



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cymbopogon winterianus* J. COM CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO.

Elisângela Lopes Galvão

Orientadora: Profa. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa

Co-Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Natal / RN  
Setembro / 2004

Catálogo da publicação.  
UFRN/Bibliotecas Setoriais do Centro de Tecnologia.

Bibliotecária: Cecília Isabel dos Santos – CRB-4/1077

**Galvão, Elisângela Lopes**

Extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus J.* com CO<sub>2</sub> pressurizado / Elisângela Lopes Galvão. \_\_\_\_ Natal: [s.n], 2004. 99p. : il.

Orientadora: Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa  
Co-Orientador: Hosiberto Batista de Sant'Ana

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Termodinâmica (Engenharia Química) – Tese. 2. Extração – óleo essencial – Tese. 3. *Cymbopogon winterianus J.* – Tese. 4. Modelagem – Tese. I. Sousa, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. II. Título.

RN/UF/BSECT

CDU: 536.7:66.0 (043.3)

**LOPES GALVÃO, Elisângela** - Extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. com CO<sub>2</sub> pressurizado. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos. Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (UFRN).

Co-Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (UFC).

---

**RESUMO:** A extração com fluidos pressurizados tem-se tornado um processo de separação atrativo para a extração de óleos essenciais, devido às características que estes fluidos apresentam quando se encontram próximos da região crítica. Este trabalho apresenta resultados do processo de extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. com CO<sub>2</sub> sob altas pressões. Foi avaliado o efeito das variáveis: vazão de solvente (0,37 a 1,5 g CO<sub>2</sub>/min), pressão (66,7 e 75 bar) e temperatura (8, 10, 15, 20 e 25 °C) sobre a cinética de extração e o rendimento total do processo, como também na solubilidade e composição do óleo de *C. winterianus*. O aparato experimental consistiu de um extrator de leito fixo e foi adotado o método dinâmico para o cálculo da solubilidade do óleo. Também foram realizadas extrações por técnicas convencionais (extração a vapor e com solvente orgânico). A determinação da composição e identificação dos extratos foi feita através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). A composição do extrato variou em função das condições operacionais estudadas e também com relação ao método de extração empregado. Os principais componentes obtidos na extração por CO<sub>2</sub> foram: elemol, geraniol, citronelol e citronelal. Para a extração a vapor foram o citronelal, citronelol e geraniol, já para a extração por solvente orgânico foram o azuleno e o hexadecano. Os maiores valores de rendimento (2,76%) e solubilidade do óleo ( $2,49 \times 10^{-2}$  g óleo/ g CO<sub>2</sub>) foram obtidos para extração por CO<sub>2</sub> nas condições operacionais de T = 10°C, P = 66,7 bar e vazão 0,85 g CO<sub>2</sub>/min.

---

**Palavras-chave:**

Extração, dióxido de carbono, óleo essencial, *Cymbopogon winterianus*, solubilidade, modelagem.

---

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (UFRN)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (UFC)

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (UFRN)

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva (UFS)

Data da defesa: 02/09/2004.

**ABSTRACT:** The extraction with pressurized fluids has become an attractive process for the extraction of essential oils, mainly due the specific characteristics of the fluids near the critical region. This work presents results of the extraction process of the essential oil of *Cymbopogon winterianus* J. with CO<sub>2</sub> under high pressures. The effect of the following variables was evaluated: solvent flow rate (from 0.37 to 1.5 g CO<sub>2</sub>/min), pressure (66.7 and 75 bar) and temperature (8, 10, 15, 20 and 25 °C) on the extraction kinetics and the total yield of the process, as well as in the solubility and composition of the *C. winterianus* essential oil. The experimental apparatus consisted of an extractor of fixed bed and the dynamic method was adopted for the calculation of the oil solubility. Extractions were also accomplished by conventional techniques (steam and organic solvent extraction). The determination and identification of extract composition were done by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS). The extract composition varied in function of the studied operational conditions and also related to the used extraction method. The main components obtained in the CO<sub>2</sub> extraction were elemol, geraniol, citronellol and citronellal. For the steam extraction were the citronellal, citronellol and geraniol and for the organic solvent extraction were the azulene and the hexadecane. The most yield values (2.76%) and oil solubility ( $2.49 \times 10^{-2}$  g oil/g CO<sub>2</sub>) were obtained through the CO<sub>2</sub> extraction in the operational conditions of T = 10°C, P = 66.7 bar and solvent flow rate 0.85 g CO<sub>2</sub>/min.

---

**Keywords:**

Extraction, carbon dioxide, essential oil, *Cymbopogon winterianus*, solubility, modeling.

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que sempre iluminou meus caminhos...Fonte de luz e sabedoria.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt D. Sousa pela orientação, paciência, incentivo e dedicação, que resultou em amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Ao meu co-orientador Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'ana, que intermediou os contatos com a UFC para realização das análises e fornecimento da matéria-prima e pelas valorosas contribuições em termos de conhecimento.

À Banca Examinadora pelas correções e sugestões.

Aos meus queridos bolsistas Ana Paula, Wallace, Auberan, Adriano e Gérson pelas horas dedicadas para realização de cada experimento, pelas conversas e pela amizade.

Ao Dr. Humberto Neves de Oliveira pela grande ajuda com o equipamento de extração e pela colaboração na Banca de Qualificação.

À Amélia do LPN-UFC pela ajuda na realização das extrações a vapor e a Nirinha, pela intermediação de contato e pela companhia na inesperada viagem a Fortaleza...

A Ricardo do PADETEC-UFC e ao Químico Msc. Thyrone Domingos, pela realização das análises cromatográficas.

Aos professores do DEQ, em especial ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho pela participação nas bancas e contribuição dada ao trabalho.

Às minhas grandes amigas, Magna Angélica, Cláudia e Carmen Patrícia, pela companhia em todos os momentos, conselhos e amizade sincera.

Às amigas do LEAQ: Anita, Leila, Fabíola e Paula pelos momentos de descontração e pelas conversas sempre proveitosas.

A Williane, Michelly, D. Socorro, Betânia, Elder e Jerônimo pelo incentivo e carinho que sempre me dedicaram.

Em especial à minha família, a quem devo tudo que sou, pelo apoio, carinho e pelos forçados momentos de ausência.

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

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>2</b>
1.1 - <i>CONSIDERAÇÕES INICIAIS</i> .....	2
1.2 - <i>OBJETIVOS</i> .....	3
1.2.1 - <i>Objetivo geral</i> .....	3
1.2.2 - <i>Objetivos específicos</i> .....	4
<b>2.ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>7</b>
2.1 - <i>ÓLEOS ESSENCIAIS</i> .....	7
2.1.1 - <i>Aplicações dos óleos essenciais</i> .....	7
2.1.2 - <i>Composição química dos óleos essenciais</i> .....	8
2.1.3 - <i>Ocorrência no Brasil</i> .....	9
2.1.4 - <i>Citronela Java (Cymbopogon winterianus Jowitt)</i> .....	10
2.1.5 - <i>Óleo de Cymbopogon winterianus Jowitt</i> .....	10
2.2 - <i>MÉTODOS DE EXTRAÇÃO CONVENCIONAL</i> .....	11
2.2.1 - <i>Extração a vapor</i> .....	11
2.2.2 - <i>Extração por solvente orgânico</i> .....	14
2.3 - <i>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS GASES COMPRIMIDOS</i> .....	15
2.3.1 - <i>Densidade</i> .....	17
2.3.2 - <i>Viscosidade</i> .....	19
2.3.3 - <i>Coefficiente de difusão binário</i> .....	21
2.3.4 - <i>Solubilidade</i> .....	22
2.4 - <i>EXTRAÇÃO COM FLUIDOS PRESSURIZADOS</i> .....	25
2.4.1 - <i>Fluidos supercríticos e subcríticos</i> .....	25
2.4.2 - <i>Vantagens da Extração Supercrítica/Subcrítica</i> .....	26
2.4.3 - <i>Desvantagens da Extração Supercrítica/Subcrítica</i> .....	27
2.4.4 - <i>Dióxido de Carbono Supercrítico</i> .....	27
2.4.5 - <i>Modelos matemáticos para descrição do processo de extração por fluidos pressurizados</i> .....	28
<b>3. ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>34</b>
3.1 - <i>EXTRAÇÃO COM FLUIDOS PRESSURIZADOS</i> .....	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
4.1 - <i>AQUISIÇÃO E SECAGEM DAS ESPÉCIES</i> .....	40
4.2 - <i>CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA</i> .....	40
4.2.1 - <i>Teor de umidade</i> .....	40
4.2.2 - <i>Granulometria</i> .....	41
4.3 - <i>EXTRAÇÃO COM CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO</i> .....	41
4.3.1 - <i>Aparato experimental e procedimento de operação</i> .....	41
4.3.2 - <i>Parte experimental: condições operacionais</i> .....	43
4.3.3 - <i>Densidade real ou absoluta (d<sub>r</sub>)</i> .....	44
4.3.4 - <i>Densidade aparente (d<sub>a</sub>)</i> .....	44
4.3.5 - <i>Porosidade do leito de partículas</i> .....	44
4.3.6 - <i>Cálculo da densidade do solvente (ρ<sub>CO2</sub>)</i> .....	45
4.3.7 - <i>Metodologia de determinação da solubilidade do óleo</i> .....	45
4.3.8 - <i>Análise química do óleo</i> .....	47
4.4 - <i>EXTRAÇÃO POR MÉTODOS CONVENCIONAIS</i> .....	47

4.4.1 - Extração com solvente.....	47
4.4.2 - Extração a vapor .....	49
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>51</b>
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DO LEITO .....	51
5.2 – INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A SOLUBILIDADE DO ÓLEO .....	51
5.2.1 – Curvas de extração .....	51
5.2.2 – Vazão de solvente.....	52
5.2.3 – Pressão.....	53
5.2.4 – Temperatura.....	55
5.3 – INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE O RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO .....	57
5.3.1 – Vazão de solvente.....	57
5.3.2 – Pressão.....	58
5.3.3 – Temperatura.....	59
5.3.4 – Tempo de extração.....	60
5.4 – INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO.....	61
5.4.1 – Vazão de solvente.....	61
5.4.2 – Pressão.....	62
5.4.3 – Temperatura.....	64
5.4.4 – Tempo de extração.....	65
5.5 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO .....	66
5.6 – ANÁLISE COMPARATIVA DO RENDIMENTO A PARTIR DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO EMPREGADO .....	70
5.7 – ANÁLISE COMPARATIVA DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO A PARTIR DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO EMPREGADO.....	71
5.7.1 – Extração por CO <sub>2</sub> .....	71
5.7.2 - Extração a vapor .....	72
5.7.3 - Extração por solvente orgânico (etanol).....	73
<b>6.CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
<b>8.APÊNDICE .....</b>	<b>86</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. <i>Cymbopogon winterianus</i> JOWITT.....	10
FIGURA 2. CONJUNTO UTILIZADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR ARRASTE A VAPOR.....	13
FIGURA 3. DIAGRAMA DE FASES PRESSÃO <i>VERSUS</i> TEMPERATURA DO CO <sub>2</sub> (BOTT, 1982).....	16
FIGURA 4. DIAGRAMA PRESSÃO REDUZIDA <i>VERSUS</i> DENSIDADE REDUZIDA COM AS REGIÕES DE FLUIDO SUPERCRÍTICO(FSC) E LÍQUIDO PRÓXIMO AO PONTO CRÍTICO (LSB) DE INTERESSE NA EXTRAÇÃO CRÍTICA (KING <i>ET AL.</i> , 1983; FERREIRA, 1991).....	18
FIGURA 5. SOLUBILIDADE DO NAFTALENO NO DIÓXIDO DE CARBONO (HOYLER, 1985 <i>APUD</i> FERREIRA, 1991).....	24
FIGURA 6. EQUIPAMENTO USADO NA DETERMINAÇÃO DA UMIDADE. ....	41
FIGURA 7. EQUIPAMENTO PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS COM CO <sub>2</sub> PRESSURIZADO DEVIDAMENTE MONTADO.....	42
FIGURA 8. CURVA DE EXTRAÇÃO “MASSA TOTAL DE ÓLEO EXTRAÍDO <i>VERSUS</i> TEMPO DE EXTRAÇÃO”, COM O AJUSTE DE DUAS RETAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ENSAIO Nº 17. ....	46
FIGURA 9. DISPOSITIVO PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR ARRASTE A VAPOR. ....	49
FIGURA 10. CURVAS CINÉTICAS DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE <i>Cymbopogon winterianus</i> J. NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE P = 66,7 BAR E T = 15 °C.....	52
FIGURA 11. COMPORTAMENTO DE Y <sub>CER</sub> COMO UMA FUNÇÃO DA VAZÃO DE SOLVENTE. T = 15°C E P = 66,7 BAR (EXPERIMENTOS Nº 2, 3, 15, 17 E 19).....	53
FIGURA 12. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO NA CURVA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . ....	54
FIGURA 13. COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> EM FUNÇÃO DA PRESSÃO. ....	54
FIGURA 14. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CURVA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . P = 66,7 BAR E Q <sub>CO2</sub> = 0,85 G CO <sub>2</sub> /MIN. ....	55
FIGURA 15. COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (EXPERIMENTOS Nº 10, 16, 17, 18 E 20). ....	56
FIGURA 16. INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE SOLVENTE NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO.....	57
FIGURA 17. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO. ....	58
FIGURA 18. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . ....	59
FIGURA 19. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXTRAÇÃO NO RENDIMENTO TOTAL PARA O ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . (EXP Nº17, P = 66,7 BAR, T = 15 °C E Q <sub>CO2</sub> = 0,85 G CO <sub>2</sub> / MIN).....	60
FIGURA 20. TEORES DOS COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>C. winterianus</i> <i>VERSUS</i> VAZÃO DE CO <sub>2</sub> . ....	62
FIGURA 21. COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>C. winterianus</i> PARA DOIS NÍVEIS DE PRESSÃO OPERACIONAIS. ....	63
FIGURA 22. COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>C. winterianus</i> PARA DIFERENTES TEMPERATURAS. ....	65
FIGURA 23. TEMPO DE EXTRAÇÃO <i>VERSUS</i> TEORES DOS COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>C. winterianus</i> ....	66
FIGURA 24. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E O MODELO DE SOVOVÁ (1994) PARA A CURVA DE EXTRAÇÃO: MASSA DE ÓLEO <i>VERSUS</i> TEMPO DE EXTRAÇÃO. (EXP Nº 2, T = 15 °C; P = 66,7 BAR E Q <sub>CO2</sub> = 1,49 G CO <sub>2</sub> /MIN).....	69
FIGURA 25. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E O MODELO DE SOVOVÁ (1994) PARA A CURVA DE EXTRAÇÃO: MASSA DE ÓLEO <i>VERSUS</i> TEMPO DE EXTRAÇÃO. (EXP Nº15, T = 15 °C; P = 66,7 BAR E Q <sub>CO2</sub> = 1,19 G CO <sub>2</sub> /MIN).....	70

