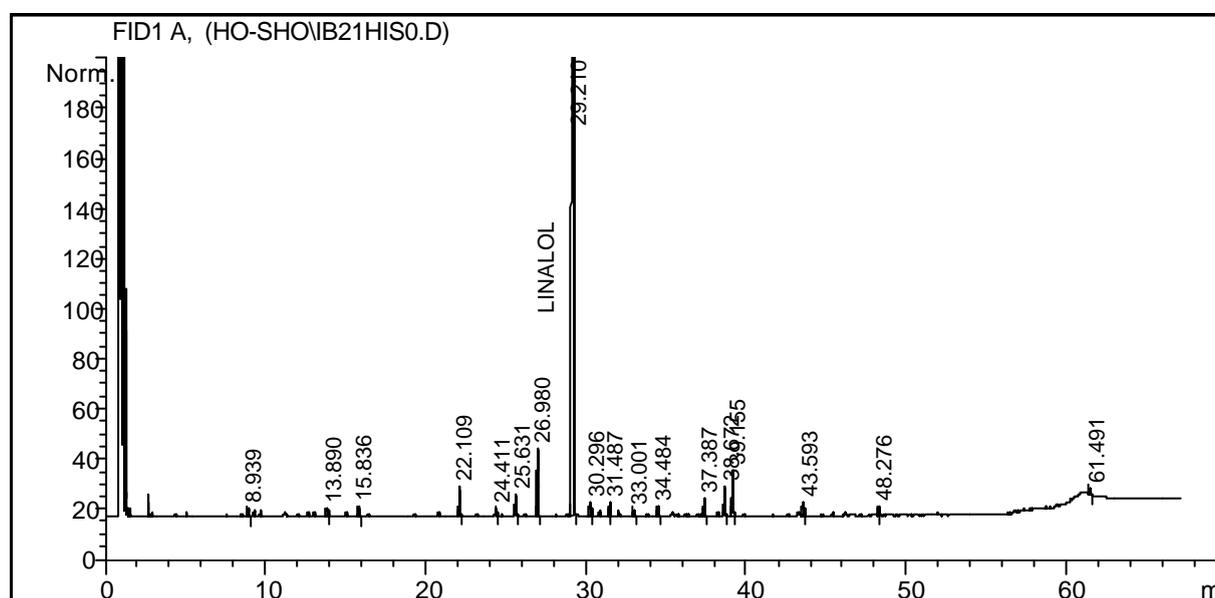


Figura 3.17 – Cromatograma do óleo essencial de Ho-sho obtido por hidrodestilação

3.6 Discussão dos Resultados

Apesar dos rendimentos de óleos essenciais obtidos por hidrodestilação serem muito próximos aos obtidos por EFS, pode-se afirmar que o processo de EFS apresenta diversas vantagens. A possibilidade da variação dos parâmetros de extração torna a EFS mais flexível que a hidrodestilação, além disso, os óleos essenciais obtidos por estes processos apresentam composições diferentes, como pode ser observado nos Anexos I, III e IV. Assim, na EFS, pode-se maximizar as concentrações dos componentes majoritários presentes nos óleos e ainda existe a opção de se obter componentes puros a partir de técnicas de fracionamento.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo está apresentada a análise dos resultados obtidos nos experimentos de EFS descritos no Capítulo 3. A partir desta análise e de novos experimentos com parâmetros intermediários, definiram-se as condições ótimas da EFS. Nestas condições, realizou-se, para cada planta, experimentos para a obtenção da curva de extração: rendimento de óleo essencial em função do tempo de extração.

4.1 Análise dos Rendimentos Experimentais

Os resultados foram analisados a partir dos rendimentos de óleo essencial, obtidos pela relação da massa de óleo extraído pela massa de planta, conforme apresentados na Tabela 3.7.

Conforme a Tabela 3.2, foram realizados 16 experimentos para cada planta variando os parâmetros de extração conforme a Tabela 3.1. Nesta etapa do trabalho, analisou-se cada parâmetro separadamente, para isso, agruparam-se as amostras em 8 pares, em cada par somente um parâmetro foi variado. Por exemplo, para analisar os rendimentos em relação à temperatura, agruparam-se os resultados conforme a Tabela 4.1.

Da mesma forma, agruparam-se as amostras, para os demais parâmetros analisados: diâmetro das partículas, vazão de CO₂ e pressão. Para estes também se obtiveram 8 pares, variando somente o parâmetro analisado em cada par.

Tabela 4.1 – Pares de amostras com variação de temperatura

Amostra	Temperatura (°C)	Diâmetro das Partículas (mm)	Vazão de CO ₂ (mL min ⁻¹)	Pressão (bar)
1 e 2	40 e 60	0,09	0,5	90
3 e 4	40 e 60	0,5	0,5	90
5 e 6	40 e 60	0,09	2,0	90
7 e 8	40 e 60	0,5	2,0	90
9 e 10	40 e 60	0,09	0,5	120
11 e 12	40 e 60	0,5	0,5	120
13 e 14	40 e 60	0,09	2,0	120
15 e 16	40 e 60	0,5	2,0	120

Analisando os rendimentos com a variação de temperatura, conforme apresentado na Tabela 4.2, observando os dados em negrito, percebe-se que os maiores rendimentos foram encontrados, na temperatura de 40 °C para o Hon-sho e 60 °C para o Ho-sho.

Tabela 4.2 – Rendimentos das EFS, agrupados por temperatura (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho

(a) Hon-sho			(b) Ho-sho		
Amostras	40 °C	60 °C	Amostras	40 °C	60 °C
1 e 2	2,22%	1,72%	1 e 2	1,82%	1,80%
3 e 4	2,62%	1,78%	3 e 4	1,39%	1,04%
5 e 6	2,33%	2,00%	5 e 6	2,04%	2,58%
7 e 8	1,97%	2,25%	7 e 8	1,50%	1,58%
9 e 10	1,71%	1,92%	9 e 10	1,91%	2,13%
11 e 12	2,16%	2,11%	11 e 12	1,64%	1,88%
13 e 14	2,26%	2,35%	13 e 14	2,18%	2,33%
15 e 16	1,84%	1,94%	15 e 16	2,13%	1,91%

Na análise dos dados com a variação de diâmetros das partículas, Tabela 4.3, observou-se que os maiores rendimentos foram encontrados, na maioria dos casos, para os menores diâmetros, ou seja, 0,09 mm.

Tabela 4.3 – Rendimentos das EFS, agrupados por diâmetros de partículas (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho

(a) Hon-sho			(b) Ho-sho		
Amostras	0,09 mm	0,5 mm	Amostras	0,09 mm	0,5 mm
1 e 3	2,22%	2,62%	1 e 3	1,82%	1,39%
2 e 4	1,72%	1,78%	2 e 4	1,80%	1,04%
5 e 7	2,33%	1,97%	5 e 7	2,04%	1,50%
6 e 8	2,00%	2,25%	6 e 8	2,58%	1,58%
9 e 11	1,71%	2,16%	9 e 11	1,91%	1,64%
10 e 12	1,92%	2,11%	10 e 12	2,13%	1,88%
13 e 15	2,26%	1,84%	13 e 15	2,18%	2,13%
14 e 16	2,35%	1,94%	14 e 16	2,33%	1,91%

Analisaram-se os dados variando a vazão de CO₂, conforme Tabela 4.4. Observou-se que os maiores rendimentos foram encontrados, na maioria dos casos, para vazão de 2,0 mL min⁻¹.

Tabela 4.4 – Rendimentos das EFS, agrupados por vazões de CO₂ (a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho

(a) Hon-sho			(b) Ho-sho		
Amostras	0,5 mL min ⁻¹	2,0 mL min ⁻¹	Amostras	0,5 mL min ⁻¹	2,0 mL min ⁻¹
1 e 5	2,22%	2,33%	1 e 5	1,82%	2,04%
2 e 6	1,72%	2,00%	2 e 6	1,80%	2,58%
3 e 7	2,62%	1,97%	3 e 7	1,39%	1,50%
4 e 8	1,78%	2,25%	4 e 8	1,04%	1,58%
9 e 13	1,71%	2,26%	9 e 13	1,91%	2,18%
10 e 14	1,92%	2,35%	10 e 14	2,13%	2,33%
11 e 15	2,16%	1,84%	11 e 15	1,64%	2,13%
12 e 16	2,11%	1,94%	12 e 16	1,88%	1,91%

Na análise dos dados com variação de pressão, conforme Tabela 4.5, observou-se que os melhores rendimentos foram encontrados, na metade dos casos, para pressão de 90 bar e outra metade para pressão de 120 bar. Optou-se então pela menor pressão, considerando o fator custo, ou seja, menores pressões, menores custos de processo.

**Tabela 4.5 – Rendimentos de EFS, obtidos agrupados por vazões de CO₂
(a) para o Hon-sho e (b) para o Ho-sho**

(a) Hon-sho			(b) Ho-sho		
Amostras	90 bar	120 bar	Amostras	90 bar	120 bar
1 e 9	2,22%	1,71%	1 e 9	1,82%	1,91%
2 e 10	1,72%	1,92%	2 e 10	1,80%	2,13%
3 e 11	2,62%	2,16%	3 e 11	1,39%	1,64%
4 e 12	1,78%	2,11%	4 e 12	1,04%	1,88%
5 e 13	2,33%	2,26%	5 e 13	2,04%	2,18%
6 e 14	2,00%	2,35%	6 e 14	2,58%	2,33%
7 e 15	1,97%	1,84%	7 e 15	1,50%	2,13%
8 e 16	2,25%	1,94%	8 e 16	1,58%	1,91%

Para confirmar as condições ótimas escolhidas e em função do custo de processo, realizaram-se novas EFS, para as duas plantas, com valores de parâmetros intermediários. Fizeram-se quatro experimentos, em cada um variou-se um parâmetro, conforme Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros experimentais

Amostra	Temperatura (°C)	Diâmetro das Partículas (mm)	Vazão de CO ₂ (mL/min)	Pressão (bar)
17	50	0,09	2,0	90
18	60	0,325	2,0	90
19	60	0,09	1,2	90
20	60	0,09	2,0	105

As dimensões de leito para estas amostras de Hon-sho e Ho-sho estão apresentados na Tabela 4.7 e na Tabela 4.8 respectivamente.

Tabela 4.7 – Dados experimentais para o Hon-sho

Amostra	Massa de planta (g)	Altura do leito (mm)	Volume total (cm ³)	Volume planta (cm ³)	Porosidade do leito
Hon17	1,5049	37,86	3,5134	1,635	0,5344
Hon18	1,5013	37,86	3,5134	1,7826	0,5355
Hon19	1,5031	34,86	3,2350	1,6338	0,4949
Hon20	1,5035	38,86	3,6062	1,634	0,5468

Tabela 4.8 – Dados experimentais para o Ho-sho

Amostra	Massa de planta (g)	Altura do leito (mm)	Volume total (cm ³)	Volume planta (cm ³)	Porosidade do leito
Ho17	1,5090	43,86	4,070	1,5398	0,6216
Ho18	1,5047	41,36	3,8382	1,5354	0,5999
Ho19	1,5018	37,86	3,5134	1,5324	0,5638
Ho20	1,5072	38,86	3,6062	1,5379	0,5735

Após a realização das EFS e das análises cromatográficas dos extratos obtidos, utilizando a metodologia descrita no Capítulo 3, os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Rendimentos de Óleos Essenciais

Amostra	Dados Intermediários	Hon-sho % OE extraído	Ho-sho % OE extraído
17	T = 50°C	3,47%	2,65%
18	d _p = 0.325 mm	2,51%	1,98%
19	W = 1,2 ml min ⁻¹	3,60%	2,62%
20	P = 105 bar	3,39%	2,65%

Analisando os resultados de rendimentos obtidos nas EFS para parâmetros intermediários, e comparando-os com os resultados das Tabelas 4.2 a 4.5, observou-se que há pouca variação nos resultados obtidos para valores intermediários, com exceção do diâmetro das partículas, conforme resultados das amostras Hon18 e Ho18. Observou-se que os maiores rendimentos obtidos para o Hon-sho são devidos às variações na matéria-prima, que foi colhida em outras condições climáticas.

Considerando estes resultados, menores custos de processo, além de resultados obtidos em outros trabalhos de EFS, tal como o realizado por Reverchon (1996) para folhas de sálvia, as condições ótimas de extração escolhidas foram:

Temperatura = 50 °C

Diâmetro de Partícula = 0,09 mm

Vazão de CO₂ = 2,0 mL min⁻¹

Pressão = 90 bar

4.2 Curvas de Extração

Para a obtenção das curvas de extração, rendimentos de óleo essencial em função do tempo de extração, realizaram-se as EFS nas condições ótimas escolhidas, num tempo grande o suficiente para extrair todo o óleo existente nas plantas.

As extrações foram realizadas num tempo de 2 horas e os extratos obtidos foram retirados em diferentes tempos. Os dados experimentais utilizados estão apresentados na Tabela 4.10 a seguir. O tamanho das partículas de Ho-sho utilizadas para a obtenção da curva de extração foi 0,35 mm porque não havia quantidade suficiente de matéria-prima disponível.

Tabela 4.10 – Dados experimentais das extrações de 2 horas

PARÂMETROS	HON-SHO	HO-SHO
Temperatura de extração	50°C	50°C
Diâmetro médio das partículas	0,09 mm	0,35 mm
Vazão de CO ₂	2,0 mL min ⁻¹	2,0 mL min ⁻¹
Pressão da extração	90 bar	90 bar
Massa de planta	3,5246 g	2,9919 g
Altura do leito de extração	81 mm	81 mm
Volume de planta no leito de extração	3,798 cm ³	3,084 cm ³
Massa Específica da planta	0,928 g cm ⁻³	0,970 g cm ⁻³
Porosidade do leito	0,495	0,589

Da mesma forma que nos experimentos anteriores, realizaram-se as análises cromatográficas dos extratos obtidos e calcularam-se os rendimentos de óleo essencial em função da massa de planta. A partir destes resultados, fez-se a curva de extração de cada planta: Figura 4.1 para o Hon-sho e Figura 4.2 para o Ho-sho.

Os rendimentos encontrados no tempo final foram considerados como rendimento máximo de óleo essencial de cada planta e a partir deste dado obtiveram-se as concentrações iniciais (\bar{c}_o) de óleo essencial nas plantas.

A concentração inicial de óleo no sólido foi calculada através da massa de óleo essencial extraído dividida pela massa de planta no início da extração. Os valores de concentração inicial encontrados foram para o Hon-sho foi $\bar{c}_o = 0,034 \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{planta}}$ e para o Ho-sho foi $\bar{c}_o = 0,024 \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{planta}}$.