**ÍNDICE DE TABELAS**

TABELA 1. PROPRIEDADES FÍSICAS ASSOCIADAS A DIFERENTES ESTADOS DO FLUIDO (FRANÇA, 1999). .....	19
TABELA 2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NA EXTRAÇÃO COM CO <sub>2</sub> PRESSURIZADO. .....	51
TABELA 3. INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CO <sub>2</sub> EM RELAÇÃO AOS PRINCIPAIS COMPONENTES IDENTIFICADOS NO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . .....	61
TABELA 4. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO NA OBTENÇÃO DOS COMPONENTES DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . .....	63
TABELA 5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO NA OBTENÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES IDENTIFICADOS NO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . .....	64
TABELA 6. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXTRAÇÃO NA OBTENÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES IDENTIFICADOS NO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> . .....	66
TABELA 7. PARÂMETROS DO MODELO DE SOVOVÁ ESTIMADOS PARA AS CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>Cymbopogon winterianus</i> J. (P= 66,7 BAR E T = 15°C). .....	67
TABELA 8. COMPARAÇÃO DOS RENDIMENTOS OBTIDOS PARA CADA MÉTODO DE EXTRAÇÃO. .....	70
TABELA 9. COMPONENTES DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> OBTIDOS PARA A EXTRAÇÃO COM CO <sub>2</sub> . .....	72
TABELA 10. COMPONENTES DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> OBTIDOS PARA A EXTRAÇÃO A VAPOR. .....	73
TABELA 11. COMPONENTES DO ÓLEO DE <i>C. winterianus</i> OBTIDOS PARA A EXTRAÇÃO POR ETANOL. .....	74

## NOMENCLATURA

A – Área da seção transversal do extrator (m<sup>2</sup>)

CER – Período de taxa constante de extração

d<sub>a</sub> – Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)

d<sub>p</sub> – Diâmetro da partícula (cm)

d<sub>r</sub> – Densidade real (g/cm<sup>3</sup>)

ρ – Densidade (g/cm<sup>3</sup>)

ρ<sub>C</sub> – Densidade crítica (g/cm<sup>3</sup>)

ρ<sub>r</sub> – Densidade reduzida

ρ<sub>S</sub> – Densidade da fase sólida (g/cm<sup>3</sup>)

ρ<sub>F</sub> – Densidade da fase fluida (g/cm<sup>3</sup>)

ε – Porosidade total (leito e partículas)

FER – Período da taxa decrescente de extração

h – Distância axial (cm)

J(x,y) – Taxa de transferência de massa interfacial (g/cm<sup>2</sup> s)

K<sub>Ya</sub> – Coeficiente de transferência de massa na fase fluida (s<sup>-1</sup>)

K<sub>Xa</sub> – Coeficiente de transferência de massa da fase sólida (s<sup>-1</sup>)

m – Massa de óleo coletada (g)

m<sub>a</sub> – Massa inicial de amostra (g)

m<sub>CER</sub> – Massa de óleo coletada no período de taxa constante de extração (g)

M<sub>CER</sub> – Taxa de transferência de massa para o período de taxa constante de extração (g/min)

N – Massa de sólido livre de soluto (g)

P – Pressão (bar)

P<sub>c</sub> – Pressão crítica (bar)

P<sub>r</sub> – Pressão reduzida

P<sup>vap</sup> – Pressão de vapor (bar)

PM – Peso molecular (g/gmol)

Q<sub>CO2</sub> – Vazão de solvente (gCO<sub>2</sub>/min)

R<sub>CER</sub> – Rendimento de óleo no período de taxa de extração constante (%)

R<sub>t</sub> – Rendimento da extração (%)

t – Duração do experimento (min)

t<sub>CER</sub> – Tempo correspondente ao período de taxa constante de extração (min)

t<sub>FER</sub> – Tempo correspondente ao período de taxa decrescente de extração (min)

$t_r$  – Tempo de residência no extrator (min)

$T$  – Temperatura (°C)

$T_c$  – Temperatura crítica (°C)

$T_r$  – Temperatura reduzida

$T_b$  – Temperatura de ebulição (°C)

$u$  – Velocidade intersticial (cm/s)

$U$  – Umidade (%)

$U_s$  – é a velocidade superficial do solvente (cm/s)

$\mu$  – Viscosidade (g/cm.s)

$V$  – Volume (cm<sup>3</sup>)

$V_c$  – Volume crítico (cm<sup>3</sup>)

$v_v$  – Vazão volumétrica (cm<sup>3</sup>/min)

$\omega$  – Fator acêntrico

$X_O$  – Razão mássica do soluto e da fase sólida inerte (g soluto/g sólido inerte)

$X_K$  – Razão mássica de soluto dentro das células e da fase sólida inerte (g soluto-cel/g sólido inerte)

$X_p$  – Razão mássica do soluto de fácil acesso da célula e da fase sólida inerte (g soluto/g sólido inerte)

$Y_{CER}$  – Razão da massa do soluto na fase fluida, na saída do leito, para o período da taxa constante de extração (g óleo/gCO<sub>2</sub>)

$Y^*$  – Solubilidade (g óleo/gCO<sub>2</sub>)

---

Capítulo 1  
Introdução Geral

---

## 1. Introdução geral

### 1.1 - Considerações iniciais

Nas últimas décadas tem sido observado um crescente interesse por produtos naturais puros, resultante da conscientização dos consumidores na busca por uma melhor qualidade de vida. Tal comportamento gerou uma maior preocupação em se desenvolver novos processos industriais, com base a atender as exigências do mercado em desenvolvimento. Observa-se uma tendência por parte das indústrias (principalmente farmacêuticas, alimentícias e petroquímicas) em substituir processos convencionais de extração, uma vez que, juntamente com o produto desejado, tais processos costumam arrastar parte do solvente utilizado, provocando alterações na composição, sabor, aroma e vida de prateleira dos produtos (Sousa, 2001a). A procura por melhorias na qualidade dos produtos levou a um crescente uso, nos últimos anos, do processo de separação com fluido supercrítico e/ou subcrítico. Sua principal vantagem em relação aos métodos de extração convencionais é que o extrato solubilizado pode ser separado completamente do solvente por um simples abaixamento de pressão e/ou temperatura (Rozzi *et al.*, 2002), produzindo um produto livre de solvente e ainda pode extrair ou fracionar materiais em condições brandas de temperatura e pressão (Spiliotis *et al.*, 1994). No caso de produtos naturais, onde a existência de compostos termolábeis influencia nas condições da extração, o emprego de baixas temperaturas favorece esta operação, que neste caso ocorrerá com maior rapidez e seletividade devido às propriedades de transporte favoráveis destes fluidos (Pereira, 2002).

A aplicação de fluidos supercríticos baseia-se, essencialmente, na habilidade da variação da densidade do solvente quando nas proximidades do ponto crítico, permitindo que pequenas variações da pressão e/ou temperatura tenham grande influência sobre seu poder de solvatação. Logo, estas variáveis apresentam-se como dois dos parâmetros mais importantes na extração de uma dada substância por fluidos pressurizados (Brunner, 1994; Müller, 2001).

No caso da extração sob altas pressões, considera-se um bom solvente aquele capaz de solubilizar o soluto presente em um substrato sem alterar quimicamente a matriz sólida ou o próprio soluto (McHugh & Krukoni, 1986). O CO<sub>2</sub> é um dos solventes mais utilizados por apresentar condições críticas amenas (31,1°C e 73,8 bar), aliado ao fato de ser atóxico, não inflamável e de custo relativamente baixo (Sant'Ana, 1996; Pereira, 2002).

A extração de produtos naturais utilizando CO<sub>2</sub> como solvente tem sido muito empregada ultimamente, apesar disso o comportamento do solvente frente aos componentes a serem extraídos ainda é tema para muitos estudos, principalmente com relação às condições operacionais de extração, pressão, temperatura e vazão (Oliveira, 2001).

No caso de óleos essenciais, o processo de extração é, na maioria dos casos, conduzido num extrator de leito fixo, onde a informação necessária para a resolução das equações de balanço de massa consiste na solubilidade da mistura no solvente extrativo (Foust *et al.*, 1982).

A *Cymbopogon winterianus* Jowitt é uma espécie perene, aromática, cultivada em várias partes do mundo (Prakasa Rao *et al.*, 1988). Pertence a família Poaceae e é conhecida por ser uma planta muito resistente, podendo ser cultivada em vários tipos de solo. Na medicina popular, suas folhas são utilizadas contra febre amarela e como repelente para mosquitos, inclusive o *Aedes aegypti* (Tawatsin *et al.*, 2001). O óleo essencial extraído por destilação a vapor é muito utilizado nas indústrias farmacêuticas, na produção de cosméticos e principalmente na perfumaria (Tanu & Adholeya, 2004).

Em virtude de suas importantes aplicações, este trabalho teve como enfoque a otimização do processo de extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt com CO<sub>2</sub> pressurizado, bem como a devida caracterização da composição do óleo.

Para isso foram avaliados os efeitos das variáveis de processo, citam-se: vazão de solvente, pressão e temperatura sobre o rendimento total, a cinética de extração e a composição do óleo obtido.

## **1.2 - Objetivos**

### **1.2.1 - Objetivo geral**

Ampliação do conhecimento científico com relação ao uso da extração com fluido pressurizado aplicado a plantas obtidas na região Nordeste, cujo óleo apresenta potencial para uso industrial, além de propriedades de ação medicinal comprovadas cientificamente ou na medicina caseira.

### 1.2.2 - *Objetivos específicos*

➤ Extração do óleo essencial de citronela Java (*Cymbopogon winterianus* J.), utilizando a extração com CO<sub>2</sub> pressurizado, determinando-se curvas de extração e efetuando-se a medição de solubilidade do óleo extraído.

➤ Avaliar a influência da temperatura, pressão e vazão de solvente na solubilidade do óleo.

➤ Analisar a composição química do óleo e a influência das variáveis de processo em sua constituição.

➤ Extração do óleo por métodos convencionais (extração por arraste a vapor e extração por solvente orgânico) a fim de se comparar o rendimento da extração, bem como a composição do óleo obtido pelos diferentes métodos.

➤ Aplicar modelos matemáticos adequados ao sistema com o intuito de se modelar curvas de extração que serão de vital importância na simulação de processos, visando o fornecimento de subsídios para aplicações em nível industrial.

O presente trabalho encontra-se dividido em sete capítulos. O capítulo 1 aborda algumas considerações iniciais e apresenta os objetivos do trabalho. No capítulo 2 encontram-se apresentados os aspectos teóricos para a compreensão do processo de extração com fluido pressurizado, destacando ainda as técnicas convencionais de extração. O capítulo 3 traz o Estado da Arte para os fluidos pressurizados, incluindo alguns modelos matemáticos que descrevem o processo.

No capítulo 4 encontram-se descritas as metodologias empregadas no preparo das amostras, no procedimento de operação experimental, na determinação da solubilidade e da composição do óleo, bem como as metodologias adotadas para os métodos de extração convencionais.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos para a extração da espécie em estudo. São apresentadas as curvas de extração obtidas para várias condições operacionais, sendo mostradas a influência dessas condições no rendimento da extração, no comportamento da solubilidade e na composição do óleo *Cymbopogon winterianus* Jowitt. Este capítulo ainda traz a modelagem das curvas de extração e se encerra com uma comparação entre as três técnicas de extração empregadas (extração a vapor, com solvente orgânico e com CO<sub>2</sub> pressurizado) em termos de rendimento da extração e composição do óleo obtido.

No capítulo 6 encontram-se as conclusões em termos de otimização da obtenção do óleo de *Cymbopogon winterianus* J, destacando-se as melhores condições operacionais observadas para sua extração, os maiores valores de rendimento obtidos e uma avaliação com relação à composição química do óleo para cada técnica de extração empregada.

Os capítulos 7 e 8 encerram o trabalho, trazendo respectivamente, a bibliografia consultada e os anexos com algumas informações complementares.

---

Capítulo 2  
Aspectos Teóricos

---

## **2.Aspectos teóricos**

### **2.1 - Óleos essenciais**

Os óleos essenciais ou voláteis correspondem aos principais componentes odoríferos encontrados nas plantas. Pelo fato de evaporarem quando expostos ao ar, na temperatura ambiente, são denominados óleos voláteis, refringentes, etéreos ou essenciais. Tais óleos são formados num grande número de plantas como subprodutos do metabolismo secundário (Corazza, 2002).

São numerosos os vegetais que armazenam óleos essenciais em células ou glândulas de seus tecidos. Tais reservatórios podem achar-se em qualquer órgão da planta, desde as raízes até os frutos (Rizzini & Mors, 1995).

Os óleos essenciais não são substâncias puras, mas sim misturas contendo proporções variáveis de éteres, ésteres, álcoois, fenóis, aldeídos, ácidos, cetonas e hidrocarbonetos de estrutura aromática ou terpênica (Povh, 2000).

Quanto às suas características, em geral, apresentam densidade menor que a da água, alto índice de refração e sensibilidade à luz e ao ar. Com relação à coloração, podem variar de totalmente incolores a fortemente dourados, passando por nuances esverdeadas, ambarinas ou amareladas (Corazza, 2002).

#### **2.1.1 - Aplicações dos óleos essenciais**

Entre as aplicações dos óleos essenciais, destacam-se as que se baseiam nas propriedades de odor e sabor, como também as baseadas nas propriedades físicas e químicas, distinguindo-se, entre essas, a ação fisiológica que muitas exercem sobre o organismo animal.

Segundo Marques (1958), entre as aplicações genéricas mais importantes destacam-se:

- a) as baseadas no odor, que constituem os fundamentos da indústria e da arte da perfumaria, bem como da aromatização de produtos industriais;
- b) as que se fundamentam no sabor, proporcionando a indústria de alimentos e de bebidas, alcoólicas ou não, recursos importantes para a valorização desses produtos;

- c) as que se baseiam nas características físicas e químicas, possibilitando a obtenção de produtos terapêuticos, de solventes e de emulsivos industriais, e ainda, de produtos intermediários ou iniciais para processos sintéticos visando substâncias muito variadas;
- d) as que se baseiam na associação odor-sabor, que permitem a valorização e maior consumo de produtos comestíveis, tais como os de confeitaria.

### ***2.1.2 - Composição química dos óleos essenciais***

Os óleos essenciais são misturas complexas altamente variadas. Estes óleos são constituídos por uma grande variedade de compostos orgânicos naturais e quimicamente de muitos grupos funcionais e estruturas moleculares. A faixa de peso molecular destes componentes é um pouco limitada, visto que na maior parte são voláteis (Rogers, 1981) e são constituídos de substâncias insolúveis em água, mas solúveis em solventes polares (Braverman, 1986).

Quase todas as substâncias encontradas nos óleos essenciais são constituídas de carbono e hidrogênio ou de carbono, hidrogênio e oxigênio. Segundo Lédo (1999), a composição química dos óleos essenciais é determinada por dois fatores: um relativo à técnica de extração empregada e o outro intrínseco à planta (a biossíntese das moléculas constituintes).

Por intermédio da utilização da extração a vapor, somente os componentes voláteis e insolúveis na água são isolados da planta. Alguns componentes existentes nas plantas não entram na composição dos óleos essenciais. Entre eles, incluem-se todas as moléculas solúveis na água, como os ácidos e açúcares, e as moléculas de grande massa molecular ou com uma polaridade muito alta para evaporar junto com o vapor, como os taninos, flavonóides, carotenóides e polissacarídeos (Lédo, 1999).

Cada componente de um óleo essencial tem um perfil característico e cada aroma e sabor é uma combinação dos perfis de seus constituintes (Magalhães, 1985 *apud* Lédo, 1999).

Os componentes químicos dos óleos essenciais podem ser classificados em dois grupos de origem distinta: o grupo dos terpenos e o grupo de compostos aromáticos derivados do fenilpropano. Sendo que, apenas os terpenos mais voláteis estão presentes nos óleos essenciais, ou seja, aqueles cujo peso molecular não é tão alto: mono e sesquiterpenos. Os monoterpenos estão quase sempre presentes, podendo ser acíclicos, monocíclicos ou

bicíclicos. Às vezes, constituem acima de 90% do óleo essencial (Bruneton, 1995 *apud* Léo, 1999).

Existem alguns fatores que influenciam na composição dos óleos essenciais, como por exemplo: a região de cultivo, o clima, a presença de acidentes geográficos, a idade do terreno, o processo de colheita e o método de extração (Corazza, 2002; Amorim, 2002).

### **2.1.3 - Ocorrência no Brasil**

O Brasil é um grande produtor de óleos essenciais e de alguns de seus componentes puros. As essências produzidas no país abrangem os óleos cítricos, de pau-rosa, de sassafrás, menta, eucalipto, gerânio, capim-limão, citronela, vetiver, palmarosa, cravo, etc. As substâncias puras mais importantes obtidas dos mesmos são o citronelal, linalol, safrol, mentol, eucaliptol, geraniol e eugenol (Rizzini & Mors, 1995).

Atualmente está em curso um programa piloto para proteção das florestas tropicais do Brasil, que visa ao levantamento botânico e químico da flora aromática da Amazônia. Até o ano de 2002, haviam sido coletadas 378 plantas aromáticas, que produziram 272 óleos essenciais e 37 aromas de frutos e flores que tiveram quase todos os componentes voláteis determinados. A execução do projeto propiciou um crescimento do Banco de Dados das Plantas Aromáticas da Amazônia, que até 2002 já computava, somente com propriedades inseticidas e fungicidas, cerca de 1200 espécies (Corazza, 2002).

Embora as plantas aromáticas, condimentares e medicinais constituam fontes reais e potenciais matérias-primas de crescente demanda, seu cultivo não recebe a devida atenção. Quanto à produção brasileira, cerca de 80% dos óleos essenciais se destina ao mercado externo. Sendo que esta provém do cultivo de um limitado número de espécies exóticas introduzidas e de espécies nativas em processo de puro extrativismo. De acordo com Corazza (2002) o cultivo de plantas condimentares no Brasil é ainda bastante incipiente, sendo insuficiente para suprir o mercado interno. Com exceção do cravo-da-índia, da pimenta-do-reino e do gengibre, todos os demais condimentos e seus óleos essenciais são importados, inclusive a canela, o louro, o alecrim, a erva-doce e a noz-moscada, o que é extremamente inadmissível uma vez que o Brasil teria totais condições de produzi-los.

#### 2.1.4 – *Citronela Java (Cymbopogon winterianus Jowitt)*

A *Cymbopogon winterianus* Jowitt é uma planta originária do Sudeste da Ásia, pertencente à família Poaceae, que apresenta folhas verdes longas, simples, lineares, alternas e com lígula entre o limbo e a bainha (Figura 1). É uma planta herbácea tropical, de ciclo perene, que pode atingir até 1,5 metros de altura (Corazza, 2002).



Figura 1. *Cymbopogon winterianus* Jowitt.

É conhecida por ser uma planta muito resistente, que pode crescer em solos de características muito variadas (desde solos ricos em lama até solos lateríticos), mas com preferência pelos bem drenados e ricos em nutrientes (Tanu & Adholeya, 2004). Esta espécie é largamente cultivada na Ásia e em alguns países da América Central (Müller *et al.*, 2001). Mostrou-se facilmente cultivável em regiões de clima tropical, se adaptando muito bem em diversas regiões do Brasil, onde é comumente conhecida por Citronela Java. Na medicina popular, suas folhas são utilizadas contra febre amarela e como repelente para mosquitos, inclusive o *Aedes aegypti* (Tawatsin *et al.*, 2001).

#### 2.1.5 - Óleo de *Cymbopogon winterianus* Jowitt

O óleo extraído por destilação a vapor é muito utilizado na indústria farmacêutica, na produção de cosméticos e principalmente na perfumaria (Tanu & Adholeya, 2004). É

comumente empregado na produção de desodorantes, perfumes, repelentes para mosquitos e na saborização e aromatização de bebidas (Prakasa Rao *et al.*, 1988).

Suas principais propriedades sensoriais qualitativas são frescor, intensidade cítrica, e aroma levemente frutal semelhante ao óleo de capim-limão (Corazza, 2002).

Quanto à composição química, um estudo realizado por Akhila (1986) apresentou as seguintes percentagens relativas dos constituintes do óleo de *Cymbopogon winterianus* Jowitt obtido por arraste a vapor: citronelal (32,7%), citronelol (12,5%), geraniol (23,9%), limoneno (1,3%), linalol (1,5%), acetato de linalil (2,0%), cariofileno (2,1%), acetato de citronelil (3,0%), formato de geranil (2,5%) acetato de geranil (3,2%), nerol (7,7%), elemol (6,0%), metil isoeugenol (2,3%), farnesol (0,6%), e traços de metil heptenona, butirato de citronelil e metil eugenol. Tais percentagens apenas fornecem uma idéia da constituição do óleo, uma vez que a composição química dos óleos essenciais pode variar tremendamente conforme o tipo de solo de cultivo da planta, a época de colheita e o método de extração empregado, dentre outras variáveis, conforme visto anteriormente (Amorim, 2002).

## ***2.2 - Métodos de extração convencional***

As técnicas para a extração de componentes ativos de substratos naturais evoluíram consideravelmente nos últimos anos. Os primeiros processos de extração foram de digestão de flores e condimentos, em óleos e gorduras, e de ervas e partes de plantas em água e vinho. Óleos essenciais e fixos eram obtidos por extração a frio. Em seguida, surgiu uma técnica de extração chamada de "enfleurage", que consiste na absorção de substâncias voláteis de flores e plantas sobre gorduras.

Mais tarde, no caso de produtos voláteis, predominou a destilação por arraste de vapor d'água, sendo muito empregado também o processo de extração de matérias-primas por diversos solventes, como por exemplo: acetona, álcoois metílico, etílico e propílico, benzeno, pentano, hexano e diversos solventes clorados.

### ***2.2.1 - Extração a vapor***

Em sua maioria, os óleos essenciais são obtidos por destilação a vapor ou, no sentido mais geral, por hidrodestilação (Guenther, 1972). Os óleos voláteis são vaporizados quando o

material que os contém é submetido a uma corrente de vapor. A mistura dos vapores de óleo e água é conduzida a um condensador, onde os vapores tornam-se líquidos, sendo posteriormente recolhidos num separador.

Entre os processos convencionais de extração do óleo essencial destacam-se as três seguintes categorias: destilação com água, destilação a vapor úmido e destilação a vapor seco. As três categorias envolvem vários processos físico-químicos e estão sujeitas, segundo Lédo (1999), às mesmas considerações teóricas: hidrodifusão, hidrólise de certos componentes dos óleos essenciais e decomposição ocasionada pelo calor.

O processo de hidrodifusão consiste na difusão dos óleos essenciais e água quente através das membranas da planta. Ele se dá quando, na temperatura de ebulição da água, uma parte do óleo volátil dissolve-se na água presente no interior das células. A solução formada por óleo e água atravessa, por osmose, as membranas, e por fim alcança a superfície exterior, na qual o óleo é vaporizado pela ação do calor.

Alguns materiais constituintes dos óleos essenciais são passíveis de hidrólise (Bernardo-Gil *et al.*, 2003), que pode ser definida como uma reação química entre estes constituintes e a água. Tais produtos naturais que sofrem hidrólise são formados basicamente de ésteres, que formam álcool e ácido quando submetidos a elevadas temperaturas.

A temperatura é um fator muito importante no que diz respeito à extração de óleos essenciais. Inicialmente ela é baixa, porque primeiro são vaporizadas as substâncias voláteis (de baixo ponto de ebulição) que se encontram livres devido à trituração do material. Quando os constituintes de alto ponto de ebulição começam a predominar nos vapores e a quantidade de óleo vaporizada existente na mistura de vapores decresce, a temperatura aumenta gradativamente até atingir a saturação do vapor na dada pressão (Lédo, 1999). Praticamente todos os constituintes dos óleos essenciais são instáveis sob altas temperaturas. Com o propósito de se obter óleo de melhor qualidade, é necessário que sejam mantidas baixas temperaturas durante a extração dos óleos essenciais. Para o caso em que as altas temperaturas sejam exigidas, que o tempo de contato seja o menor possível.

#### ***a. Método de destilação com água***

Quando é empregado o método de destilação com água, o material a ser destilado é colocado diretamente em contato com a água em ebulição. O material pode ficar submerso ou

na superfície, dependendo da sua densidade. A água pode ser aquecida de várias maneiras: fogo direto, camisa de vapor, serpentina com vapor ou fluido aquecido. Este método é recomendado para matérias-primas que formam uma torta compacta, não deixando o vapor penetrar. Após o aquecimento da água, o vapor que se forma carrega os óleos voláteis que, por sua vez, são resfriados por meio de um condensador. Na destilação com água, a corrente gasosa está saturada e nunca superaquecida.

### ***b. Método de destilação a vapor úmido***

Neste método, o material a ser destilado é colocado sobre uma placa perfurada, a uma certa distância do fundo do extrator. A parte inferior é preenchida com água até a placa perfurada. A água é então aquecida e o vapor, que carrega os óleos voláteis, são condensados, através de um condensador e separados em decantadores apropriados. Na destilação a vapor úmido, o material está em contato com o vapor d'água e não com a água em ebulição.

### ***c. Método de destilação a vapor seco***

Consiste no método de extração de óleos essenciais mais difundido. Nele, o vapor é gerado por meio de caldeiras ou autoclaves (ver Figura 2), podendo ser saturado ou superaquecido e, freqüentemente encontra-se a pressões mais altas que a atmosférica.