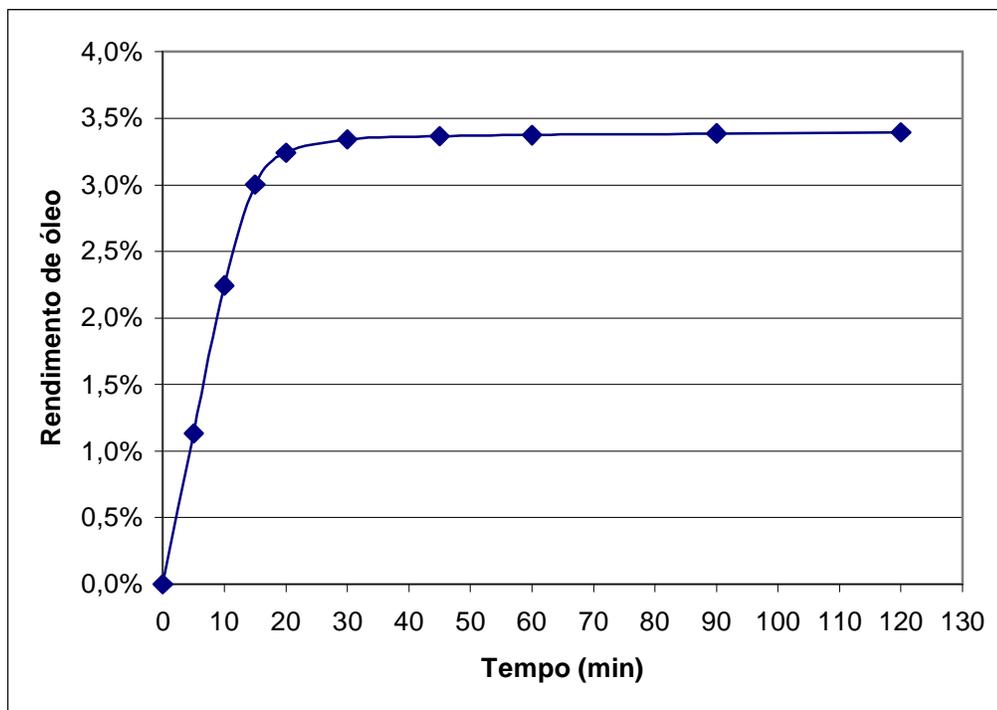


Figura 4.1 – Curva de extração do Hon-sho

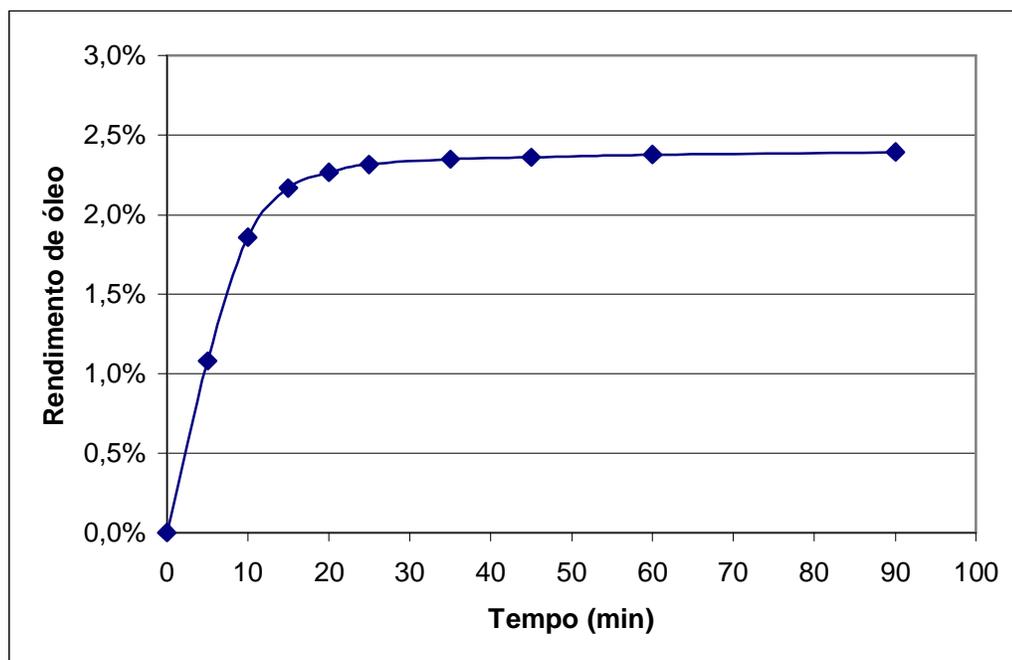


Figura 4.2 – Curva de extração do Ho-sho

CAPÍTULO 5

MODELAGEM

Neste capítulo são apresentados os modelos matemáticos utilizados para descrever o comportamento da extração de óleos essenciais com CO₂ supercrítico. Estudaram-se três modelos matemáticos que descrevem o comportamento de extrações com fluidos supercríticos. Estes modelos foram propostos por Sovová (1994), Marrone et al. (1998) e por Reverchon (1996). Após a análise destes modelos implementou-se com sucesso o modelo proposto por Reverchon (1996).

5.1 Considerações dos Modelos

Os modelos estudados descrevem o processo de extração de óleos essenciais utilizando CO₂ supercrítico. Nos três casos a extração é efetuada pela passagem de CO₂ supercrítico através do leito fixo formado pelo sólido finamente moído em um extrator cilíndrico.

Do ponto de vista matemático, todos os modelos analisados são baseados na integração da equação de balanço material diferencial. As seguintes considerações foram feitas, pelos autores, nestes modelos:

- O solvente é puro na entrada do extrator, a temperatura e a pressão são consideradas constantes, ou seja, a queda de pressão e gradientes de temperatura dentro do extrator são considerados desprezíveis;
- O leito sólido é considerado homogêneo tanto em relação ao tamanho das partículas quanto à distribuição inicial do soluto e a porosidade não muda com a

redução de massa do sólido durante a extração, ou seja, o sólido não muda de volume;

- A vazão do solvente é uniformemente distribuída em todo extrator e a concentração do soluto no solvente depende do tempo e da posição. Esta concentração é definida em termos de massa de soluto por unidade de massa de solvente.

5.2 Descrição dos Modelos

Inicialmente foram estudados os modelos de Sovová (1994) e de Marrone et al. (1998). A característica principal destes modelos é o fato de subdividir o óleo a ser extraído em duas partes: uma parte é constituída por óleo facilmente extraído por encontrar-se já exposto devido ao rompimento das paredes do sólido pela moagem; outra parte é constituída por óleo de difícil extração por se encontrar no interior de células não rompidas. Esta divisão faz com que existam dois tipos de fenômenos de transporte de massa. O óleo exposto na superfície do sólido necessita vencer apenas uma resistência devida à fase fluida para sua transferência para a mesma fase, enquanto que o óleo preso no interior da parede sólida, precisa vencer a resistência oferecida por ambas as fases, sólida e fluida, para que a transferência ocorra. Os modelos acima citados consideram a ocorrência dos dois fenômenos de maneira distinta.

No modelo de Sovová (1994) estes dois fenômenos são considerados através de três equações empíricas: uma para o tempo inicial, quando ocorre a transferência apenas do óleo exposto, a segunda equação se aplica para o tempo intermediário, quando tanto o óleo exposto como uma porção contida nas células se transferem e, finalmente, uma terceira equação que cobre o período final em que apenas óleo do interior das células se transfere.

No modelo de Marrone et al. (1998) ambas as transferências são consideradas simultaneamente, utilizando as equações de transferência de massa com os coeficientes distintos de transferência de massa, sem a necessidade de uso de equações empíricas. Cabe salientar que estes autores estudaram a extração com fluido supercrítico de óleo de amêndoas.

Este último modelo foi implementado para os dados experimentais do presente trabalho sem sucesso.

Finalmente, passou-se a estudar o modelo de Reverchon (1996). A motivação para isso está no fato deste autor ter desenvolvido o trabalho extraíndo óleo de sálvia, encontrado nas folhas desta planta. Neste artigo o próprio autor afirma: “a fração de óleo livre disponível na

superfície das partículas não é significativa no caso de extração de óleos de folhas”. Baseado nesta consideração, a transferência de massa do óleo facilmente disponível na superfície do sólido foi considerada desprezível. Além disto, como a resistência à transferência de massa oferecida pela fase sólida é muito maior do que a da fase fluida, considerou-se que o fenômeno é controlado apenas pela transferência na fase sólida.

5.3 Modelo Proposto por Reverchon

Dos modelos estudados este foi o que melhor representou a extração de óleo essencial das folhas de Hon-sho e Ho-sho. Faz-se a seguir uma rápida descrição do trabalho de Reverchon (1996).

Neste trabalho foi realizada a EFS do óleo essencial de sálvia. O autor salienta a importância da precisão dos dados experimentais e cita como uma das causas do erro a coextração de ceras e outros compostos que são indesejáveis. Os experimentos foram realizados nas condições ótimas de extração, pressão de 90 bar e temperatura de 50°C, escolhidas num trabalho prévio de Reverchon (1995). O rendimento de óleo com o tempo de extração foi estudado para diferentes tamanhos de partículas e vazões de CO₂.

Segundo este autor, somente uma pequena fração de óleo essencial pode estar próxima da superfície da partícula devido à quebra das células durante a moagem. A fração de óleo livremente disponível na superfície da partícula não é significativa no caso de EFS de folhas. Conseqüentemente, a EFS de óleo essencial de folhas deve ser principalmente controlada pela resistência à transferência de massa interna.

A equação do balanço de massa para o óleo essencial foi escrita para um elemento do leito de altura dh , com a hipótese de que a dispersão radial pode ser desprezada e que a massa específica e a vazão do solvente são constantes ao longo do leito.

$$uV \frac{\partial c}{\partial h} + \varepsilon V \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -A_p K (\bar{c} - \bar{c}^*) \quad (4.2)$$

As condições iniciais são: $t = 0, c = 0$ e $\bar{c} = \bar{c}_0$;

E a condição de contorno é: $h = 0, c(0, t) = 0$

Onde: ε é a porosidade do leito, V é o volume do extrator (m^3), c é a concentração do óleo na fase fluida (kg m^{-3}), \bar{c} é a concentração do óleo na fase sólida (kg m^{-3}), u é a velocidade superficial do solvente (m s^{-1}), A_p é a superfície total das partículas (m^2), \bar{c}^* é a concentração de óleo no sólido na interface sólido-fluido que de acordo com o modelo de resistência interna é suposto estar em equilíbrio com a fase fluida (kg m^{-3}), h é a coordenada espacial ao longo do leito, t é o tempo de extração (s), \bar{c}_0 é a concentração inicial do óleo na fase sólida (kg m^{-3}), K é o coeficiente de transferência de massa interno (m s^{-1}).

Para resolver o balanço de massa, a relação de equilíbrio entre as fases sólida e líquida \bar{c}^* deve ser conhecida. O autor usou uma relação linear para o processo de EFS, devido à falta de dados experimentais de equilíbrio de fases:

$$c = k_p \cdot \bar{c}^* \quad (4.3)$$

Onde k_p é o coeficiente de partição volumétrica do extrato entre a fase sólida e a fluida no equilíbrio.

Considerando $t_i = (1 - \varepsilon) V / A_p K$, onde t_i é o tempo de difusão interna, a Equação 4.2 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (\bar{c} - \bar{c}^*) \quad (4.4)$$

A seguinte equivalência entre o tempo de difusão e o coeficiente de difusão interna D_i , para partículas de diferentes geometrias foi utilizada:

$$t_i = \mu \frac{l^2}{D_i} \quad (4.5)$$

onde μ é um coeficiente dependente da geometria da partícula. No caso de partícula esféricas μ é igual 3/5. Para cilindros e placas, μ é igual a 1/2 e 1/3, respectivamente. A dimensão característica $l = V_p / A_p$ (volume da partícula / superfície da partícula), l é igual à $r/3$ para partículas esféricas onde r é o raio médio das partículas.

Discretizando as Equações 4.1 e 4.4, têm-se um sistema de 2n equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{W}{\rho} (c_n - c_{n-1}) + \varepsilon \frac{V}{n} \frac{dc_n}{dt} + \left[(1 - \varepsilon) \frac{V}{n} \right] \frac{d\bar{c}_n}{dt} = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{d\bar{c}_n}{dt} = -\frac{1}{t_i} (\bar{c}_n - \bar{c}_n^*) \quad (4.7)$$

As equações acima com as condições iniciais: $t=0$, $\bar{c}_n = \bar{c}_{0n}$ e $c_n=0$ foram resolvidas numericamente usando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem, onde W é a vazão de solvente (kg s^{-1}), ρ é a massa específica do solvente (kg m^{-3}), \bar{c}_n é a concentração de óleo na fase sólida no enésimo estágio (kg m^{-3}), c_n é a concentração de óleo na fase fluida no enésimo estágio (kg m^{-3}), n é o número de estágios de subdivisão do leito.

O valor do coeficiente de partição do óleo entre as fases sólida e fluida, k_p , e o coeficiente de difusão D_i foram considerados parâmetros ajustáveis do sistema.

Para a EFS do óleo de sálvia nas condições ótimas de extração os autores encontraram $D_i = 6,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $k_p = 0,2$ como os valores dos parâmetros.

O autor considerou que a hipótese de que a difusão interna é o passo limitante do mecanismo de transferência de massa, a qual foi verificada e comprovada pela extração com fluido supercrítico do óleo de sálvia.

5.4 Resultados e Discussão

O modelo matemático proposto por Reverchon (1996) foi implementado em uma rotina no Matlab, utilizando o Método de Runge Kutta de 4ª ordem para resolver o sistema de equações diferenciais.

Nos Anexos V e VI estão apresentados os programas computacionais utilizados no trabalho.

5.4.1 Resultados para o Hon-sho

No ajuste de parâmetros realizado para os dados experimentais obtidos na EFS de Hon-sho, encontrou-se um coeficiente de partição, $k_p = 0,39$ e um coeficiente de difusão $D_i = 4,69 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

O perfil de concentrações obtido pela simulação é integrado numericamente, obtendo-se o rendimento de óleo extraído, definido como a razão entre a massa de óleo extraído e a massa total de óleo presente na amostra. A massa total de óleo presente na amostra foi determinada considerando a massa de óleo extraído para um tempo de extração infinitamente grande, que é igual a $\bar{c}_0 = 0,034 \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{planta}}$, conforme citado no Capítulo 4. A Figura 5.1 mostra o perfil de concentrações obtido na EFS de Hon-sho.