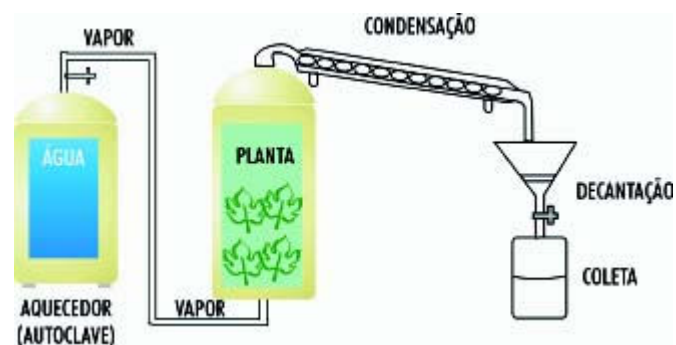


Figura 2. Conjunto utilizado na extração de óleos essenciais por arraste a vapor.

O vapor é introduzido em uma câmara de expansão do extrator, antes de passar pela placa perfurada, onde é colocada a matéria-prima.

O calor do vapor faz com que as paredes celulares se abram. Dessa forma, o óleo que está entre as células evapora junto com a água e vai para o tubo de resfriamento. Os óleos essenciais não se misturam (ficam sobre a água por serem mais leves) e, portanto podem ser facilmente retirados.

Os três efeitos que acompanham a hidrodestilação (difusão, hidrólise e decomposição) podem ocorrer simultaneamente, com um afetando o outro. A taxa de difusão aumentará em função do aumento da temperatura (Lédo, 1999). A solubilidade do óleo essencial na água sempre aumenta com a elevação da temperatura. Por sua vez, como o produto da hidrólise é solúvel na água, esta mistura afetará o processo de difusão.

Nos dois tipos de destilação, com água e vapor úmido, a temperatura é determinada pela pressão de vapor da operação, em torno de 100 °C. Quanto à destilação com vapor seco, a temperatura de operação pode estar acima de 100 °C, dependendo do tipo de vapor utilizado.

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

- Manter uma temperatura tão baixa quanto possível, não esquecendo, entretanto, que a taxa de extração será determinada pela temperatura.
- O processo, normalmente à pressão atmosférica, deve ser conduzido sob vácuo se os constituintes do óleo hidrolisarem facilmente.
- Separada da camada oleosa, a fase aquosa pode ser reconduzida para o destilador, pois freqüentemente contém constituinte valioso em solução, como acontece com os óleos de rosa e de laranja.

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

### ***2.2.2 - Extração por solvente orgânico***

Consiste numa técnica relativamente moderna, usada no mundo todo para obter maior rendimento ou produtos que não podem ser obtidos por nenhum outro processo. As plantas

são imersas no solvente adequado (acetona ou qualquer outro derivado do petróleo), e a separação realiza-se quimicamente, sendo o solvente posteriormente removido por evaporação ou destilação à pressão reduzida, deixando um extrato denso e resinoso. Os óleos extraídos por solventes orgânicos são relativamente escuros, pois contêm os pigmentos da planta que não são voláteis (Povh, 2000). Neste caso, os óleos obtidos normalmente não são usados em aromaterapia, pois geralmente contêm vestígios do solvente.

O grande problema com uso dos solventes é o fato de ser praticamente impossível remover todo o solvente residual sem um grande dispêndio de energia e custos (Bernardo-Gil *et al.*, 2003). Além do mais, o solvente pode promover uma alteração química nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores. Portanto, na maioria dos casos, o solvente residual pode ser indesejável nos produtos farmacêuticos e aromáticos, devido à sua toxicidade ou mesmo pela interferência no sabor e no aroma do extrato obtido.

O uso do método de extração por solventes orgânicos depende da distribuição e proporção do constituinte solúvel no sólido, da natureza dos sólidos e do tamanho das partículas. Alguns fatores exercem influência na velocidade de extração, como o tamanho das partículas sólidas, a seletividade do solvente e a viscosidade. A agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente, sendo a solubilidade do soluto no solvente aumentada em temperaturas mais elevadas (Treybal, 1977).

### ***2.3 - Propriedades físico-químicas dos gases comprimidos***

Gases comprimidos têm sido propostos como solvente para diversos processos de extração e purificação. Isso ocorre devido às propriedades físico-químicas destes serem intermediárias entre as dos gases e líquidos. Esses gases apresentam elevados valores de difusividade se comparado aos líquidos, o que facilita a penetração na matriz sólida e, associada às altas taxas de transferência de massa, confere a estes compostos boas propriedades de solvatação até mesmo quando comparados com compostos orgânicos pouco voláteis, pois suas altas densidades e as baixas viscosidades cinemáticas possibilitam uma maior dissolução do soluto. Isto favorece a convecção natural que, no caso dos gases, passa a ser maior que para os líquidos (Debenedetti & Reid, 1986).

Para conhecer o processo de transferência de massa é importante conhecer o coeficiente de difusão no soluto, a viscosidade e a densidade do solvente, bem como a seletividade e a solubilidade do soluto no solvente.

Em condições adequadas de pressão e temperatura, os gases comprimidos têm densidade semelhante aos líquidos e conseqüentemente, boas propriedades de solubilização, entretanto a seletividade destes gases pode ser variada significativamente pela alteração da pressão ou temperatura, o que não ocorre no caso de solventes líquidos. Por outro lado, o fato de apresentarem baixa viscosidade e altos valores de difusividade, que são propriedades de um gás, favorece o aumento do poder de penetração na matriz sólida. Estas propriedades são responsáveis pelas altas taxas de transferência de massa observadas quando gases comprimidos são usados como solvente (Queiroz, 1993). Esses gases são capazes de dissolver compostos orgânicos de baixa volatilidade, mas para isso ocorrer é necessário que o solvente comprimido tenha uma alta densidade. Uma importante característica deles é o fato de que pequenas alterações na pressão, ou temperatura provocam grandes alterações na densidade da substância. Desse modo, não é toda a região supercrítica que interessa no processo de extração.

A Figura 3 apresenta o diagrama pressão *versus* temperatura para o CO<sub>2</sub>, com a densidade como parâmetro.

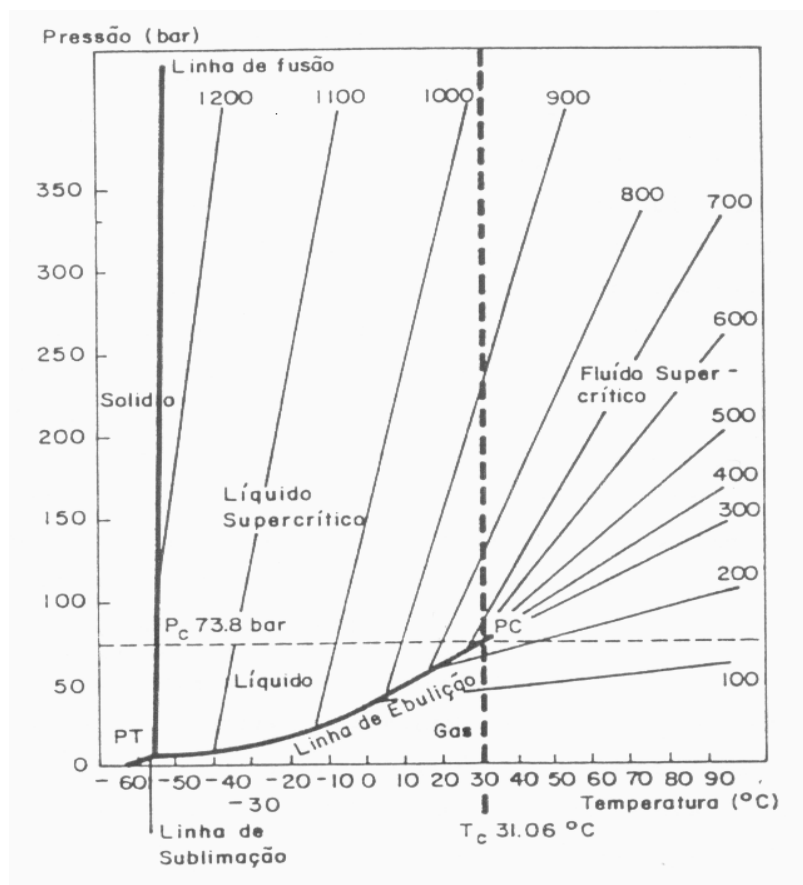


Figura 3. Diagrama de fases pressão versus temperatura do CO<sub>2</sub> (Bott, 1982).

Utilizando a nomenclatura proposta por Germer (1989), para denominar as regiões adjacentes ao ponto crítico, temos que a região delimitada pelas linhas de vaporização, liquefação e pressão crítica é denominada **região líquida subcrítica (LSBC)** e a extração que emprega este fluido como solvente chama-se **extração líquida subcrítica (ELSBC)**. A região de temperatura maior que  $T_c$  e pressão menor que  $P_c$  é chamada de região gasosa e a extração nesta região denomina-se de **extração gasosa (EG)**. O fluido com pressões superiores a  $P_c$  e temperaturas inferiores a  $T_c$  denomina-se **líquido supercrítico (LSC)** e o processo que emprega este fluido denomina-se **extração líquida supercrítica (ELSC)**. Por último, um fluido a temperatura e pressão acima dos valores de  $T_c$  e  $P_c$  denomina-se **fluido supercrítico** e seu processo é denominado **extração supercrítica (ESC)**.

De acordo com o diagrama de fases, nenhuma propriedade física da fase se altera bruscamente quando se move do estado supercrítico para o estado líquido ou gasoso. Deste modo, regras que valem para estado supercrítico normalmente são válidas também para líquidos e gases próximos ao ponto crítico (Ferreira, 1991; Queiroz, 1993).

### ***2.3.1 - Densidade***

A densidade consiste num importante parâmetro para se compreender o poder de solvatação de uma substância nas diversas fases de um solvente e pode ser controlada externamente por variáveis como pressão e temperatura (Brunner, 1994).

Ao adicionar a densidade no diagrama de fases  $P \times T$ , como mostra a Figura 3, pode-se visualizar facilmente a influência da pressão e da temperatura nas características deste parâmetro (Bott, 1982). Nota-se que as linhas de densidade obtidas são retilíneas e que é observada uma continuidade das mesmas ao passar do estado líquido para o estado supercrítico ou do estado supercrítico para o estado gasoso, mostrando que estas mudanças de estado não afetam o comportamento da densidade. No entanto, ao passar do estado gasoso para o estado líquido, observamos a descontinuidade da curva de densidade, mostrando a variação brusca da densidade nesta mudança de fase. Na região supercrítica, pequenas variações de pressão e temperatura provocam mudanças significativas na densidade e, logo abaixo do ponto crítico, pequenas variações da pressão não são tão significativas como são para as variações da temperatura. Observa-se que ao aumentar a pressão, mantendo a

temperatura constante, a densidade eleva-se, porém diminui ao aumentar a temperatura isobaricamente.

Na região próxima ao ponto crítico observa-se uma acentuação na inclinação e na proximidade das linhas de densidade constante. Em virtude disso, nessa região, a influência da temperatura sobre a densidade é maior que a influência da pressão. Conclui-se dessa forma, que a densidade é mais sensível a temperaturas próximas ao ponto crítico do que a elevadas pressões, e assim quando o solvente está nesta região, o seu poder de solvatação pode ser descrito através do comportamento da densidade. Esta influência também pode ser vista pelo diagrama pressão reduzida *versus* densidade reduzida da Figura 4.

Na região supercrítica, logo acima do ponto crítico ( $1,0 < Tr < 1,6$ ), pequenas variações de pressão ou temperatura causam grandes mudanças na densidade. Observa-se que na região supercrítica, a elevadas temperaturas reduzidas ( $Tr > 1,6$ ), a influencia da temperatura sobre a densidade é menor e para obtermos elevadas densidades são necessárias altíssimas pressões. Para o fluido a pressão reduzida menor que 1,0 os valores de densidade assemelham-se ao do gás. A região da fase líquida logo abaixo do ponto crítico ( $0,95 < Tr < 1,0$ ), conhecida como região de líquido próximo do ponto crítico, caracteriza-se também pela sensibilidade da densidade à variação da pressão e temperatura. Estas duas regiões, que se encontram hachuradas na Figura 4, são as de maior interesse na extração com gases comprimidos (King *et al.*, 1983).

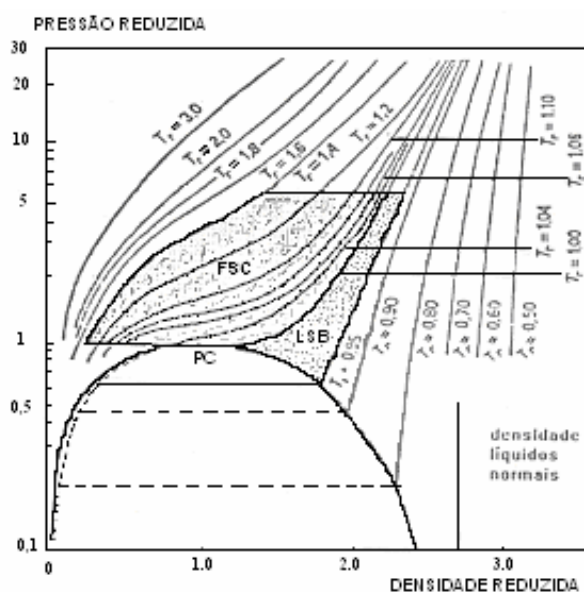


Figura 4. Diagrama pressão reduzida versus densidade reduzida com as regiões de fluido supercrítico(FSC) e líquido próximo ao ponto crítico (LSB) de interesse na extração crítica (King *et al.*, 1983; Ferreira, 1991).

As propriedades físicas do dióxido de carbono puro foram obtidas, a partir de dados experimentais, para uma ampla faixa de temperatura e pressão por Angus *et al.* (1976).

Como mostra a Tabela 1, as densidades do fluido supercrítico têm valores próximos às do estado líquido, chegando a ser 100 vezes maior que as densidades características dos gases.

Tabela 1. Propriedades físicas associadas a diferentes estados do fluido (França, 1999).

ESTADO	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	DIFUSIVIDADE (cm <sup>2</sup> /s)	VISCOSIDADE (g/cm.s)
<b>Gás</b> P = 1 bar T = 15 - 30 °C	(0,6 - 2) x 10 <sup>-3</sup>	0,1 - 0,4	(1 - 3) x 10 <sup>-4</sup>
<b>Líquido</b> P = 1 bar T = 15-30 °C	0,6 - 1,6	(0,2 - 2) x 10 <sup>-5</sup>	(0,2 - 3) x 10 <sup>-2</sup>
<b>Supercrítico</b> P = P <sub>C</sub> , T <sub>C</sub> = T P = 4P <sub>C</sub> , T = T <sub>C</sub>	0,2 - 0,5	0,7 x 10 <sup>-3</sup>	(1 - 3) x 10 <sup>-4</sup>
	0,4 - 0,9	0,2 x 10 <sup>-3</sup>	(3 - 9) x 10 <sup>-4</sup>

### 2.3.2 - Viscosidade

No caso de fluidos sob altas pressões, sua viscosidade depende muito da pressão e temperatura, especialmente quando nas proximidades do ponto crítico. A viscosidade de um dado solvente é pelo menos quatro vezes maior quando líquido do que na região próxima ao ponto crítico, podendo alcançar valores maiores pela modificação de algumas condições de operação (Queiroz, 1993). Em geral, com o aumento da temperatura e pressão, os fluidos supercríticos apresentam um decréscimo na viscosidade e aumento da densidade (Rodrigues, 1996).

A avaliação da viscosidade é importante no estudo das taxas de transferência de massa (Brunner, 1994) e a escolha do método na sua determinação está relacionada com a pressão de operação e com a densidade do sistema.

Para a predição da viscosidade em sistemas usando fluidos supercríticos a mistura soluto-solvente é tratada como uma solução de diluição infinita, uma vez que a quantidade de soluto é bastante pequena quando comparada com a quantidade de solvente. O método mais adequado, citado na literatura, para sistemas a altas pressões é o de Reichemberg (Reid *et al.*,

1988). Neste método considera-se a propriedade do solvente como função das condições de operação como temperatura e pressão. O método de Reichenberg é dado por:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \frac{Q \{(A \cdot Pr)^{3/2}\}}{\{B \cdot Pr + (1 + C \cdot Pr \cdot D)^{-1}\}} \quad (1)$$

Em que:

A,B,C são constantes que dependem da temperatura;

Q = 1,0 para substâncias apolares, como o CO<sub>2</sub> (adimensional);

$\mu_0$  - viscosidade a baixa pressão, que é corrigida para alta pressão ( $\mu_P$ ). Seu valor pode ser determinado pelo método de Chung *et al.* descrito por Reid *et al.* (1988) como:

$$\mu_0 = 40,785 \left\{ \frac{F_c (PM \cdot T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \right\} \quad (2)$$

Em que:

PM - peso molecular do solvente (g/mol)

T - temperatura de operação (K)

V<sub>C</sub> - volume crítico do solvente (cm<sup>3</sup>/mol)

$\Omega_v$  - viscosidade de colisão (adimensional)

F<sub>C</sub> = 1 - 0,2756  $\varpi$  (adimensional)

$\varpi$  - fator acêntrico (adimensional)

Na literatura podem ser encontrados vários métodos para predição da viscosidade, como o método de Lucas (Reid *et al.*, 1988) e o método de Autunin & Sakhaetdinov (Sovová *et al.* 1994), sendo que todos eles apresentam limitações na sua aplicação. Este último prediz a viscosidade para faixas de temperatura acima de 220 K e pressões até 1200 bar. Esta correlação foi empregada para o dióxido de carbono e utiliza vários parâmetros nem sempre de fácil determinação, o que torna seu uso difícil.

### 2.3.3 - Coeficiente de difusão binário

Com respeito à difusividade dos gases pressurizados, temos que, em geral, estes gases apresentam maiores valores de difusividade que os solventes convencionais, mesmo quando na forma liquefeita a altas pressões ou próximas ao ponto crítico. São conhecidas várias correlações para o cálculo da difusividade (Debenedetti & Reid, 1986), no entanto, tais correlações não predizem bem o comportamento da difusão em função da pressão e temperatura para sistemas a altas pressões.

As principais equações que descrevem a difusão do soluto no solvente são: a equação modificada de Stokes-Einstein e a correlação baseada no diâmetro do soluto e do solvente considerando a teoria da esfera rígida (Liong *et al.*, 1991).

Entre as equações que utilizam a equação de Stokes-Einstein, tem-se o método adotado por Wilke-Chang para determinar a difusão em misturas líquidas binárias a diluição infinita (Reid *et al.*, 1988). A difusividade calculada pelo método de Wilke-Chang é dada por:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot T \cdot (\phi \cdot PM)^{1/2}}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3)$$

Em que:

$D_{AB}$  – coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>/s)

$\mu_B$  - viscosidade do solvente puro (cP)

$V_A$  - volume molar do soluto (cm<sup>3</sup>/mol)

PM - peso molecular do solvente (g/mol)

$\phi = 1,0$  para CO<sub>2</sub> (adimensional)

T – temperatura de operação (K)

Debenedetti & Reid, (1986) verificaram várias correlações para a determinação do coeficiente de difusão em sistema supercrítico e observaram que a maioria delas superestima os valores deste coeficiente, exceto a equação de Wilke – Chang.

Alguns métodos devem sofrer correção quando usados para altas pressões. É o caso do método de Fuller *et al.* (Reid *et al.*, 1988), que foi desenvolvido para sistemas a baixas pressões e misturas binárias gasosas e do método de Reddy & Doraiswamy que estima o coeficiente para misturas líquidas binárias à diluição infinita (Reid *et al.*, 1977).

A equação de Fuller *et al* é dada por:

$$D_{AB} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{\left\{ P \cdot (M_{AB})^{1/2} \left[ (\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2 \right\}} \quad (4)$$

Em que:

P - pressão (bar).

$M_{AB}$  - peso molecular da mistura (g/mol).

T - temperatura (K).

$\sum v_i$  – corresponde ao somatório dos volumes de difusão atômica para os componentes A e B ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

Já a equação de Reddy & Doraiswamy é:

$$D_{AB} = \frac{K \cdot M_B^{1/2} \cdot T}{\mu_B (V_A V_B)^{1/3}} \quad (5)$$

Em que:

$\mu_B$  - viscosidade do solvente (cP)

$V_A$  - volume molar do soluto, ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$V_B$  - volume molar do solvente, ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$K = 10 \cdot 10^{-8}$  para  $V_B/V_A \leq 1,5$  (adimensional)

$K = 8,5 \cdot 10^{-8}$  para  $V_B/V_A \geq 1,5$  (adimensional)

T - temperatura (K)

#### **2.3.4 - Solubilidade**

Alguns trabalhos determinaram experimentalmente a solubilidade de certas substâncias em  $\text{CO}_2$  pressurizado (Taniguchi *et al*, 1985; Brunetti *et al*. 1989; Germer, 1989; Ferreira, 1991; Queiroz, 1993).

Em geral, a solubilidade aumenta próximo ao ponto crítico, mas aumentos adicionais na pressão não indicam incrementos significativos na solubilidade. Germer (1989) observou na extração líquida subcrítica (ELSBC) com cravo-da-índia que a solubilidade se torna máxima a aproximadamente 289 e 290 K com pressões na faixa de 68 a 70 bar. O valor encontrado para a solubilidade foi de 0,0753 kg<sub>óleo</sub>/ kg<sub>CO<sub>2</sub></sub> para 63,7 bar e 288,15 K. Isto ocorre porque o poder de solvatação de um solvente supercrítico aumenta com a temperatura à pressão constante.

A solubilização de um soluto em uma matriz sólida, dentro de um leito fixo, é governada pelo equilíbrio entre a matriz onde o soluto se encontra e a fase fluida representada pelo solvente. Quando a matriz sólida comporta-se como um sólido inerte, esta não afeta a solubilidade do soluto no solvente (Queiroz, 1993).

Na região supercrítica a solubilidade depende fortemente da pressão, já na região líquida subcrítica a temperatura é o fator dominante (Sousa, 2001).

A influência da temperatura na solubilidade é determinada pela combinação dos efeitos de densidade do solvente e pressão de vapor do soluto. Estes efeitos são complexos, pois agem antagonicamente e de forma independente, ou seja, um aumento na temperatura provoca uma elevação na pressão de vapor do soluto, o que aumenta sua solubilidade no solvente, entretanto por outro lado, provoca também redução da densidade do solvente e conseqüentemente diminuição da solubilidade. O efeito dominante dependerá da predominância de um efeito sobre o outro (Queiroz, 1993).

A solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono é um caso típico do estudo da influência da temperatura na solubilidade. Hoyer (1985 *apud* Ferreira, 1991) analisou as curvas de solubilidade do naftaleno no CO<sub>2</sub> como uma função da pressão para duas temperaturas diferentes acima da temperatura crítica do dióxido de carbono (Figura 5).

Em regiões de baixa pressão, a solubilidade é determinada pela pressão de vapor do naftaleno, pois nestas condições, o CO<sub>2</sub> não apresenta propriedades especiais de solvatação, comportando-se relativamente como um gás ideal. Com o aumento da pressão, inicialmente a solubilidade diminui até que, com o aumento da densidade do CO<sub>2</sub> a solubilidade também começa a aumentar. Elevando-se a pressão até as proximidades da pressão crítica do CO<sub>2</sub> (73,8 bar), a solubilidade aumenta drasticamente devido ao rápido aumento na densidade do solvente. A partir de uma determinada faixa de pressão, seu acréscimo vai provocar apenas uma moderada elevação na solubilidade, pois o mesmo ocorre com a densidade. Para pressões até 60 e acima de 120 bar, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, enquanto

que em pressões intermediárias (entre 60 e 120 bar), o efeito do aumento da temperatura provoca a diminuição na solubilidade (Hoyer, 1985 *apud* Ferreira, 1991).

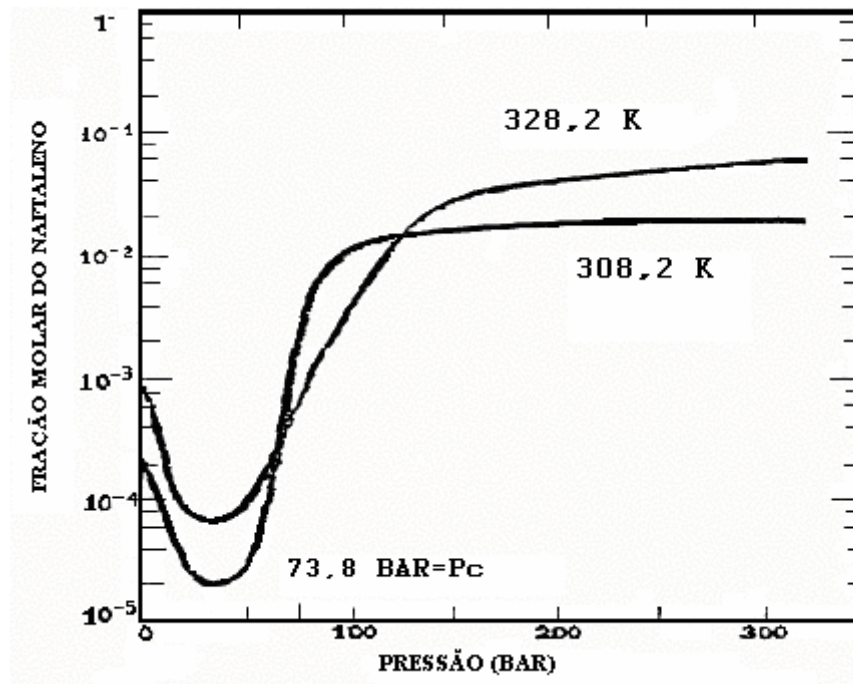


Figura 5. Solubilidade do naftaleno no dióxido de carbono (Hoyer, 1985 *apud* Ferreira, 1991).

A 60 e 120 bar os dois efeitos anulam-se e a solubilidade permanece relativamente constante com o aumento da temperatura (Gardner, 1982). A região onde a solubilidade diminui com o aumento da temperatura é denominada região de retrogradação (Sousa, 2001).

Dentre os métodos existentes para medição de solubilidade destaca-se o método dinâmico, no qual o fluido passa através de um leito fixo de partículas sem arrastá-las. Neste método, a fase condensada (óleo) encontra-se dentro da célula de equilíbrio, enquanto a fase fluida (CO<sub>2</sub>) flui através da célula.