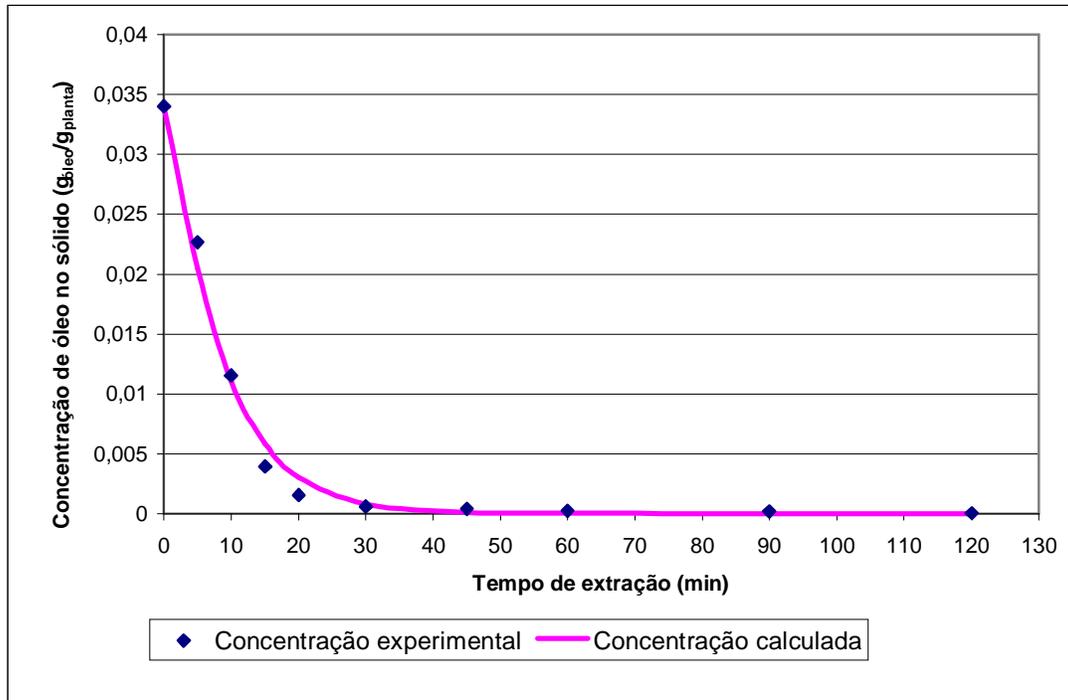


Figura 5.1 – Perfil de concentrações de óleo essencial no sólido para o Hon-sho

Na Tabela 5.1 a seguir são apresentados os valores dos dados experimentais os obtidos na simulação, para o rendimento em kg de óleo extraído / kg de planta. A mesma comparação é apresentada na Figura 5.2

Tabela 5.1 – Dados experimentais e calculados pelo programa – Hon-sho

Tempo (min)	Rendimento experimental (%)	Rendimento calculado (%)
0	0	0
5	1,135	1,349
10	2,245	2,298
15	3,003	2,817
20	3,244	3,095
30	3,341	3,318
45	3,361	3,388
60	3,373	3,397
90	3,387	3,399
120	3,395	3,399

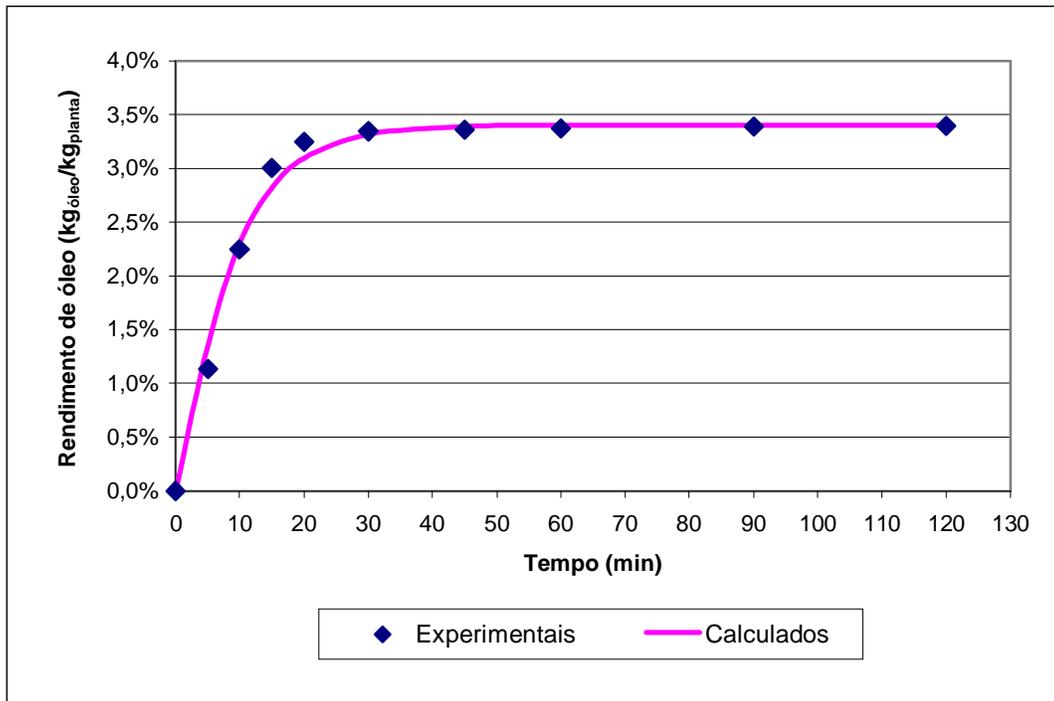


Figura 5.2 – Curva de extração para o Hon-sho

5.4.2 Resultados para o Ho-sho

No ajuste de parâmetros realizado para os dados experimentais do Ho-sho, encontrou-se um coeficiente de partição, $k_p = 0,5$ e um coeficiente de difusão $D_i = 5,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Da mesma forma que para o Hon-sho, o perfil de concentrações de óleo essencial de Ho-sho esta apresentado na Figura 5.3 a seguir. A massa total de óleo presente na amostra foi determinada experimentalmente, ou seja, a massa de óleo extraído para um tempo de extração infinitamente grande, que é igual a $\bar{c}_0 = 0,034 \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{planta}}$, conforme citado no Capítulo 4.

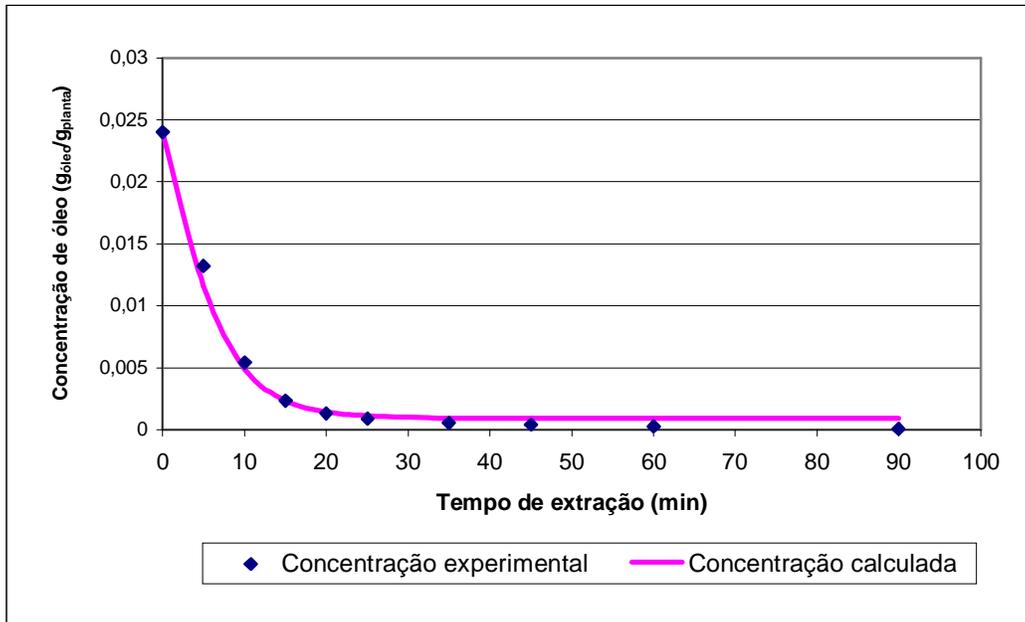


Figura 5.3 – Perfil de concentrações de óleo essencial no sólido para o Ho-sho

Os valores calculados pela simulação e os valores experimentais são apresentados na Tabela 5.2 e na Figura 5.4.

Tabela 5.2 – Dados experimentais e calculados pelo programa – Ho-sho

Tempo (min)	Rendimento experimental (%)	Rendimento calculado (%)
0	0	0
5	1,08	1,24
10	1,86	1,91
15	2,17	2,17
20	2,27	2,26
25	2,31	2,29
35	2,35	2,31
45	2,36	2,31
60	2,38	2,31
90	2,39	2,31

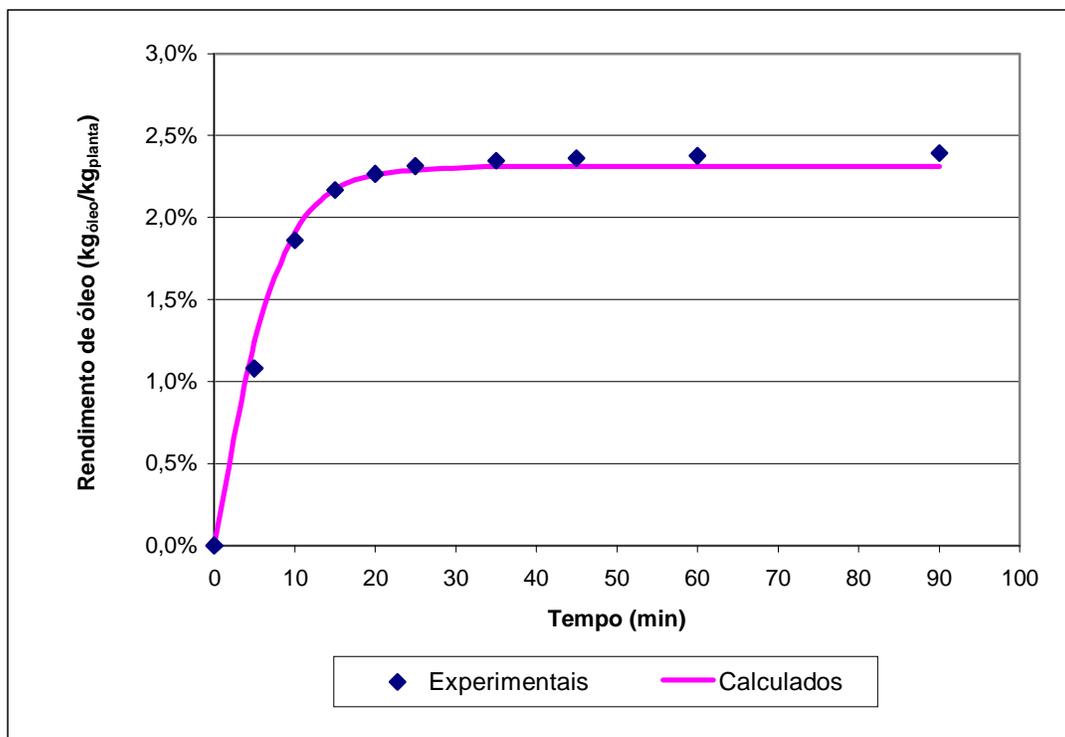


Figura 5.4 – Curva de Extração para o Ho-sho

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira parte, foram definidos os parâmetros ótimos de processo para a EFS dos óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho, em relação aos rendimentos destes óleos essenciais.

Nesta etapa, realizaram-se diversos experimentos de EFS de óleos essenciais das folhas de Hon-sho e Ho-sho, variando os seguintes parâmetros: temperatura, pressão, diâmetro das partículas e vazão de CO₂. As melhores condições encontradas foram:

Tabela 6.1 – Parâmetros de extração – Valores selecionados

Temperatura	50°C
Pressão	90 bar
Diâmetro de Partícula	0,1 mm
Vazão de CO ₂	2,0 mL min ⁻¹

As condições de temperatura e pressão coincidem com as condições obtidas por Reverchon (1996) que realizou EFS de óleo essencial de folhas de sálvia.

Na segunda etapa do trabalho, determinou-se experimentalmente a curva de extração, rendimento de óleo essencial em função do tempo de extração, nas melhores condições de

EFS, escolhidas na etapa anterior e, a partir destes dados, obtiveram-se os parâmetros do modelo matemático estudado.

Observou-se que o óleo essencial contido no sólido é praticamente esgotado nos primeiros 20 minutos de extração, conforme pode ser comprovado pelos dados experimentais e pelas curvas de extração apresentadas no Capítulo 4.

Além disso, observou-se também que os rendimentos máximos de óleo essencial obtidos nas extrações com fluido supercrítico apresentam valores próximos aos rendimentos obtidos através do processo de hidrodestilação, quando se trabalha com os menores diâmetros de partículas, conforme pode-se observar na Tabela 6.2. Porém, a vantagem da extração com fluido supercrítico está na composição do extrato. Os óleos essenciais, obtidos por hidrodestilação, apresentam uma maior concentração de compostos não oxigenados que os obtidos por EFS, conforme pode ser observado nos Anexos I, III e IV. Além disso, o emprego da EFS reduz significativamente a degradação térmica do óleo essencial obtido, pois utiliza temperaturas de extração menores.

Tabela 6.2 – Comparação dos rendimentos de EFS e Hidrodestilação (massa de óleo essencial / massa de planta)

	Hon-sho	Ho-sho
EFS	3,395%	2,393%
Hidrodestilação	3,526%	3,187%

Na modelagem matemática do processo de EFS de Hon-sho e Ho-sho, o modelo implementado (Reverchon, 1996) foi capaz de reproduzir as curvas de extração com boa concordância com os dados experimentais obtidos nas EFS realizadas para folhas de Hon-sho e Ho-sho, conforme se observa nas figuras apresentadas no Capítulo 5.

O Anexo VII apresenta os artigos publicados a partir do desta dissertação no 6th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications e no Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos, EBFS'2001.

Como sugestões para trabalhos futuros, indica-se o estudo de outros modelos matemáticos publicados na literatura para a representação das curvas de extração de óleos essenciais obtidos a partir de folhas.

Em função dos resultados obtidos com o emprego do modelo de Reverchon (1996), nos futuros trabalhos, o mesmo pode ser utilizado na representação dos fenômenos de transferência de massa associados ao processo de EFS de outros óleos essenciais obtidos de folhas, seguindo o trabalho realizado por Filippis et al. (2001a) para o caso do alecrim e do capim limão.