Durante a passagem do solvente pelo extrator, sabe-se que, para cada condição de temperatura e pressão, existe uma faixa de vazão de CO<sub>2</sub> que promove a saturação do solvente com o óleo essencial. No momento da saturação,  $Y_{CER}$  (razão da massa do soluto na fase fluida, para o período de taxa constante de extração) na saída do leito terá seu valor maximizado, ou seja, este é o valor correspondente à solubilidade do óleo em CO<sub>2</sub> para o sistema pseudo-ternário (óleo + CO<sub>2</sub> + matriz sólida). Desse modo, o valor máximo de  $Y_{CER}$  representa a solubilidade do óleo essencial e será denominado de  $Y^*$ , sendo a vazão de CO<sub>2</sub> correspondente chamada de  $Q^*$ . De acordo com a literatura, o sistema se encontrará insaturado ao se empregar valores de vazão maiores que  $Q^*$  (Rodrigues *et al.*, 2002).

Sant’Ana (1996) desenvolveu uma metodologia experimental que utiliza o método dinâmico para a determinação da solubilidade de equilíbrio de componentes de óleos essenciais em CO<sub>2</sub> sob altas pressões. As variáveis envolvidas no processo incluem as características do leito, vazão de CO<sub>2</sub>, tempo de contato entre o solvente e o soluto, bem como a razão de sólidos solúveis/sólidos inertes empregada. Para isso, utilizou microesferas de vidro de 48 mesh no empacotamento de um reator vertical, colocando algodão embebido de óleo na extremidade superior do extrator. Os dados de solubilidade foram obtidos para o d-limoneno a partir da curva massa de óleo *versus* massa de solvente consumido. Os resultados mostraram que a faixa de vazão adequada para se garantir a saturação do d-limoneno foi de 0,04 a 0,25 L/min. O tempo de contato prévio entre as fases não alterou os valores medidos de solubilidade e a razão massa de óleo/massa de sólidos inertes entre 0,05 e 0,07 g/g foi suficiente para a saturação do leito.

## ***2.4 -Extração com fluidos pressurizados***

### ***2.4.1 - Fluidos supercríticos e subcríticos***

Toda substância pode ser encontrada em três estados diferentes, dependendo de sua temperatura e pressão: gasoso, líquido ou sólido. Certas substâncias, porém, também podem ser encontradas no estado supercrítico, ou seja, não são líquidas nem gasosas, mas um pouco de ambas, se dispersam com a facilidade de um gás (quase instantaneamente) e têm propriedades solventes (Lavabre, 1997 *apud* Lédo, 1999). Um fluido é dito supercrítico quando se encontra a uma temperatura e pressão acima de sua temperatura e pressão críticas (Smith & van Ness, 2000).

No caso do dióxido de carbono, sua temperatura e pressão críticas são 31,1°C e 73,8 bar, respectivamente. Nesse estado, ele se torna um excelente solvente para fragrâncias e substâncias aromáticas. Em virtude desta propriedade, a extração por fluido supercrítico (EFSC) usando CO<sub>2</sub> como solvente tornou-se uma nova e poderosa técnica nos processos de separação.

Os estudos sobre extração com solventes pressurizados obtiveram um rápido avanço, principalmente a partir da década de 70, fato este atribuído às vantagens desse método de extração quando comparado aos métodos convencionais. Atualmente, após uma fase de rápida

expansão (fim dos anos 80 e início dos anos 90), o processo de extração com fluidos pressurizados é uma técnica bem estabelecida, que conquistou posições expressivas em diversos setores das indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas, petroquímicas e de polímeros (Luque & Jiménez-Carmona, 2000).

Embora o solvente mais utilizado seja o dióxido de carbono, várias publicações na área também mostram o interesse em se utilizar solventes supercríticos como metano, acetona, água ou mesmo uma mistura de solventes, onde a solubilidade de certos extratos é aumentada sob altas pressões (Rodrigues, 1996).

Segundo Brunner (1994), a extração de compostos solúveis de materiais vegetais ocorre na seguinte seqüência:

- A matriz sólida absorve o solvente supercrítico, dilatando a estrutura da célula, o que promove uma diminuição na resistência à transferência de massa;
- Em paralelo, os compostos extraíveis são dissolvidos pelo solvente;
- Os compostos dissolvidos são transferidos por difusão para a superfície do sólido;
- Esses compostos passam então para a superfície externa podendo ocorrer, neste local, mudança de fase;
- Os compostos são transportados pelo solvente supercrítico, e em seguida removidos do extrator.

#### ***2.4.2 - Vantagens da Extração Supercrítica/Subcrítica***

Entre as vantagens do uso deste método de extração é possível citar:

- Temperatura de operação, que é razoavelmente baixa, de modo que a fragrância não é afetada pelo calor. O emprego de baixas temperaturas permite também que compostos termicamente instáveis sejam separados;
- A extração é quase instantânea;
- O CO<sub>2</sub> é um solvente inerte, logo não ocorrem reações químicas entre ele e a substância aromática.
- Ao contrário do que acontece no caso da extração com solventes comuns, o CO<sub>2</sub> pode ser removido por completo simplesmente por redução da pressão ou ajuste da temperatura;

- O processo completo se dá num recinto fechado, o que impede a dispersão das partes mais voláteis e mais frágeis da fragrância. Conseqüentemente, o produto final fica o mais próximo possível da substância aromática da planta.

#### **2.4.3 - Desvantagens da Extração Supercrítica/Subcrítica**

A desvantagem da extração com dióxido de carbono supercrítico é o elevado custo inicial, em função de se trabalhar com elevadas pressões, sendo também necessários equipamentos auxiliares de segurança. Além disso, não pode ser esquecida a questão ambiental, uma vez que a liberação do CO<sub>2</sub> na atmosfera acarretaria aumento do efeito estufa, o que exige uma preocupação especial com relação ao destino a ser dado ao solvente utilizado na extração.

Sovová *et al.* (1994) afirmam que embora os equipamentos de alta pressão sejam mais caros do que aqueles usados nos processos de separação convencional, o custo de operação é usualmente inferior, conseqüentemente, os custos totais são comparáveis se os processos são realizados em condições ótimas e o volume do extrator for suficientemente adequado.

#### **2.4.4 - Dióxido de Carbono Supercrítico**

O dióxido de carbono é um dos solventes mais utilizados na extração supercrítica. Isto porque além de ser atóxico, não inflamável e apresentar condições críticas amenas (31,1°C e 73,8 bar) possui um custo relativamente baixo (Pereira, 2002) e pode ser encontrado em abundância com alta pureza (Sant'Ana, 1996). Apresenta alta volatilidade (fácil separação do extrato), alta difusividade (maior penetração na matriz sólida), baixa viscosidade e pequena entalpia de vaporização (McHugh & Krukoni, 1986; Brunner, 1994). Além disso, é um solvente apolar, o que o torna mais seletivo na fase supercrítica, pelo controle da pressão do sistema (Marentis, 1988 *apud* Pereira, 2002).

#### ***2.4.5 - Modelos matemáticos para descrição do processo de extração por fluidos pressurizados***

A modelagem das curvas cinéticas de extração globais (CEGs) para extração supercrítica/subcrítica (SFE) de sólidos tem sido extensivamente estudada e vários resultados foram reportados na literatura. Em geral, os dados experimentais são informados como curvas de extração globais: massa de extrato ou porcentagem de extração *versus* massa de CO<sub>2</sub> ou massa de CO<sub>2</sub> dividida pela massa da matriz sólida. O conhecimento de taxas de transferência de massa é necessário para o projeto e ampliação dos processos de SFE. Vários modelos estão disponíveis na literatura para descrever as CEGs, todavia, não existe um modelo aceito como referencial para todos os sistemas. A razão é que as CEGs dependem fortemente do substrato sólido, assim, um modelo que é indicado para um sistema pode não ser satisfatório para descrever os fenômenos de transferência de massa para outro sistema.

Segue uma breve descrição de alguns dos modelos mais difundidos na literatura com um pouco mais de detalhamento apenas no modelo de Sovová, que foi utilizado para modelar as curvas cinéticas de extração do óleo de citronela Java.

##### ***a) O modelo de Tan & Liou (1989)***

Tan & Liou (1989) modelaram o processo de extração por fluidos supercríticos representando o fluxo de transferência de massa interfacial com um modelo cinético de primeira ordem. O único parâmetro ajustável neste modelo é um coeficiente de desorção que depende da temperatura. Tan & Liou (1989) desprezaram a dispersão axial e a difusão intrapartícula, assim puderam alcançar uma solução analítica para o balanço de massa dentro do leito de extração.

##### ***b) O modelo de Goto et al (1993)***

Goto *et al.* (1993) tratam a partícula sólida como uma partícula plana com espessura definida, mas desprezível em relação às demais dimensões. Assim, considera-se que a transferência de massa só ocorre entre as duas maiores superfícies da partícula, que podem ser tratadas como um sólido poroso. Conseqüentemente, Goto *et al.* (1993) diferenciam a

concentração de soluto dentro da partícula da concentração nos poros, e define um processo de desorção da partícula para seus poros. Então, o balanço de massa dentro da partícula pode ser resolvido analiticamente, resultando numa equação para a curva de extração global, que pode ser obtida pelo ajuste de dois parâmetros: um relacionado à convecção na fase fluida e um outro à desorção.

### ***c) O modelo empírico***

O modelo empírico baseia-se na equação de Langmuir para cinética de crescimento microbiano. Esta equação foi usada por Esquivel *et al.* (1999) para descrever curvas de extração globais. A modelagem é bastante simples, com somente um parâmetro ajustável.

### ***d) O modelo de Martínez et al (2001)***

A elaboração do modelo de Martínez *et al.* (2001, *apud* Martínez *et al.*, 2003) foi motivada pela necessidade de tratar o óleo como uma mistura de componentes, e não como um pseudo-componente, como é feito nos modelos anteriores. França & Meireles (2000) haviam proposto um modelo no qual o fluxo de transferência de massa interfacial é uma função da concentração de alguns grupos de compostos do extrato na fase fluida. O modelo de Martínez *et al.* (2001) propôs outra solução para descrever a mesma função: depois de resolver as equações do balanço de massa para o sistema, os autores obtiveram uma equação para a curva de extração. O modelo possui dois parâmetros ajustáveis para cada grupo de componentes: “ $t_{mi}$ ” que é o instante em que a taxa de extração alcança seu valor de máximo e “ $b_i$ ” cujo significado físico ainda não é bem definido. Este modelo também pode ser aplicado à curvas de SFE que consideram o soluto como um único pseudo-componente (Martínez *et al.*, 2003).

### ***e) O modelo de Sovová (1994)***

Os óleos de matérias-primas vegetais estão freqüentemente dentro de células que estão protegidas por uma parede celular. A parede da célula funciona como uma barreira para o contato do solvente com os compostos desejáveis. O pré-tratamento da matéria-prima, que

inclui moagem, torna o contato entre soluto e solvente mais fácil. Após a moagem, uma grande fração do soluto torna-se livre para o contato com o solvente, mas algumas paredes de célula podem permanecer intactas, com soluto, dentro das células. Baseado na idéia das paredes celulares quebradas e intactas, Sovová (1994) propôs um modelo no qual o soluto é dividido em duas frações: o soluto facilmente acessível ( $X_p$ ) e o soluto dificilmente acessível ( $X_k$ ). Durante o processo de SFE, Sovová (1994) considera que, para cada partícula, todo o soluto facilmente acessível é extraído antes do soluto dificilmente acessível começar a ser removido. Assim, o processo de SFE pode ser dividido em três passos: no primeiro passo existe soluto facilmente acessível em toda as partículas do leito de extração; no segundo passo, o soluto facilmente acessível é gradualmente esvaziado da entrada para a saída do leito; e no terceiro passo só existe soluto de difícil acesso. A partir do balanço de massa dentro do leito de extração para cada etapa, Sovová (1994) obteve analiticamente as equações para as curvas de extração globais que pode ser determinadas pelo ajuste dos coeficientes de transferência de massa para ambas as fases (sólida e fluida).

O modelo matemático escolhido para descrever a extração de fluidos supercríticos/subcríticos foi o modelo de Lack detalhado por Sovová (1994). Tal modelo mostra-se vantajoso uma vez que apresenta uma solução analítica razoavelmente simples para as equações do balanço de massa e uma boa descrição física do processo. As considerações do modelo são: regime pseudo-estacionário, escoamento pistonado (desprezando-se a direção radial do fluxo) e as propriedades do sistema (temperatura, pressão e vazão do solvente) foram mantidas constantes ao longo da extração. O leito é considerado homogêneo com respeito à distribuição do soluto, bem como o tamanho das partículas (Sousa, 2001).

Com base nestas suposições, pode-se admitir que as seguintes equações são válidas para o balanço material deste sistema:

Fase sólida:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (6)$$

Fase fluida:

$$\rho_F U_S \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (7)$$

Em que:

- X e Y representam a razão mássica de soluto para as fases sólida e fluida, respectivamente;
- $U_S$  é a velocidade superficial do solvente;
- $\varepsilon$  é a porosidade do leito;
- h é o comprimento do leito;
- $\rho_S$  e  $\rho_F$  são as densidades para as fases sólida e fluida, respectivamente;
- J (X,Y) é a taxa de transferência de massa interfacial;
- t é o tempo.