Sugere-se também a utilização de outras técnicas de planejamento de experimentos, que possam fornecer resultados adequados na definição dos parâmetros do processo de EFS.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

- AKENG´A, T.A.R., CABRA, S.C., *The analysis of the essential oil of **Cinnamomum Camphora** Sieb growing in Kenya*, Int. J. BioChemiPhisics. 3, pp. 37-39.1994
- CASSEL, E., *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Contendo Hidrocarbonetos e Dióxido de Carbono*, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 1998.
- COELHO. L.A.F., OLIVEIRA, J.V.de, d'ÁVILA, S.G., *The Effects of Temperature and Solvent Density on the Characteristics of the Extracts from SCFE of Rosemary Oil*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 13, No. 02, pp.51-62, 1995
- CORRÊA Jr, C., MING, L.C., SCHEFFER, M.C., *Cultivo de plantas medicinais condimentares e aromáticas*, 2a. Ed., Jaboticabal, FUNEP, 1994.
- DUNG, N. X. , KHIEN, P. V., CHIEN, H. T., LECLERCQ, P.A., *The essential oil of **Cinnamomum camphora** (L.) Sieb. Var. linaloolifera from Vietnam*, Journal Essential Oil, Res. 5, pp. 451-453.1993.
- FILIPPIS, F.M., ATTI-SANTOS, A.C., WADA, K., ATTI-SERAFINI, L., VARGAS, R.M.F., CASSEL, E., *Extraction of Camphor Tree, Rosemary and Lemongrass Essential by CO₂ Supercritical: Experiments and Modeling*, Proceedings 6th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, pp. 169-173, E. Reverchon, Italy, 2001a.
- FILIPPIS, F.M., ATTI-SANTOS, A.C., WADA, K., ATTI-SERAFINI, L., VARGAS, R.M.F., CASSEL, E., *Extraction Experiments and Modeling of Camphor Tree and Rosemary Essential Oil by CO₂ Supercritical*, IV Encontro Brasileiro Sobre Fluidos Supercríticos, Salvador, 2001b.

- FLORA BRASILEIRA, *Enciclopédia de Plantas do Brasil*, Três Livros e Fascículos Ltda., 1984.
- FRIZZO, C. D., SANTOS, A.C., PAROUL, N., SERAFINI, L.A., DELLACASSA, E., LORENZO, D., MOYNA, P., *Essential Oils of Camphor Tree (Cinnamomum camphora Ness & Eberm) Cultivated in Southern Brazil*, Brazilian Archives of Biology and Technology, 1999.
- FRIZZO, C. D., *Baccharis uncinella DC y Baccharis dracunculifolia DC, Um Modelo para el Estudio de Técnicas de Extracción y Análisis de Mezclas de Componentes Volátiles*, Tesis de Doctorado, Universidad Mayor de la Republica, Montevideo, 2001.
- GOTO, M., ROY, B.C., KODAMA, A., HIROSE, T., *Modeling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solute-Solid Interaction*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.31, No. 2, pp.171-177, 19. Et al 1993
- GUENTHER, E., *The Essential Oil*, Vol. 1, 2, 3, 4, Florida, Krieger Publishing Company, 507p., 1976.
- HATTORI, R., *Camphor tree and Ho wood essential oils*. Koryo 134, 83-90, 1981.
- HUERGO, H. H. and Retamar, J. A., *Essential oil of Cinnamomum camphora*. Riv. Essenze, Profumi, Pianta Off., Aromat. Sundets., Cosmet., Aerosols. 60, 637-639, 1978.
- LAGO, R., www.ctaa.embrapa.br/ped/proj_and.htm, 1999.
- LAVABRE, M., *Aromaterapia: A cura pelos óleos essenciais*, Record, Rio de Janeiro, 1992.
- LIN, Z. and HUA, Y., *Chemical constituents of 14 essential oils from Lauraceae growing in Yibin area, Schuan Province*. Linchau Huaxue Yu Gongye. 7, 46-64, 1987.
- MacLAFFERTY F.W., STENHAGEN E. and, ABRAHAMSSON S., *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- MARRONE, C., POLETTO, M., REVERCHON, E., STASSI, A., *Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modeling*, Chemical Engineering Science, Vol. 53, No.21, pp. 3711-3718, 1998.
- MAUL, A. A., *Fluidos Supercríticos – Situação Atual e Futuro da Extração Supercrítica*, Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, Ano II, No. 11. Pp.42-46, 1999.
- MECHKOVSKI, A., AKERLE, C.O., *Quality Control methods for medicinal plant materials*, WHO/PHARM/92.559. World Health Organization: Switzerland, 1992.

- MILLER, R. A.; MILLER, I. *A utilização ritual e a magia dos perfumes*, Rio de Janeiro, Record, 1991.
- MOELLENBECK, S., KOENING, T., SCHREIRER, P., SCHWAB, W., RAJAONARIVONY, J. and RANARIVELO, L., *Chemical composition and analyses of enantiomers of essential oils from Madagascar*, Flav.Fragr.J. 12, 63-69,1997.
- MUKHOPADHYAY, M., *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press, USA, 2000.
- PASQUON, I., e , ZANDERIGHI, L., *La Chimica Verdi*, Ulrico Hoepli Editore, Milano, 1987.
- REVERCHON, E., Donsi, G., Ósseo, L.S., *Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices*, Ind. Eng. Chem. Res., 32, pp.2721-2726, 1993.
- REVERCHON, E., Della Porta, G., Taddeo, R., *Extraction of Sage Oil by Supercritical CO₂: Influence of Some Process Parameters*, Journal Supercritical Fluids, 8, 302, 1995.
- REVERCHON, E., *Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil*, AIChE Journal, Vol. 42, No. 6, pp.1765-1771, 1996.
- REVERCHON, E., POLETO M., *Comparison of Models for Supercritical Fluid Extraction of Seed and Essential Oils in Relation to the Mass-Transfer Rate*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, pp. 3680-3686, 1996.
- REVERCHON, E., *Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products*, Journal of Supercritical Fluids, 10, pp.1-37, 1997.
- REVERCHON, E, MARRONE, C, *Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils*, Journal of Supercritical Fluids, 19, pp. 161-175,2001.
- RIBEIRO, J.L., *Projetos de Experimentos na Otimização de Produtos e Processos. Notas de aula*, PPGEP/UFRGS, 1998, Porto Alegre.
- SERAFINI, L. A., BARROS, N.M., AZEVEDO, J.L., *Biotecnologia na agricultura e na agroindústria*, Livraria e editora Agropecuária, 2001, Guaíba, RS.
- SIMÕES, C.M.O., SCHENKEL, E.P., GOSMANN, G., MELLO, J.C.P., MENTZ, L.A., PETROVICK, P.R., *Farmacognosia: da planta ao medicamento*, Ed. Universidade UFRGS e Ed. da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 1999.
- SOVOVÁ, H., *Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. modeling of extraction curves*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, No.3, pp. 409-420, 1994.

SOVOVÁ, H., KUCERA, J., JEZ, J., R, *Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of Grape oil*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 3, pp. 415 – 420, 1994.

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

www.dreamlink.co.uk/oils

ANEXO I

Cromatogramas GC/MS de EFS de Hon-sho e Ho-sho

A seguir estão apresentados os cromatogramas obtidos nas análises realizadas no cromatógrafo a gás acoplado ao um detector seletivo de massas, HP GC 6890 / MSD 5973, com a relação dos componentes detectados para os extratos obtidos por EFS de cada planta. A Figura I.1 e a Tabela I.1 apresentam os dados para uma amostra obtida por EFS de Hon-sho e a Figura I.2 e a Tabela I.2 apresentam os dados para uma amostra obtida por EFS de Ho-sho, acrescidas de padrão interno (3-octanol).

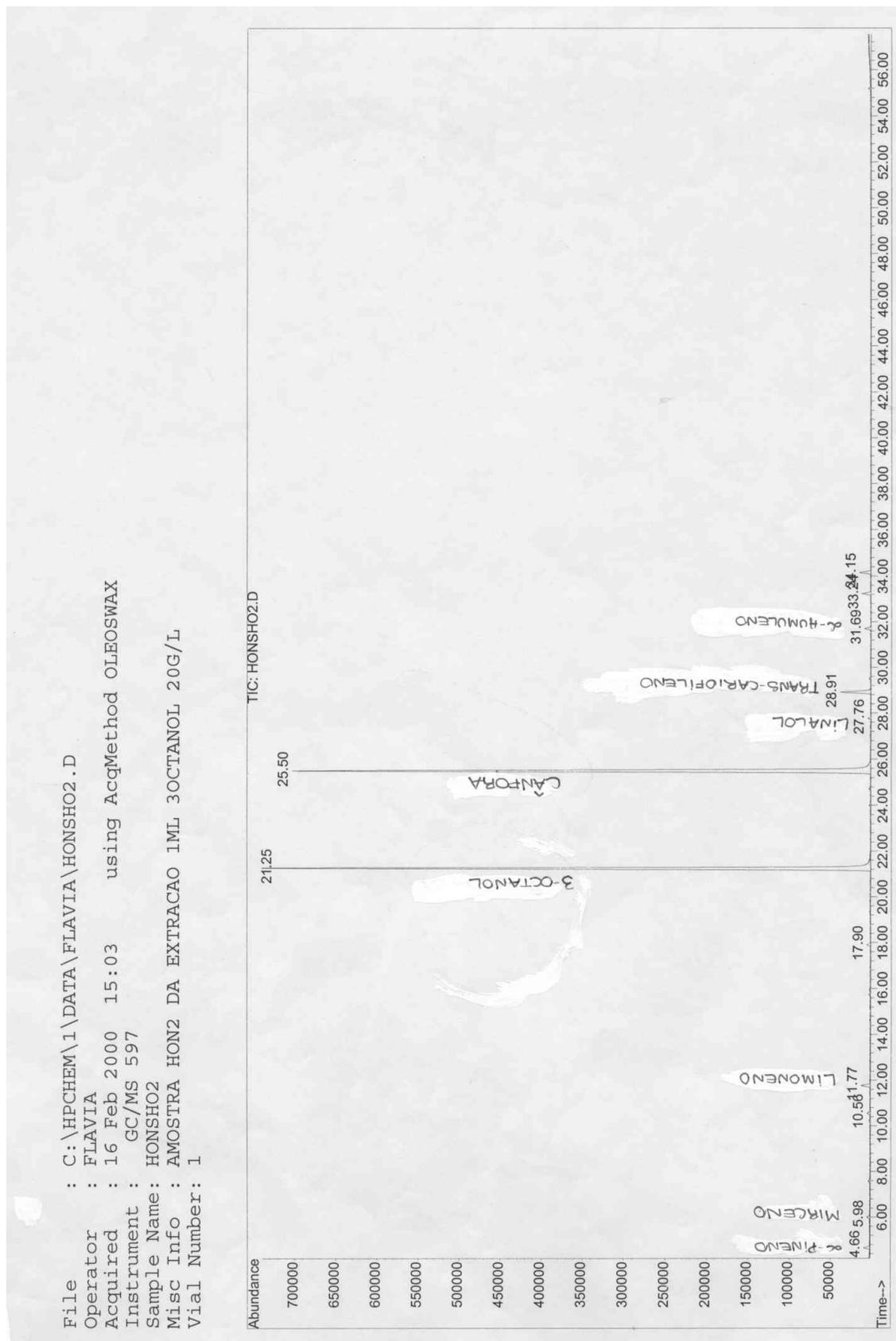


Figura I.1 – Cromatograma GC/MS para o Hon-sho

Tabela I.1 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Hon-sho

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	COMPOSTO*
1	4,66	α -pineno
2	5,98	Mirceno
3	10,56	-
4	11,77	1-limoneno
5	17,90	-
6	21,25	3-octanol
7	25,50	Cânfora
8	27,76	Linalol
9	28,91	Trans-cariofileno
10	31,69	α -humuleno
11	33,24	-
12	34,15	-

Os componentes que não estão identificados apresentaram apenas alguns traços na análise, ou seja uma quantidade muito pequena.

* Compostos tentativamente identificados por comparação com a biblioteca do equipamento.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\FLAVIA\HOSHO2.D
Operator : FLAVIA
Acquired : 16 Feb 2000 13:20 using AcqMethod OLEOSWAX
Instrument : GC/MS 597
Sample Name : HOSHO2
Misc Info : AMOSTRA HO2 DA EXTRACAO 1ML 3OCTANOL 20G/L
Vial Number: 1

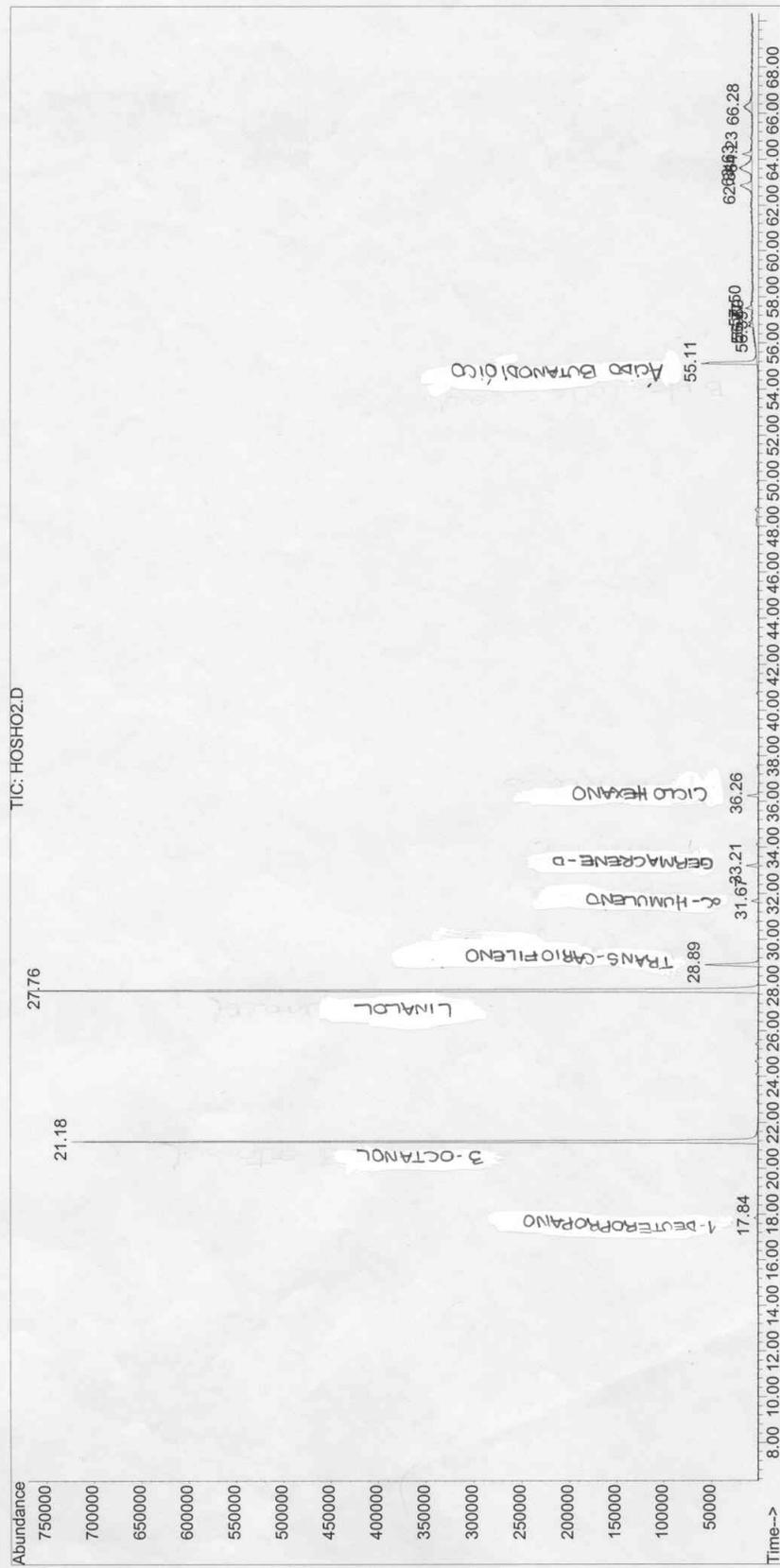


Figura I.2 – Cromatograma GC/MS para o Ho-sho

Tabela I.2 – Componentes de uma amostra obtida por EFS de Ho-sho

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	COMPOSTO*
1	17,84	1-deuteropropano
2	21,18	3-octanol
3	27,76	Linalol
4	28,89	Trans-cariofileno
5	31,67	α -humuleno
6	33,21	Germacrene d
7	36,26	Ciclohexano
8	55,11	Acido butanodioico
9	56,38	3-piperidinol
10	56,76	Acido 2-Furanocarboxilico
11	53,89	-
12	57,50	Tiofeno
13	62,84	Hexadecyl-phenol
14	63,63	1H-Indole-3-etanol
15	64,23	Benzenoetanol
16	66,28	Piridina

* Compostos tentativamente identificados por comparação com a biblioteca do equipamento.

ANEXO II

Cromatogramas GC/FID das EFS de Hon-sho e Ho-sho

A seguir estão apresentados os cromatogramas obtidos nas análises realizadas no cromatógrafo a gás, HP GC 6890, com as áreas calculadas para os principais componentes e o somatório de todas as áreas. A Figura II.1 e a Tabela II.1 apresentam os dados para uma amostra obtida por EFS de Hon-sho e, a Figura II.2 e a Tabela II.2 apresentam os dados para uma amostra obtida por EFS de Ho-sho.

Print of window 38: Current Chromatogram(s)
=====
Injection Date : 2/16/2000 8:37:10 AM
Sample Name : honsho01
Acq. Operator : Flavia
Vial : 1
Inj : 1
Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\HOSHOWAX.M
Last changed : 2/16/2000 8:57:45 AM by Flavia
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\HOSHOWAX.M
Last changed : 2/14/2000 4:45:52 PM by Flavia
Current Chromatogram(s)
FID1A, (FLAVIA\HON01000.D)

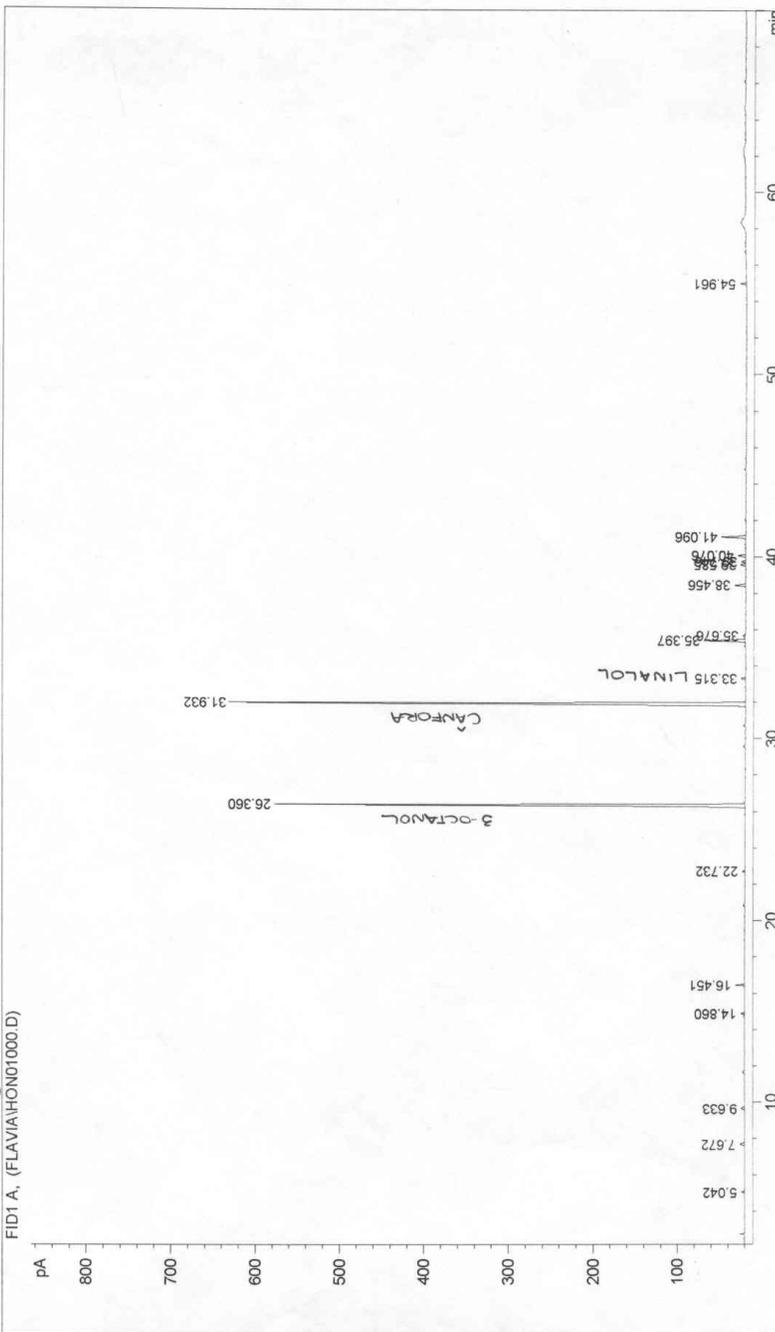


Figura II.1 – Cromatograma GC/FID para o Hon-sho

Tabela II.1 – Áreas dos principais componentes de uma amostra de EFS de Hon-sho

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	ÁREA	COMPONENTE
10	26,360	2836,453	3-octanol
13	31,932	3528,517	Cânfora
14	33,315	28,746	Linalol
Total		7475,982	

Print of window 38: Current Chromatogram(s)
=====

Injection Date	: 2/7/2000 3:33:40 PM
Sample Name	: hoshos5
Acq. Operator	: Flavia
Vial	: 1
Inj	: 1
Inj Volume	: Manually

Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\HOSHOWAX.M
Last changed : 2/7/2000 4:41:25 PM by Flavia
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\HOSHOWAX.M
Last changed : 2/14/2000 4:45:52 PM by Flavia

Current Chromatogram(s)
FID1 A, (FLAVIA\H050000.D)

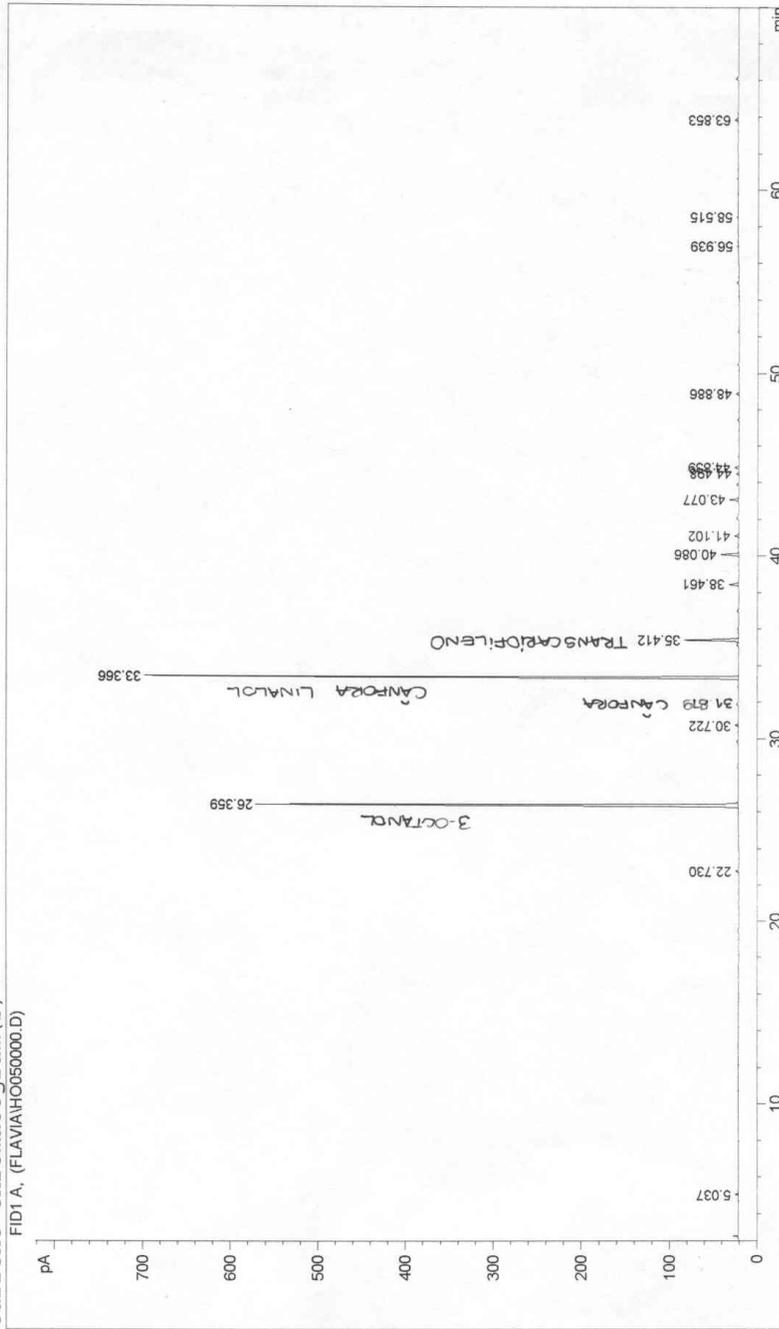


Figura II.2 – Cromatograma GC/FID para o Ho-sho

Tabela II.2 – Áreas dos principais componentes de uma amostra de EFS de Ho-sho

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	ÁREA	COMPONENTE
3	26,359	2822,979	3-octanol
7	31,879	14,566	Cânfora
8	33,366	3311,965	Linalol
Total		7060,698	

ANEXO III

Cromatograma GC/MS – Hidrodestilação Hon-sho

A seguir está apresentado o cromatograma obtido na análise realizada no cromatógrafo a gás acoplado ao um detector seletivo de massas, HP GC 6890 / MSD 5973, com a relação dos componentes detectados para o extrato obtido por hidrodestilação do Hon-sho, conforme a Figura III.1 e a Tabela III.1.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\HONSHO\IB05HIS.D
 Operator : Natalia
 Acquired : 26 Apr 2000 15:54 using AcqMethod OLEOSWAX
 Instrument : GC/MS 597
 Sample Name: Hon-sho, 05 hidrodestilacao,planta seca
 Misc Info : 29/03/00
 Vial Number: 1

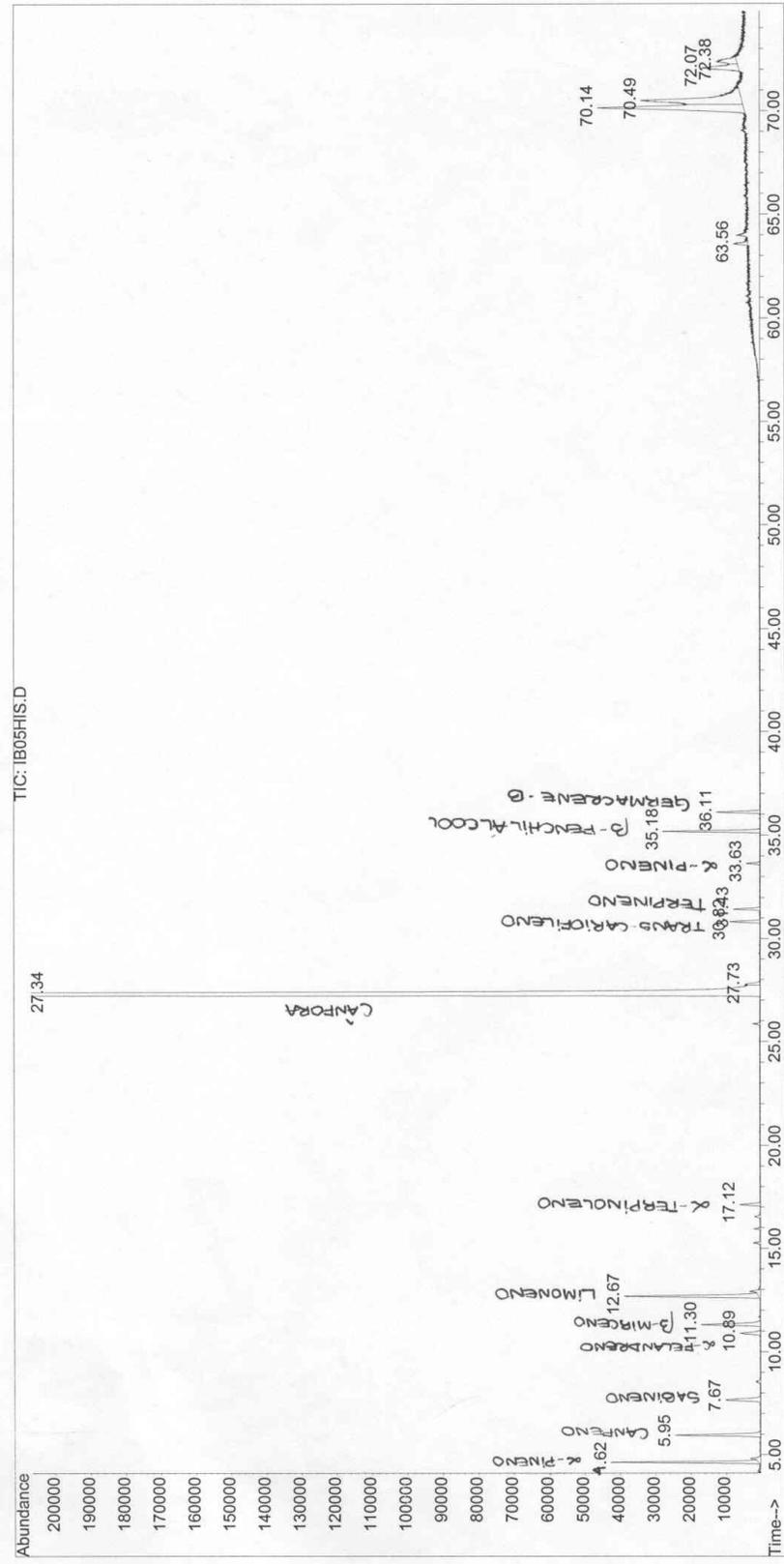


Figura III.1 – Cromatograma GC/MS para hidrodestilação de Hon-sho

Tabela III.1 – Componentes de uma amostra obtida por hidrodestilação de Hon-sho

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	COMPOSTO*
1	4,62	α -pineno
2	5,95	Canfeno
3	7,67	Sabineno
4	10,89	α -felandreno
5	11,31	β -Myrceno
6	12,67	Limoneno
7	17,12	α -terpinoleno
8	27,34	Cânfora
9	27,73	-
10	30,82	Trans-cariofileno
11	31,43	Terpineno
12	33,63	α -pineno
13	35,18	β -fenchil alcool
14	36,11	Germacrene B
15	63,56	Propeno
16	70,14	Ciclopentadecanone
17	70,49	Ácido 9-octadecenóico
18	72,07	1-Heptadecine
19	72,38	1,2 – Epoxi-1-vinilciclododeceno

* Compostos tentativamente identificados por comparação com a biblioteca de equipamento.