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

A solução do sistema de equações apresentados por Sovová pode ser descrito pelas seguintes equações:

Para o período de extração constante - CER (“Constant Extraction Rate”),  $t < t_{CER}$

$$m_{extr} = Y^* [1 - \exp(-Z)] Q_{CO_2} \cdot t \quad (8)$$

Para o período de extração decrescente FER (“Fall Extraction Rate”),  $t_{CER} \leq t < t_{FER}$

$$m_{extr} = Y^* [t - t_{CER} \cdot \exp(z_W - Z)] Q_{CO_2} \quad (9)$$

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

$$m_{extr} = N \left\langle X_o - \frac{Y^*}{W} \ln \left\{ 1 + \left[ \exp\left(\frac{WX_o}{Y^*}\right) - 1 \right] \exp \left[ \left( \frac{W \cdot Q_{CO_2}}{N} \right) (t_{CER} - t) \right] \frac{X_K}{X_o} \right\} \right\rangle \quad (10)$$

Em que:

$$Z = \frac{N \cdot k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon) \rho_S} \quad (11)$$

$$t_{CER} = \frac{X_o - X_k}{Y^* \cdot Z} \frac{N}{Q_{CO_2}} \quad (12)$$

$$\frac{z_W}{Z} = \frac{Y^*}{WX_o} \ln \left\{ \frac{X_o \cdot \exp[(W \cdot Q_{CO_2} / N) \cdot (t - t_{CER})] - X_k}{X_o - X_k} \right\} \quad (13)$$

$$W = \frac{N \cdot k_{Xa}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (14)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2} \cdot W} \ln \left[ \frac{X_k + (X_o - X_k) \cdot \exp(WX_o / Y^*)}{X_o} \right] \quad (15)$$

em que:

- $m_{extr}$  - massa do extrato (kg);
- $N$  - massa do sólido inerte (kg);
- $Y^*$  - solubilidade operacional (kg de soluto/kg de solvente);
- $t_{CER}$  - tempo relativo ao período de taxa constante (seg);
- $t_{FER}$  - tempo relativo ao período de taxa decrescente (seg);
- $X_o$  e  $X_k$  são respectivamente, a razão entre a massa de soluto inicial e a massa do soluto dentro das células na fase sólida.

---

Capítulo 3  
Estado da Arte

---

### 3. Estado da Arte

#### 3.1 - *Extração com fluidos pressurizados*

Os conceitos básicos da extração com fluidos supercríticos já vêm sendo utilizados há cerca de cem anos (Monteiro, 1999). No entanto, o desenvolvimento desta técnica de separação só veio despertar maior interesse a partir da década de 70, devido à necessidade de uma tecnologia que atendesse as exigências do mercado em desenvolvimento (Monteiro, 1995).

No Brasil, o trabalho pioneiro no estudo desta técnica foi aquele desenvolvido por Germer (1989), que estudou a extração do óleo essencial de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> líquüefeito e aquele realizado por Ferreira (1991), que estudou o comportamento do óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> líquido subcrítico. Baseado nos equipamentos dos pesquisadores anteriormente citados, Queiroz (1993) utilizou um equipamento de extração de fluxo contínuo em leito fixo para obter óleo essencial de capim-limão na região de CO<sub>2</sub> líquido subcrítico. No ano seguinte, Corrêa (1994) estudou a cinética da extração do óleo de semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico nas pressões de 200, 250 e 300 bar e temperaturas de 44, 55 e 70 °C. Monteiro (1995) deu continuidade aos estudos com fluidos sub/supercríticos desenvolvidos por Germer (1989), Ferreira (1991) e Queiroz (1993) realizando o estudo da cinética de extração dos solúveis da casca do fruto do bacuri (*Platonia insignis*) com CO<sub>2</sub> líquido subcrítico. Rodrigues (1996) estudou os efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO<sub>2</sub> líquüefeito nas pressões de 66, 70 e 72 bar e temperatura de extração de 16 °C.

Vários trabalhos observaram a influência dos parâmetros temperatura, pressão, tempo de extração e quantidade de CO<sub>2</sub> no rendimento da extração e composição do óleo, como é o caso dos estudos de Ozer *et al.* (1996) sobre hortelã (*Mentha spicata*) e dos extratos do fruto de bacuri realizados por Monteiro *et al.* (1997), sendo os resultados obtidos comparados com o de outras técnicas de extração.

A aplicabilidade do processo de extração supercrítica foi testada por Salinas (1997) para extrair, seletivamente, o mentol e a mentona das folhas de hortelã (*Mentha arvensis* L.). A seletividade do CO<sub>2</sub> supercrítico foi conseguida mediante o ajuste da temperatura, da pressão, do tempo de extração e do fluxo de CO<sub>2</sub>. Os melhores valores de seletividade, e portanto o melhor rendimento de extração para o mentol, foi obtido a 60°C e 101 bar e para a

mentona, a 40°C e 81 bar, tendo ambas as condições correspondido a uma densidade de CO<sub>2</sub> de 0,30 g/mL.

Outras variáveis como tamanho de partícula e fluxo de solvente foram investigadas por Spricigo (1998) para a obtenção do óleo essencial de noz moscada. Extrações com dióxido de carbono líquido a 90 bar e 23°C foram realizadas para se verificar a influência destas variáveis sobre a taxa e o rendimento da extração. Os resultados demonstraram que um aumento no fluxo de solvente provoca um aumento na velocidade de extração, e que a redução do tamanho de partícula proporcionou um aumento no rendimento em óleo essencial. Apesar de o CO<sub>2</sub> líquido ter extraído preferencialmente o óleo essencial, houve a extração simultânea de óleo graxo, presente em grande quantidade na noz moscada.

Del Valle *et al.* (2000) realizaram experimentos para extrair óleo da roseira (*Rosa aff rubiginosa*) através de um planejamento fatorial envolvendo temperatura (40-60°C), pressão (300-500 bar) e tempo de extração (90-270 min) como variáveis independentes e o rendimento como variável resposta. O óleo extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou rendimento em torno de 6,5%, com uma qualidade superior ao extraído com hexano.

Oliveira (2001) observou a influência das condições operacionais no comportamento da solubilidade de alguns componentes aromáticos do óleo de café em CO<sub>2</sub> supercrítico, no intuito de se obter melhor solubilidade destes componentes mesmo quando em outra matéria-prima. Os melhores valores de solubilidade foram obtidos para as pressões de 250, 275, 300 bar, numa faixa de temperatura entre 50 e 60 °C.

Sousa (2001) construiu um equipamento de escoamento contínuo em leito fixo para extração por CO<sub>2</sub> pressurizado, promovendo a extração do óleo essencial de algumas espécies: *Lippia sidoides* Cham, *Eucalyptus tereticornis* Smith e *Croton zenhtneri* Pax et Hoff. Foi observado o efeito das variáveis: pressão, temperatura e vazão de solvente na taxa de transferência de massa e no rendimento do processo para o período de taxa constante de extração. A faixa de temperatura trabalhada foi de 10 a 30 °C e a faixa de pressão de 66,7 a 78,5 bar. O rendimento máximo obtido foi de 3,29% para a *Lippia sidoides* Cham, 1,13% para o *Eucalyptus tereticornis* Smith e 3,98% para o *Croton zenhtneri* Pax et Hoff.

Azevedo (2001) estudou a extração e o fracionamento da gordura do Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) com CO<sub>2</sub>, etano e CO<sub>2</sub> modificado com etanol nas temperaturas de 50 e 70 °C e pressões na faixa de 15,2 a 35,2 MPa . Observou que o uso do etanol como co-solvente aumentou a solubilidade da gordura na mistura. Segundo Azevedo (2001) a extração supercrítica de óleos e gorduras tem sido estudada como uma alternativa aos processos

convencionais, devido à sua alta eficiência, capacidade de fracionamento e por ser uma tecnologia limpa que não apresenta riscos ao meio ambiente e ao ser humano.

Atualmente, os processos de extração supercrítica vêm demonstrando uma enorme versatilidade de aplicações. Lumia *et al* (2003) utilizaram CO<sub>2</sub> supercrítico para tratamento de materiais naturais como madeira e cortiça. Metodologias foram desenvolvidas para extrair combinações de compostos orgânicos e inorgânicos da madeira e também para limpeza e reciclagem de cortiças anteriormente utilizadas para lacrar garrafas de vinho.

O uso de CO<sub>2</sub> pressurizado para obtenção de antioxidantes naturais de alguns subprodutos das indústrias alimentícias também tem sido bastante estudado. Andrich *et al* (2003) usaram esta técnica para separar componentes antioxidantes de tubérculos de batata. Já Duarte *et al* (2003) das sementes e pele da uva branca e Favati *et al* (2003) de subprodutos das indústrias de tomates.

Em datas mais recentes, atividades não somente acadêmicas e de pesquisas, mas também de desenvolvimento comercial envolvendo a extração por fluidos supercríticos, têm continuado a crescer. Como exemplos comerciais, incluem-se: a descafeinização do café e do mate, a extração de princípios amargos e aromáticos do lúpulo para a indústria da cerveja, a obtenção comercial dos carotenos da cenoura, a extração de óleos essenciais de plantas e a extração de matérias-primas das plantas medicinais para a indústria farmacêutica.

Quanto aos métodos de determinação da solubilidade de óleos essenciais, o método dinâmico é um dos mais citados na literatura. Ferreira (1996) utilizou o método dinâmico para determinar experimentalmente a solubilidade do óleo essencial de dois tipos de pimenta-do-reino. Os valores de vazão estabelecidos para a obtenção da saturação do solvente na saída do extrator para os tipos 1 e 2 de pimenta foram inferiores a 0,09 e 0,12 g CO<sub>2</sub>/min, respectivamente. Os valores de solubilidade obtidos para cada tipo foram bastante diferentes, o que pode ser atribuído, segundo o autor, a diferença de composição e teor inicial de óleo apresentada pelos dois tipos de pimenta.

O método dinâmico também foi empregado por Monteiro (1999) na determinação da solubilidade da oleoresina de gengibre. Os experimentos foram realizados em um extrator de leito fixo recheado com partículas de matéria-prima triturada e peneirada. A solubilidade operacional foi medida a pressões de 150, 200 e 250 bar e temperaturas de 20,30 e 40 °C. Ensaio preliminares determinaram a vazão de solvente adequada para esta medida, verificando-se que os valores de solubilidade não foram afetados para a faixa de vazão entre 0,9 e 1,1 gCO<sub>2</sub>/min. Para este intervalo, a solubilidade foi influenciada significativamente tanto pela pressão quanto pela temperatura.

Ao passo que a extração de produtos naturais por fluidos pressurizados passou a ser empregada com sucesso, a modelagem matemática das curvas experimentais tornou-se imprescindível, uma vez que o conhecimento das taxas de transferência de massa, durante a operação de extração, faz-se necessário para o projeto de ampliação do processo.

Goto *et al* (1993) propuseram um modelo para o ajuste de curvas cinéticas obtidas na extração do óleo essencial de folhas de menta. A partícula foi tratada como uma partícula plana, e os resultados obtidos foram bons, uma vez que o modelo foi capaz de descrever tanto o fenômeno da desorção como a transferência de massa na fase fluida.

Sovová *et al* (1994) modelaram o processo de extração de óleo de uva. O modelo de Sovová (1994) considera o soluto (óleo) como sendo formado por duas frações: o soluto facilmente acessível (que se encontra fora das paredes celulares) e o soluto dificilmente acessível (dentro das paredes celulares). Este modelo tem sido aplicado a dados experimentais de extração supercrítica de alguns óleos. Ferreira (1996) utilizou o modelo de Sovová (1994) para ajustar os dados de extração do óleo de pimenta-do-reino e Sousa (2001) os dados de extração do alecrim pimenta, canela de cunhã e eucalipto medicinal, ambos obtiveram bons ajustes aos dados experimentais.

Araújo *et al* (2000) aplicaram o modelo de Tan & Liou (1989) a dados de extração do óleo de pupunha (fruto da palmeira) com dióxido de carbono supercrítico, obtendo curvas que se ajustaram aos dados experimentais, e observaram que a constante de desorção  $K_d$  é dependente da solubilidade do óleo no solvente, da temperatura do processo e do pré-tratamento da matéria-prima. O modelo de Tan & Liou (1989) considera a unidade de extração como um leito cilíndrico no qual o sólido pré-tratado é acomodado e apresenta a transferência de massa interfacial como um modelo cinético de primeira ordem.

França & Meireles (2000) estudaram a cinética de extração de óleos, ácidos graxos e carotenóides da fibra residual da prensagem da amêndoa de dendê. Propuseram um modelo no qual o fluxo de massa na interface sólido-fluido é função da solubilidade de cada componente do extrato no solvente. Os resultados obtidos foram descritos em termos da variação da concentração do ácido oleico e trioleína no extrato com cinéticas de reação de primeira ordem, e da variação da concentração de caroteno com cinética de reação de ordem zero. Os ajustes do modelo às curvas experimentais se mostraram razoáveis.

Martínez (2002) estudou alguns modelos de transferência de massa existentes na literatura e apresentou um modelo matemático obtido a partir do balanço de massa na coluna de extração, considerando o óleo volátil como uma mistura de classes de compostos químicos. Realizou comparações estatísticas entre todos os modelos e as curvas experimentais e, ainda

discutiu sua aplicabilidade na predição de resultados em outras condições operacionais de extração. Obteve bons ajustes para o modelo proposto e seus resultados apontaram os modelos de Sovová (1994) e Goto *et al.* (1993), dentre os modelos estudados, como sendo os melhores, no ajuste aos dados experimentais tratados.