ANEXO IV

Cromatograma GC/MS – Hidrodestilação Ho-sho

A seguir está apresentado o cromatograma obtido na análise realizada no cromatógrafo a gás acoplado ao um detector seletivo de massas, HP GC 6890 / MSD 5973, com a relação dos componentes detectados para o extrato obtido por hidrodestilação do Ho-sho, conforme a Figura IV.1 e a Tabela IV.1.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\HOSHO\HO1.D
 Operator : Natalia
 Acquired : 23 Sep 1999 13:50 using AcqMethod OLEOSWAX
 Instrument : GC/MS 597
 Sample Name : Ho sho, hidrostilacao, diluicao 1:10,
 Misc Info : Analise mensal, N1, 19/10/98
 Vial Number: 1

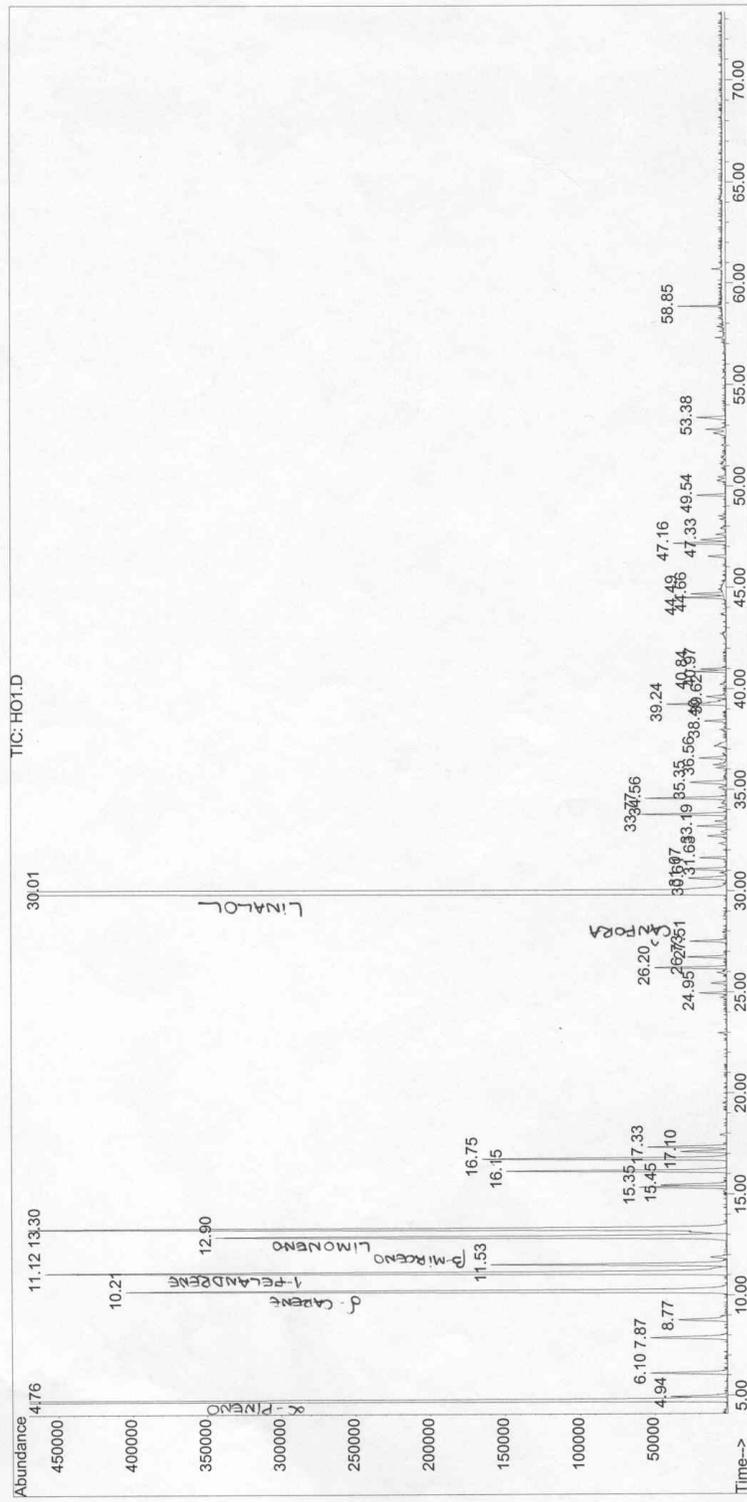


Figura IV.1 – Cromatograma GC/MS para hidrostilacao de Ho-sho

Tabela IV.1 – Componentes de uma amostra obtida por hidrodestilação de Hon-sho

PICO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	COMPOSTO*
1	4,76	α -Pineno
2	4,94	Tujeno
3	6,10	Canfeno
4	7,87	2- β -Pineno
5	8,77	Sabineno
6	10,21	δ -Carene
7	11,12	1-Felandrene
8	11,53	β -Mirceno
9	12,90	Limoneno
10	13,30	Biciclohexano
11	15,34	Cis-ocimeno
12	15,45	γ -terpineno
13	16,15	Trans- β -ocimeno
14	16,75	Benzeno
15	17,10	α -Terpinoleno
16	17,33	Terpinoleno
17	24,95	Óxido de linalol
18	26,20	Epoxilinalol
19	26,73	α -Copaeno
20	27,51	Cânfora
21	30,01	Linalol
22	30,62	-
23	31,07	β -Cariofileno
24	31,63	1-4-Terpineol
25	33,19	Isomentol
26	33,77	α -Humuleno
27	34,56	-

28	35,36	-
29	36,56	-
30	38,40	-
31	39,24	-
32	39,62	-
33	40,85	-
34	40,97	-
35	44,49	-
36	44,66	-
37	47,16	-
38	47,33	Benzeno
39	49,54	-
40	53,38	-
41	58,85	-

* Compostos tentativamente identificados por comparação com a biblioteca de equipamento.

ANEXO V

Programa de Ajuste

A seguir estão apresentadas as subrotinas do programa de ajuste feito para a resolução do modelo matemático proposto por Reverchon (1996).

```
%*****%
%                               %
%           PROGRAMA DE AJUSTE   %
% Resolução do sistema de equações diferenciais do artigo: %
%Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil %
%Ernesto Reverchon, AIChE Journal, June, 1996, Vol42, No.6 %
%                               %
%O modelo utiliza o método Runge-kutta de 4a. ordem, a partir %
%da discretização do balanço de massa diferencial,dividindo o %
%extrator em n partes iguais. %
%                               %
%Programa feito por Flavia Molardi de Filippis como parte da %
%dissertação de mestrado %
% 06/02/2001 %
%                               %
%*****%
%                               %
%           UTILIZANDO OS DADOS EXPERIMENTAIS DO %
%                               %
%           HON-SHO %
%                               %
%*****%

global n
global V
global E
global rendimex
global xparam
global tempos
global rendical
```

```

x0=[4.3e-13,0.4]';
rendimex = [0, 0.011353304, 0.022451813, 0.030034317, 0.032437823,
0.033412179, 0.03361395, 0.033727058, 0.033871135, 0.033952863]';

xparam = x0;
options(1) = 1;

xparam=fmins('funcmin',x0,options);

xparam(1)
xparam(2)

figure(1);
plot(tempos,rendical,'+',tempos,rendimex,'*');
title('Perfil de Concentração de Óleo na Fase Fluida')
xlabel('tempo (s)');ylabel('Concentração no Fluido (kg/m³)');

function Y=funcmin(xpr)

% t0      => tempo inicial                (s)
% tfinal  => Tempo final de Extração      (s)
% posicao  => Posição Adimensional Axial no Extrator

global n
global V
global E
global rendimex
global xparam
global tempos
global rendical

xparam = xpr;
t0=0;
posicao(1)=0;

% n      => Número de Estágio do Extrator
% volp   => Volume de Plantas no Extrator    (m³)

n=10;
volp=0.0003831;

deltaz=1/n;
for i=2:n
posicao(i)=posicao(i-1)+deltaz;
end

% Condições Iniciais
% C0( 1 - 10 ) => Concentração de Óleo no Fluido
% C0( 11 - 20 ) => Concentração de Óleo no Sólido

for i=1:n
j=i+n;
c0(i)=0;
c0(j)=34;
end

% tol      => Passo de Integração no tempo

tol=1.5e-12;
trace=0;

```

```

% Resolução da Equação Diferencial

tempos= [0, 300, 600, 900, 1200, 1800, 2700, 3600, 5400, 7200];

d1=0;
d2=0;

for i=2:n
tfinal=tempos(i);
[t,c]=ode45('fun3',t0, tfinal,c0,tol,trace);
a=size(t);
aa(i)=a(1,1);
ab=aa(i);
c0=c(ab,:);
c1=c(:,10);
d1=[d1;c1];
d2=[d2;t];
t0=tfinal;
end

conc(1) = 0;
nant=1;

npontos(1)=0;
for i=2:n
npontos(i)=npontos(i-1)+aa(i);
end

for j=2:10
npost=npontos(j);
conc(j)=0;

for k=nant:npost
conc(j)=conc(j)+(d1(k)+d1(k+1))*(d2(k+1)-d2(k))/2;
end
conc(j)=conc(j)/(d2(npost)-d2(nant));
nant=npost;
end
for k=2:10
volumeflu(k) = (2/60)*(tempos(k)-tempos(k-1));
end
volumeflu=volumeflu';
rendimex = [0, 0.011353304, 0.022451813, 0.030034317, 0.032437823,
0.033412179, 0.03361395, 0.033727058, 0.033871135, 0.033952863]';
rendical(1) = 0;

for k=2:10
rendical(k) =rendical(k-1)+ conc(k).*volumeflu(k)./(1000*3.5246);
end
rendical'

Y=sum((rendimex-rendical').^2)
xparam(1)
xparam(2)

function DC = fun3(t,c)

global n
global V

```

```
global E
global rendimex
global xparam
global tempos
global rendical

% W      => Vazão de CO2                (kg/s)
% ro     => Massa Específica do CO2    (kg/m³)
% V      => Volume do Extrator          (m³)
% E      => Porosidade do Leito
% xparam(1) = cdif => Coeficiente de Difusão Interna
% xparam(2) = Kp   => Coeficiente de Partição
% ti     => Tempo de Difusão Interna    (s)

W=0.00001;
ro=300;
V=0.000007;
E=0.49;
ti=2.132e-5^2/(3*xparam(1));

% Resolução da Equação Diferencial pelo Método de Rungge-Kutta

K1=-(n*W)/(ro*V*E)-(1-E)/(E*ti*xparam(2));
K2=(n*W)/(V*ro*E);
K3=(1-E)/(E*ti);
K4=-1/ti;
K5=1/(ti*xparam(2));

cin = 0;

for i=1:n;
    j=i+n;
    if i==1;
        DC(i) = K1*c(i)+K2*cin+K3*c(j);
        DC(j) = K4*c(j)+K5*c(i);
    else;
        DC(i) = K1*c(i)+K2*c(i-1)+K3*c(j);
        DC(j) = K4*c(j)+K5*c(i);
    end;
end;
```

ANEXO VI

Programa de Resolução das Equações Diferenciais

A seguir estão apresentadas as subrotinas do programa para Resolução das equações diferenciais do modelo matemático proposto por Reverchon (1996).

```
%*****%
%           RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS           %
%
% Resolução do sistema de equações diferenciais do artigo: %
%Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil %
%Ernesto Reverchon, AIChE Journal, June, 1996, Vol42, No.6 %
%
%O modelo utiliza o método Runge-kutta de 4a. ordem, a partir %
%da discretização do balanço de massa diferencial,dividindo o %
%extrator em n partes iguais. %
%
%Programa feito por Flavia Molardi de Filippis como parte da %
%dissertação de mestrado %
% 06/02/2001 %
%
%*****%
%           UTILIZANDO OS DADOS EXPERIMENTAIS DO           %
%
%                               HON-SHO                               %
%
%*****%

global n
global tant

%Inicialização das Variáveis

% t0           => tempo inicial           (s)
```

```
% tfinal    => Tempo final de Extração          (s)
% posicao    => Posição Adimensional Axial no Extrator

t0=0;
posicao(1)=0;

% n         => Número de Estágio do Extrator

n=10;

deltaz=1/n;
for i=2:n;
posicao(i)=posicao(i-1)+deltaz;
end;

% Condições Iniciais
% C0( 1 - 10 )    => Concentração de Óleo no Fluido
% C0( 11 - 20 )   => Concentração de Óleo no Sólido

for i=1:n;
j=i+n;
c0(i)=0;
c0(j)=33;
end;

% tol       => Passo de Integração no tempo

tol=1.5e-12;
trace=0;

% Resolução da Equação Diferencial

tempos= [0, 300, 600, 900, 1200, 1800, 2700, 3600, 5400, 7200];
m=size(tempos,2);

d1=0;
d2=0;

for i=2:m
tfinal=tempos(i);
[t,c]=ode45('fun1',t0, tfinal,c0,tol,trace);
a=size(t);
aa(i)=a(1,1);
ab=aa(i);
c0=c(ab,:);
c1=c(:,10);
d1=[d1;c1];
d2=[d2;t];
t0=tfinal;
end

conc(1) = 0;
nant=1;
npontos(1)=0;

for i=2:m
npontos(i)=npontos(i-1)+aa(i);
end
```

```

for j=2:10
npost=npontos(j);
conc(j)=0;

for k=nant:npost
conc(j)=conc(j)+(d1(k)+d1(k+1))*(d2(k+1)-d2(k))/2;
end
conc(j)=conc(j)/(d2(npost)-d2(nant));
nant=npost;
end

for k=2:10
volumeflu(k) = (2/60)*(tempos(k)-tempos(k-1));
end
volumeflu=volumeflu';
rendimex = [0, 0.011353304, 0.022451813, 0.030034317, 0.032437823,
0.033412179, 0.03361395, 0.033727058, 0.033871135, 0.033952863]';
rendical(1) = 0;

for k=2:10
rendical(k) =rendical(k-1)+ conc(k).*volumeflu(k)./(1000*3.5246);
end
rendical'

% Impressão do Gráfico

figure(1);
plot(tempos,rendical,'+',tempos,rendimex,'*');
title('Rendimento de Óleo Extraído')
xlabel('tempo (s)');ylabel('Concentração no Fluido (kg/m³)');

function DC = fun1(t,c)

global n
global tant

% W      => Vazão de CO2                (kg/s)
% ro     => Massa Específica do CO2     (kg/m³)
% V      => Volume do Extrator           (m³)
% E      => Porosidade do Leito
% cdif   => Coeficiente de Difusão Interna
% Kp     => Coeficiente de Partição
% ti     => Tempo de Difusão Interna    (s)

W=0.00001;
ro=300;
V=0.000007;
E=0.49;
cdif=4.6911e-13;
Kp=0.3924;
ti=2.132e-5^2/(3*cdif);
deltat=t-tant;
tant=t;

% Resolução da Equação Diferencial pelo Método de Rungge-Kutta

K1=-(n*W)/(ro*V*E)-(1-E)/(E*ti*Kp);
K2=(n*W)/(V*ro*E);
K3=(1-E)/(E*ti);

```

```
K4=-1/ti;
K5=1/(ti*Kp);

cin = 0;

for i=1:n;
    j=i+n;
    if i==1;
        DC(i) = K1*c(i)+K2*cin+K3*c(j);
        DC(j) = K4*c(j)+K5*c(i);
    else;
        DC(i) = K1*c(i)+K2*c(i-1)+K3*c(j);
        DC(j) = K4*c(j)+K5*c(i);
    end;
end;
```

ANEXO VII

Artigos Publicados

A seguir estão apresentadas os artigos publicados, a partir dos trabalhos realizados nesta dissertação, no 6th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications na Itália em 2001 e no Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos, EBFS'2001 em Salvador, respectivamente.

EXTRACTION OF CAMPHOR TREE, ROSEMARY AND LEMONGRASS ESSENTIAL OIL BY CO₂ SUPERCRITICAL: EXPERIMENTS AND MODELING

F. M. Filippis¹, A. C Atti-Santos², K. Wada¹, L. Atti-Serafini²,
R. M. F. Vargas³ and E. Cassel^{4*}

¹ DEQUI - UFRGS, Luiz Englert s/n, 90040-040, Porto Alegre – RS, Brazil.

² Instituto de Biotecnologia – Universidade de Caxias do Sul, Francisco Getúlio Vargas 1130, 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brazil.

³ DEQ - PUCRS, Ipiranga 6681, Porto Alegre – RS, 90619-900, Brazil.

⁴ Faculdade de Química – PUCRS, Ipiranga 6681, Porto Alegre – RS, 90619-900, Brazil. FAX (0XX)51 3203625, E-mail:cassel@eq.pucrs.br.

Supercritical CO₂ extraction of essential oil of the two varieties of Camphor Tree (*Cinnamomum camphor* Nees & Eberm), known as Hon-Shon and Ho-Sho, Rosemary and Lemon Grass are studied in this work. We used plants of the experimental cultivated stands from Southern Brazil. The oils are extracted from leaves and twigs and the following parameters are investigated: temperature, pressure, and extraction time. The analysis was performed by GC and GC/MS. The procedure proposed by Reverchon [1] was used to modeling the oil extraction. The aim of this modeling was study the representation of experimental data in the optimized condition for supercritical extraction of Ho-Sho, Hon-Sho, Rosemary, and Lemongrass Oil. A difference obtained among calculated and experimental data to solute concentrations profile, confirm that this model is efficient to represent the supercritical extraction oil by leaves and twigs.

INTRODUCTION

Composition of essential oil depends of its geographic influence in the growing of the aromatic plants [2-3]. This justifies the interest of evaluate the composition of rosemary, lemongrass, and camphor tree essential oils in Southern Brazil.

The essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) is known for its antioxidant properties and has been used in food, pharmaceutical, perfumery and cosmetic industries [4]. The lemongrass essential oil (*Cymbopogon citratus* (D.C Stapf)) has a lemon-like aroma and find use in the perfumery and cosmetics industries. His commercial value is related to their citral component, which should be above 75%. Two varieties of the oil obtained from camphor tree [5] has commercial application: Hon-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees. Et Eberm.) with high concentrations of the camphor and Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees. Et Eberm. Var. *linaloolifera* Fujita) with high concentration of the linalool. These oils have application in pharmaceutical and perfumery industries.

Conventional distillation methods involve higher temperatures, which results in decomposition of thermolabile substances. Supercritical extraction is performed at relatively low temperatures when involves the use of the carbon dioxide as solvent preserving the thermolabile compounds in essential oils. The goal of this study is simulate the extraction supercritical process of essential oils using the model proposed by Reverchon [1]. Therefore, it was used the experimental data for four aromatic plants.

I – MATERIALS AND METHODS

The essential oils were extracted using leaf and twig of plants collected in South of Brazil. The experimental was conducted using the aerial part of plants dried and milled. The average particle diameter has 0.2 mm and the material was milled with cutting mill (Tecnial, Brazil). A 1.0 to 3.0 g amount of sample was used for four aromatic plants. The oils were extracted on a Hewlett Packard 7680T module, full automated equipped with stainless steel thimble (7 mL), analyze trap for extracts and automatic system to collect the samples. Liquid CO₂, 99.9% pure (White Martins, Brazil) was used for extractions. Extracts were retained by an ODS (hypersil octadecylsilica) trap at 268.15° K during the process and then eluted with 1.0 mL/min of n-hexane (Merck, Germany), collected on vials and kept at 269.15 K until analysis.

The optimal experimental conditions to essential oils extracted of the rosemary [6], lemongrass[7], ho-sho [8], and hon-sho [8] were chosen according to the presence of higher contents of oxygenated compounds.

The experimental conditions used in this work is showed in Table 1. It is possible to observe in Table 1 that the pressure and temperature conditions were near of the CO₂ critical point as possible.

Table 1 – Experimental Conditions

Properties	Rosemary	Lemongrass	Hon-Sho	Ho-Sho
Temperature (°C)	60	40	50	50
Pressure (bar)	90	100	90	90
CO ₂ flow rates (ml/min)	2.0	2.0	2.0	2.0
Particle diameter (mm)	0.5	0.5	0.1	0.3
mass material (g)	1.0001	1.0003	3.5246	2.9919
bed height (mm)	28.4	28.0	81.0	81.0
bed diameter (mm)	10.87	10.87	10.87	10.87
bed volume (mm ³)	2.635	2.5984	7.5168	7.5168
Material density (g/mm ³)	1.1023	1.05726	0.9238	0.9896
bed porosity	0.656	0.636	0.49	0.59
Extract concentration (Kg/m ³)	27	17	34	24

1.2 – Analytical

The oils were analyzed by GC and GC-MS. The compounds were identified by comparison of the spectral data with those of the library [9] and by their retention times.

Quantification was conducted using a suitable internal standard added to the extracts obtained: 3-octanol, 97% pure (Aldrich, USA), and hexadecane, 98% pure (Fluka Chemika, Switserzland). Extractions and analysis were performed in triplicate.

II - MATHEMATICAL MODELING

The model used to represent the essential oils supercritical extraction with CO₂ of the rosemary, lemongrass and camphor tree aromatic plants was proposed by Reverchon [1]. This model is based in mass balance along bed of the extraction vessel. It was neglected, in mass balance, the axial dispersion. The solvent density and CO₂ flow rate are constant along the bed. The oil extracted is considerate as one component due to lack of experimental phase equilibrium data. The mass balance over an element of the extraction vessel of height is represented in Equation 1:

$$uV \frac{\partial c}{\partial h} + \varepsilon V \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

and solid material:

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = -A_p K (q - q^*) \quad (2)$$

The initial conditions are: $t=0$, $c(h,0)=0$ e $q(h,0)=q_0$, and boulder conditions are: $h=0$, $c(0,t)=0$. ε is the bed porosity, V is the extractor volume, c is the extract concentration in the fluid phase, q is the extract concentration in the solid phase, u is the superficial solvent velocity, A_p is the total surface of particles, q^* is the concentration at the solid-fluid interface which according to the internal resistance model is supposed to be at equilibrium with the fluid phase, h is the spatial coordinate along the bed, t is the extraction time, q_0 is the initial concentration in the solid phase e K is the internal mass-transfer coefficient.

Mass balances can be solved if the solid-liquid phase relationship $q^*(q)$ is known. As rule, a linear relationship is used due to the lack of experimental phase equilibrium data

$$c = K_p q^* \quad (3)$$

where k_p is the volumetric partition coefficient of the extract between the solid and the fluid phase at equilibrium. Considering:

$$t_i = (1 - \varepsilon)V / (A_p K) \quad (4)$$

where t_i is the internal diffusion time. The Equation 2 can be rewritten as:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (q - q^*) \quad (5)$$

In this work, it is valid the hypothesis of the Villiermaux [10]. The author relates the internal diffusion time as follow in Equation 6:

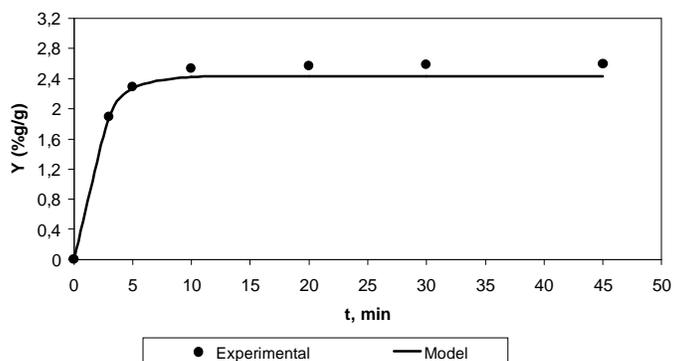
$$t_i = \mu \frac{l^2}{D_i} \quad (6)$$

where μ is a coefficient depending on particle geometry. It used spherical particle ($\mu = 3/5$), and l is a characteristic dimension ($l = R/3$). D_i is a internal diffusion coefficient.

The mathematical model, reported at Equations 1 to 5, was resolved using four order Runge-Kutta Method to ensemble of discretized equations for 10 stages. The parameters, k_p , and t_i were adjusted using the experimental data of the supercritical fluid process.

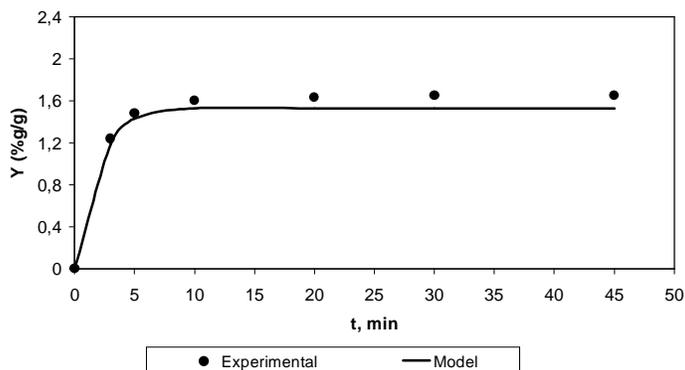
The results of experimental and mathematical model are showed in Figure 1 to 4. In Figure 1 is shows the experimental and modeling yield results of the rosemary essential oil extraction process.

Figure 1: Yield curve of rosemary (T = 60°C, P = 90 bar)



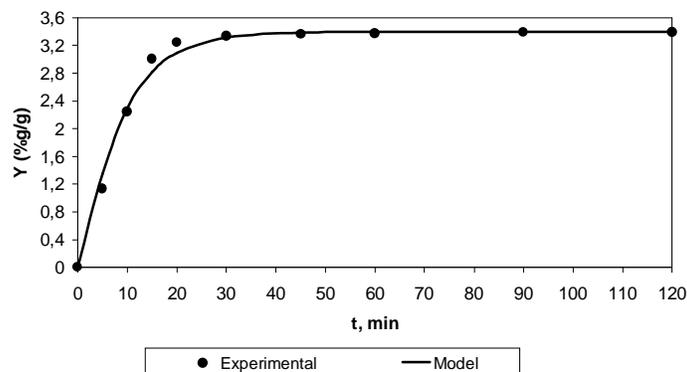
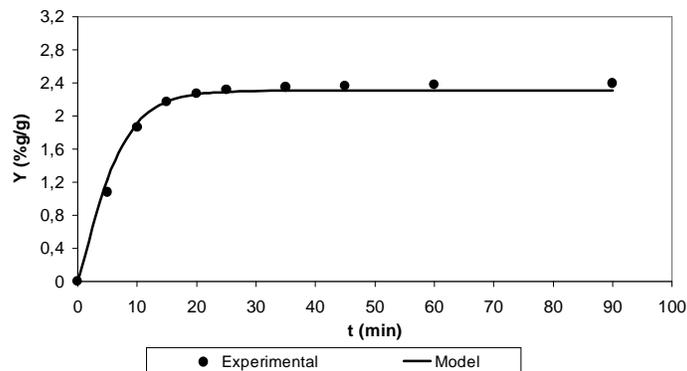
It was possible define the maximum time of experimental extraction procedure, to rosemary and lemongrass, as 45 min, considering that the yield oils no changed after 30 min. In Figure 2 are plotted the lemongrass yield results.

Figure 2: Yield curve of lemongrass (T = 40°C; 100 bar)



The best modeling agreement, after 30 min of the extraction, is shown in Figure 3. The model represent very well the maximum platform to Hon-Sho oil extraction process.

In the Figure 4 is plotted the experimental and modeling data obtained the Ho-Sho oil. Such as Figure 3, the mathematical model is adequate, but the model represents is best among 0 to 30 min.

Figure 3: Yield curve of Hon-Sho (T = 50°C; P = 90 bar)**Figure 4 –** Yield curve of Ho-Sho (T = 50°C; P = 90 bar)

CONCLUSION

In the experimental investigation was possible observe the best conditions to extract the essential oils found near of CO₂ critical point. Other variable studied was particle diameter, but its influence in the yields and concentration of essential oils was low. The analytical characteristic of the supercritical apparatus and the excess of the solvent, CO₂ supercritical, can justify this behavior. With regard to simulate study, the mathematical model used permitted a good representation of the supercritical extraction process for four aromatic plants.

REFERENCES

- [1] REVERCHON, E. "Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil". AIChe, 42(6), **1996**, p.1765-1771.
- [2] CHACHAT, J-C., GARRY, R-P., MICHET, A., BENHILALI, B., CHABART, J.L. J. Essent. Oil Res., 05, **1993**, p.613-618.
- [3] REVERCHON, E., SENATORE, F., Flavor and Fragrance J., 07, **1992**, p.227-230.
- [4] BECKSTROM-STERNBERG, S.M., DUKE, J.A. "Spices, Herbs and Edible Fungi", Develop. Food Sci., 34, **1994**, p.201-223.

-
- [5] MOELLENBECK, S., KOENING, T., SCHREIRER, P., SCHWAB, W., RAJAONARIVONY, J., RANARIVELO, L. "Chemical Composition and Analyses of Enantiomers of essential oils from Madagascar". *Flavor Fragrance J.*, 12, **1997**, p.63-69.
- [6] CASSEL, E., SANTOS, A.C., FRIZZO, C.D., ATTI-SERAFINI, L. "Efeito do Processo de Extração na Composição do Óleo de Alecrim", *EQUIFASE '99*, Vigo-Spain, Tomo II, **1999**, p.348-354.
- [7] ATTI-SANTOS, A.C., CASSEL, E., SCARIOT, F., ATTI-SERAFINI, L., "Chemical Composition of Lemongrass Oils Obtained by Hydrodistillation, Steam Distillation and Supercritical Extraction", *EBFS 2001*, Salvador – Brazil, **2001**, in press.
- [8] FILLIPIS, F.M. "Extraction of Camphor Tree Essential Oil by CO₂ Supercritical: Experimental and Modeling". Master in Chemical Engineering, UFRGS, Brazil, **2001**.
- [9] MacLAFFERTY, F.W., STENHAGEN, E., ABRAHAMSSON, S. "Registry of Mass Spectral Data". *John Wiley & Sons*: New York, **1997**.
- [10] VILLERMAUX, J. "Chemical Engineering Approach to Dynamic Modelling of Linear Chromatography". *J. Chromatog.*, 11, **1987**, p.11.

EXTRACTION EXPERIMENTS AND MODELING OF CAMPHOR TREE AND ROSEMARY ESSENTIAL OIL BY CO₂ SUPERCRITICAL

F. M. Filippis¹, A. C Atti-Santos², K. Wada¹, L. Atti-Serafini², R. M. F. Vargas³
and E. Cassel^{3*}

¹ DEQUI - UFRGS, Luiz Englert s/n, 90040-040, Porto Alegre – RS, Brazil.

² Instituto de Biotecnologia – Universidade de Caxias do Sul, Francisco Getúlio Vargas 1130, 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brazil.

³ Faculdade de Química e Faculdade de Engenharia - PUCRS, Ipiranga 6681, Porto Alegre – RS, 90619-900, Brazil. Fax (0XX)51 3203625, E-mail:cassel@eq.pucrs.br.

Keywords: essential oil, hon-sho, ho-sho, rosemary

Supercritical CO₂ extraction of essential oil of the two varieties of Camphor Tree (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm), known as hon-shon and ho-sho, and rosemary are studied in this work. We used plants of the experimental cultivated stands from Southern Brazil and the HP7680 apparatus to extract the essential oils.

The oils are extracted from leaves and twigs and the following parameters are investigated: 60° C, 90 bar, and 2mL/min to rosemary; 50° C, 90 bar, and 2mL/min to ho-sho; 50° C, 90 bar, 2mL/min to hon-sho. The analysis was performed by GC and GC/MS.

The procedure proposed by Reverchon [1] was used to modeling the oil extraction. The aim of this modeling was study the representation of experimental data in the optimized condition for supercritical extraction of ho-sho, hon-sho, and rosemary oil. The low differences obtained between calculated and experimental data to solute concentrations profile, confirm that this model is also efficient to represent the supercritical extraction oil by leaves and twigs.

Introduction

Composition of essential oil depends of its geographic influence in the growing of the aromatic plants [2-3]. This justifies the interest of evaluate the composition of rosemary, and camphor tree essential oils in Southern Brazil.

The essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) is known for its antioxidant properties and has been used in food, pharmaceutical, perfumery and cosmetic industries [4]. Two varieties of the oil obtained from camphor tree [5] has commercial application: Hon-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees. Et Eberm.) with high concentrations of the camphor and Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees. Et Eberm. Var. *linaloolifera* Fujita) with high concentration of the linalool. These oils have application in pharmaceutical and perfumery industries.

Conventional distillation methods involve higher temperatures, which results in decomposition of thermolabile substances. Supercritical extraction is performed at relatively low temperatures when involves the use of the carbon dioxide as solvent preserving the thermolabile compounds in essential oils. The goal of this study is simulate the extraction supercritical process of essential oils using the model proposed by Reverchon [1]. Therefore, it was used the experimental data for three aromatic plants.

Materials and Methods

The essential oils were extracted using leaf and twig of plants collected in South of

Brazil. The experimental was conducted using the aerial part of plants dried and milled. The average particle diameter has 0.2 mm and the material was milled with cutting mill (Tecnial, Brazil). A 1.0 to 3.0 g amount of sample was used for three aromatic plants. The oils were extracted on a Hewlett Packard 7680T module, full automated equipped with stainless steel thimble (7 mL), analyze trap for extracts and automatic system to collect the samples. Liquid CO₂, 99.9% pure (White Martins, Brazil) was used for extractions. Extracts were retained by an ODS (hypersil octadecylsilica) trap at 268.15° K during the process and then eluted with 1.0 mL/min of n-hexane (Merck, Germany), collected on vials and kept at 269.15 K until analysis.

The optimal experimental conditions to essential oils extracted of the rosemary [6], ho-sho [7], and hon-sho [7] were chosen according to the presence of higher contents of oxygenated compounds.

The experimental conditions used in this work is showed in Table 1. It is possible to observe in Table 1 that the pressure and temperature conditions were near of the CO₂ critical point as possible.

Table 1: Experimental Conditions

Properties	Rosemary	Hon-Sho	Ho-Sho
Temperature (°C)	60	50	50
Pressure (bar)	90	90	90
CO ₂ flow rates (ml/min)	2.0	2.0	2.0
Particle diameter (mm)	0.5	0.1	0.3
mass material (g)	1.0001	3.5246	2.9919
bed height (mm)	28.4	81.0	81.0
bed diameter (mm)	10.87	10.87	10.87
bed volume (mm ³)	2.635	7.5168	7.5168
Material density (g/mm ³)	1.1023	0.9238	0.9896
bed porosity	0.656	0.49	0.59
Extract concentration (Kg/m ³)	27	34	24

The oils were analyzed by GC and GC-MS. The compounds were identified by comparison of the spectral data with those of the library [8] and by their retention times.

Quantification was conducted using a suitable internal standard added to the extracts obtained: 3-octanol, 97% pure (Aldrich, USA), and hexadecane, 98% pure (Fluka Chemika, Switserzland). Extractions and analysis were performed in triplicate.

Mathematical Modeling

The model used to represent the essential oils supercritical extraction with CO₂ of the rosemary, and camphor tree aromatic plants was proposed by Reverchon [1]. This model is based in mass balance along bed of the extraction vessel. It was neglected, in mass balance, the axial dispersion. The solvent density and CO₂ flow rate are constant along the bed. The oil

extracted is considered as one component due to lack of experimental phase equilibrium data. The mass balance over an element of the extraction vessel of height h is represented in Eqn. 1:

$$uV \frac{\partial c}{\partial h} + \varepsilon V \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

and solid material:

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = -A_p K (q - q^*) \quad (2)$$

The initial conditions are: $t=0$, $c(h,0)=0$ e $q(h,0)=q_0$, and boundary conditions are: $h=0$, $c(0,t)=0$. ε is the bed porosity, V is the extractor volume, c is the extract concentration in the fluid phase, q is the extract concentration in the solid phase, u is the superficial solvent velocity, A_p is the total surface of particles, q^* is the concentration at the solid-fluid interface which according to the internal resistance model is supposed to be at equilibrium with the fluid phase, h is the spatial coordinate along the bed, t is the extraction time, q_0 is the initial concentration in the solid phase e K is the internal mass-transfer coefficient.

Mass balances can be solved if the solid-liquid phase relationship $q^*(q)$ is known. As a rule, a linear relationship is used due to the lack of experimental phase equilibrium data

$$c = K_p q^* \quad (3)$$

where k_p is the volumetric partition coefficient of the extract between the solid and the fluid phase at equilibrium. Considering:

$$t_i = (1 - \varepsilon)V / (A_p K) \quad (4)$$

where t_i is the internal diffusion time. The Equation 2 can be rewritten as:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (q - q^*) \quad (5)$$

In this work, it is valid the hypothesis of the Villermaux [9]. The author relates the internal diffusion time as follows in Equation 6:

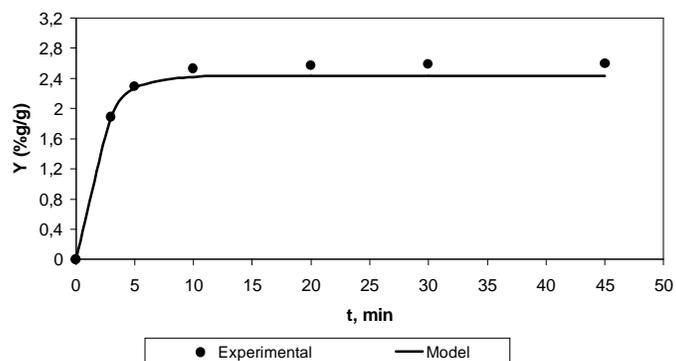
$$t_i = \mu \frac{l^2}{D_i} \quad (6)$$

where μ is a coefficient depending on particle geometry. It used spherical particle ($\mu = 3/5$), and l is a characteristic dimension ($l = R/3$). D_i is an internal diffusion coefficient.

The mathematical model, reported at Equations 1 to 5, was resolved using four order Runge-Kutta Method to ensemble of discretized equations for 10 stages. The parameters, k_p , and t_i were adjusted using the experimental data of the supercritical fluid process.

The results of experimental and mathematical model are showed in Figure 1 to 3. In Figure 1 is shows the experimental and modeling yield results of the rosemary essential oil extraction process.

Figure 1: Yield curve of rosemary ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 90$ bar)

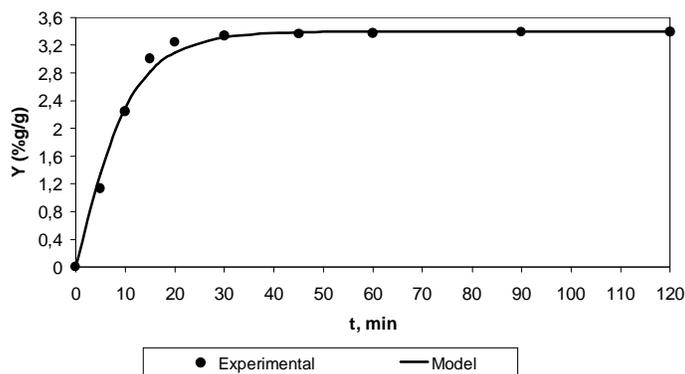


It was possible define the maximum time of experimental extraction procedure, to rosemary as 45 min, considering that the yield oils no changed after 30 min.

The best modeling agreement, after 30 min of the extraction, is shown in Figure 2. The model represent very well the maximum platform to Hon-Sho oil extraction process.

In the Figure 3 is plotted the experimental and modeling data obtained the Ho-Sho oil. Such as Figure 3, the mathematical model is adequate, but the model represents is best among 0 to 30 min.

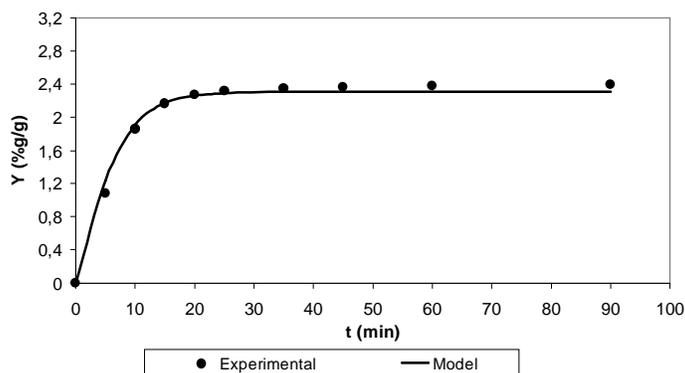
Figure 2: Yield curve of Hon-Sho ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $P = 90$ bar)



Conclusion

In the experimental investigation was possible observe the best conditions to extract the essential oils found near of CO_2 critical point. Other variable studied was particle diameter, but its influence in the yields and concentration of essential oils was low. The analytical characteristic of the supercritical apparatus and the excess of the solvent, CO_2 supercritical, can justify this behavior. With regard to simulate study, the mathematical model used permitted a good representation of the supercritical extraction process for three aromatic plants.

Figure 3 – Yield curve of Ho-Sho ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $P = 90 \text{ bar}$)



References

- [1] REVERCHON, E. "Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil". *AIChe*, 42(6), **1996**, p.1765-1771.
- [2] CHACHAT, J-C., GARRY, R-P., MICHET, A., BENHILALI, B., CHABART, J.L. J. *Essent. Oil Res.*, 05, **1993**, p.613-618.
- [3] REVERCHON, E., SENATORE, F., *Flavor and Fragrance J.*, 07, **1992**, p.227-230.
- [4] BECKSTROM-STERNBERG, S.M., DUKE, J.A. "Spices, Herbs and Edible Fungi", *Develop. Food Sci.*, 34, **1994**, p.201-223.
- [5] MOELLENBECK, S., KOENING, T., SCHREIRER, P., SCHWAB, W., RAJAONARIVONY, J., RANARIVELO, L. "Chemical Composition and Analyses of Enantiomers of essential oils from Madagascar". *Flavor Fragrance J.*, 12, **1997**, p.63-69.
- [6] CASSEL, E., SANTOS, A.C., FRIZZO, C.D., ATTI-SERAFINI, L. "Efeito do Processo de Extração na Composição do Óleo de Alecrim", *EQUIFASE '99*, Vigo-Spain, Tomo II, **1999**, p.348-354.
- [7] FILLIPIS, F.M. "Extraction of Camphor Tree Essential Oil by CO_2 Supercritical: Experimental and Modeling". Master in Chemical Engineering, UFRGS, Brazil, **2001**.
- [8] MacLAFFERTY, F.W., STENHAGEN, E., ABRAHAMSSON, S. "Registry of Mass Spectral Data". *John Wiley & Sons*: New York, **1997**.
- [9] VILLERMAUX, J. "Chemical Engineering Approach to Dynamic Modelling of Linear Chromatography". *J. Chromatog.*, 11, **1987**, p.11.