Quanto ao uso de fluidos pressurizados para extração de óleos essenciais, alguns trabalhos têm investigado o gênero *Cymbopogon*, sendo a espécie *citratus* (capim-limão) uma das mais estudadas. Queiroz (1993) estudou a cinética de extração do óleo essencial de capim-limão, observando a influência dos parâmetros pressão e temperatura na solubilidade do óleo obtido e ainda investigou a resistência interna à transferência de massa do processo de extração com dióxido de carbono líquido. Carlson *et al.* (2001), estudou a composição de amostras de óleo de capim-limão coletadas durante a primeira e última hora dos experimentos de extração com CO<sub>2</sub> líquido para temperaturas na faixa de 23 a 50°C e pressões na faixa de 85 a 120 bar. Müller (2001) determinou o coeficiente de difusão de massa efetivo para o sistema capim-limão/ dióxido de carbono, nas temperaturas 15, 20, 25, 30 e 35°C para a isobárica de 180 bar. Observou que o coeficiente de difusão de massa efetivo variou com a temperatura de extração, sendo os maiores valores obtidos para a temperatura de 15°C. A extração supercrítica do óleo essencial da espécie *winterianus* foi estudada por Müller *et al.* (2001). Foram realizados experimentos em duas condições operacionais (condição 1: T= 16°C e P= 70 bar e condição 2: T= 25°C e P= 160 bar), sendo o maior valor de rendimento (0,99%) obtido para a condição 2. A composição química dos extratos foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), sendo geraniol, citronelol,  $\gamma$ -gurjuneno e citronelal os principais componentes encontrados em ambas condições operacionais.

---

## Capítulo 4

### Materiais e Métodos

---

## **4. Materiais e métodos**

### ***4.1 - Aquisição e secagem das espécies***

As folhas de *Cymbopogon winterianus* foram fornecidas pelo Laboratório de Produtos Naturais da Universidade Federal do Ceará - UFC. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 30°C (COLE PARMER – modelo 52100-00- USA) durante três dias no Departamento de Engenharia Química da UFRN. Em seguida, a planta foi cortada em pedaços com cerca de 1,0 cm de comprimento, acondicionadas em sacos plásticos devidamente evacuados e estocadas em freezer doméstico (Consul, modelo 280, Brasil).

### ***4.2 - Caracterização da matéria-prima***

A caracterização da amostra foi realizada em termos de umidade, distribuição do tamanho de partículas e densidade real e aparente do sólido.

#### ***4.2.1 - Teor de umidade***

O teor de umidade da amostra foi determinado aplicando-se o método desenvolvido por Jacobs (1973). Este método é utilizado quando se deseja distinguir entre a água e o material volátil presentes na matéria-prima. Tal método utiliza dispositivos de fácil manipulação, sendo um dos mais utilizados na literatura para o caso de matérias-primas contendo material volátil (Pereira, 2002). O equipamento é composto de um condensador, um tubo coletor graduado para receber a água evaporada da amostra, uma manta de aquecimento e um balão de 250 mL (Figura 6). O procedimento consiste em colocar 15 g do material “*in natura*” no balão de 250 mL e cobri-lo com 75 mL de xilol, montar o equipamento, conectar as mangueiras, ligar a torneira e deixar o material refluxar por 3 horas. Para determinar a umidade antes e depois da secagem, o mesmo procedimento deve ser repetido com 30 g do material seco num refluxo de 1 hora de duração.

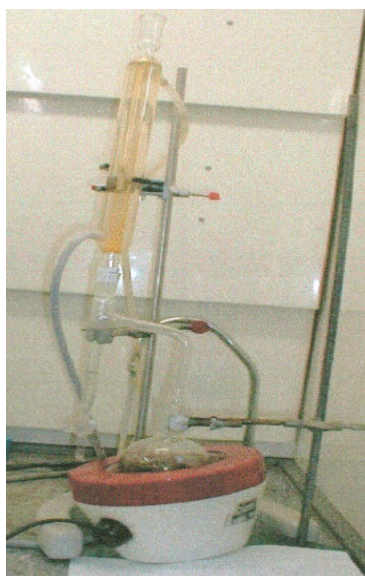


Figura 6. Equipamento usado na determinação da umidade.

A equação que calcula a umidade das amostras é dada por:

$$U = \left( \frac{v_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{m_a} \right) \cdot 100 \quad (16)$$

Em que:

$U$  = umidade (%);

$v_{H_2O}$  = volume de água extraído da amostra (mL);

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água (g/mL);

$m_a$  = massa da amostra (g).

#### 4.2.2 – Granulometria

A redução do tamanho de partículas foi realizada com o auxílio de um multiprocessador doméstico (ARNO, modelo PRO) no qual amostra foi triturada durante 15 segundos, sendo posteriormente peneirada em um agitador (Produtest-reostat-10-15 min), que utiliza peneiras da série Tyler. A granulometria da amostra usada nos experimentos foi composta por uma mistura de partículas com 30% de -20/+28 mesh, 40% de -28/+35 mesh e 30% de -35/+48 mesh, onde tal proporção foi função das massas coletadas em cada peneira.

### 4.3 - Extração com $CO_2$ pressurizado

#### 4.3.1 – Aparato experimental e procedimento de operação

O aparato experimental utilizado (Figura 7) foi o mesmo usado por Sousa (2001). Inicialmente o leito fixo que preenche a coluna extratora (C), foi preparado pela prensagem de cerca de 120 g de *Cymbopogon winterianus* na granulometria predefinida. Um bastão de ferro

foi utilizado para auxiliar nesta operação, de forma a se compactar ao máximo possível as partículas da amostra. Com a montagem do equipamento, seguiu-se a estabilização das condições operacionais do sistema (pressão e temperatura desejadas). As válvulas V1 e V2, localizadas antes do cilindro R, foram abertas para que o CO<sub>2</sub> pudesse atingir as condições de temperatura e pressão de operação. Uma vez alcançadas estas condições, as demais válvulas (V3, V4 e VM) foram abertas. A vazão de CO<sub>2</sub> foi monitorada a cada minuto através dos sistemas de medição existentes no equipamento. As amostras de óleo foram coletadas a intervalos pré-determinados e estocadas em freezer para análises posteriores.

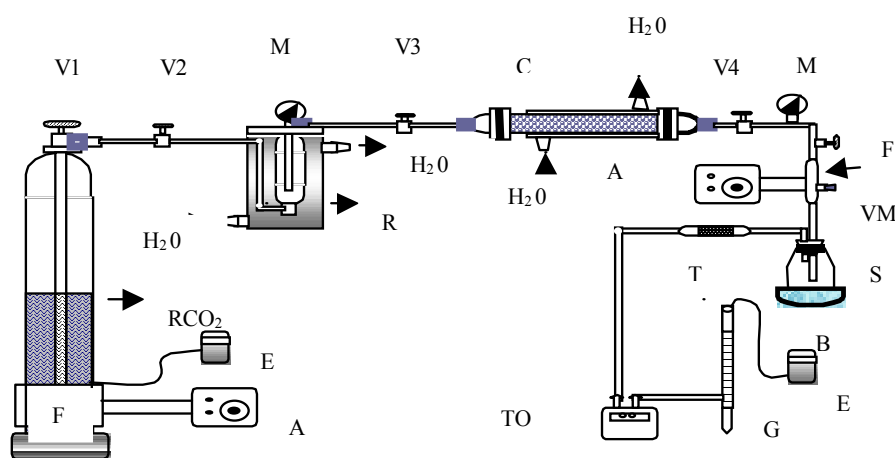


Figura 7. Equipamento para extração de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> pressurizado devidamente montado. RCO<sub>2</sub>= Cilindro sifonado de aço inoxidável com pescador acondicionado com CO<sub>2</sub> líquido (25 kg, 298 K, pureza 99,5%); F= fita de aquecimento (fibreglas-FISATON-Brasil); C= Coluna extratora de tubo duplo (0,6m de comprimento, 0,0216 m de diâmetro e 0,0028 m de espessura de parede); A= Transformador variador de voltagem (VARIAC - STP-ATV-215 M; 6,3 A.; 60Hz; 1,5KWA, circuito monofásico); M= Manômetros tipo Bourdon, com capacidade para 100± 1 kgf/cm<sup>2</sup> (RECORD- Brasil); R = Tanque pulmão, com capacidade para 500 cm<sup>3</sup> de volume (HOKE - Global Valves & Fitting do Brasil); VM = Válvula Micrométrica com vernier em aço inox 316 de 1/8" de diâmetro (1335G2Y - Global Valve & Fitting do Brasil- HOKE); To = Totalizador de CO<sub>2</sub>, com medidor de gás tipo diafragma (LAO- modelo G1, ± 0,001 m<sup>3</sup>), com 7 dígitos; B= Bolômetro de vidro (tubo graduado - 50cm<sup>3</sup>), para aferição da vazão de CO<sub>2</sub>; S= Recipiente de vidro para acondicionar o óleo coletado (10cm<sup>3</sup>); V1, V2,V3 e V4 = Válvulas tipo agulha em aço inox 316 de 1/4" e 1/8" (3712G2Y -Global Valve & Fitting do Brasil- HOKE).

### **4.3.2 – Parte experimental: condições operacionais**

A restrição em se trabalhar com um lote único (evitando possíveis variações decorrentes da modificação do lote) inviabilizou o planejamento experimental, uma vez que a quantidade de material conseguida foi insuficiente para o cumprimento de todos os experimentos previamente determinados. Diante disso, os experimentos foram conduzidos de forma a se obter condições otimizadas de vazão de solvente, pressão e temperatura para a extração do óleo essencial de *C. winterianus*

#### **a) Vazão de solvente**

Os ensaios para a obtenção do patamar ótimo de vazão foram realizados da seguinte forma:

- a) Fixados T (15°C) e P (66,7 bar), procederam-se dois experimentos, um com vazão mínima de solvente (0,37 gCO<sub>2</sub>/min) e outro com vazão máxima (1,50 gCO<sub>2</sub>/min), obedecendo às limitações dos medidores de vazão do equipamento. A temperatura de 15 °C foi escolhida tomando-se como base testes previamente realizados com outras espécies, que apontaram tal valor como muito adequado para extração de óleo de uma relativa quantidade de plantas. O valor da pressão de trabalho corresponde a pressão do cilindro de CO<sub>2</sub>.
- b) Em seguida, para as mesmas condições de temperatura e pressão, foram realizados experimentos neste intervalo de vazão.
- c) A curva vazão de solvente *versus* solubilidade do óleo foi plotada, sendo então obtida a condição experimental de maior solubilidade.

#### **b) Pressão**

Dois níveis de pressão foram avaliados para se observar a influência da pressão na solubilidade do óleo de citronela em CO<sub>2</sub> (66,7 e 75 bar). Estes níveis também foram estipulados em função das limitações do equipamento, uma vez que o dispositivo não dispõe de bomba de pressão. A pressão de 66,7 bar corresponde à pressão do cilindro de CO<sub>2</sub> e a pressão de 75 bar foi obtida pelo aquecimento do cilindro.

### ***c) Temperatura***

Para determinação da temperatura ótima de operação foram realizados experimentos na faixa de 8 a 25°C, com P = 66,7 bar e na vazão ótima de operação pré-determinada.

#### ***4.3.3 - Densidade real ou absoluta ( $d_r$ )***

O método utilizado na determinação da densidade real das partículas foi o mesmo adotado por Pereira (2002). Tal método, proposto por Buczer e Geldart (1986 apud Pereira, 2002, p.34), utiliza um picnômetro de 10 cm<sup>3</sup> previamente calibrado com água destilada a 25°C, tendo como fluido picnométrico microesferas de vidro de 200 mesh. Foram realizadas três repetições para o cálculo da densidade real das partículas, onde se utilizaram amostras na mesma granulometria adotada nos experimentos.

#### ***4.3.4 - Densidade aparente ( $d_a$ )***

Foi determinada a partir da razão entre a massa de *C. winterianus* utilizada na coluna extratora e o volume total da mesma.

#### ***4.3.5 - Porosidade do leito de partículas***

A porosidade total do leito de partículas foi obtida a partir dos dados de densidade real e aparente, pela equação:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{d_a}{d_r} \right) \quad (17)$$

#### 4.3.6 – Diâmetro médio da partícula

Foi obtido a partir da metodologia baseada no diâmetro da partícula de superfície externa média e empregando-se peneiras da série Tyler, através da equação:

$$D_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{pi}}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{pi}^3}}} \quad (18)$$

Em que:

$x_i = M_i/M$  e corresponde a percentagem de amostra retida na fração  $i$ ;

$M_i$  – massa de amostra na fração  $i$ ;

$M$  – massa total de amostra;

$D_p$  – diâmetro médio das partículas;

$D_{pi}$  – diâmetro da partícula da fração  $i$ ;

$n$  – número de frações.

#### 4.3.7 - Cálculo da densidade do solvente ( $\rho_{CO_2}$ )

A densidade do solvente foi obtida a partir da tabela IUPAC (ver apêndice A1) (Angus *et al.*, 1976) por interpolação dos valores na pressão e temperatura de operação do sistema de extração.

#### 4.3.8 - Metodologia de determinação da solubilidade do óleo

Na determinação da solubilidade do óleo de citronela no  $CO_2$  líquido foi adotado o método dinâmico. Tal método permite o uso do mesmo equipamento para o estudo da transferência de massa do processo (McHugh & Krukonis, 1986; Monteiro, 1999; Povh *et al.*, 2001; Sousa *et al.*, 2001).

No método dinâmico, o solvente (nas condições de operação adotadas) atravessa a coluna empacotada com o material contendo o óleo a ser extraído. Segundo Queiroz (1993) a vazão de CO<sub>2</sub> que atravessa a célula de equilíbrio (coluna extratora) deve ser suficiente para possibilitar um adequado tempo de residência do solvente na coluna extratora, a fim de torná-lo saturado com óleo na saída do extrator. Assim, para uma determinada massa de solvente utilizada, enquanto a concentração do óleo no solvente permanecer constante na saída do extrator, pode-se dizer que as condições de equilíbrio prevalecem e que esta concentração corresponde à solubilidade do óleo no dióxido de carbono (Sousa, 2001).

O período de extração no qual o solvente sai saturado do extrator corresponde à etapa linear da curva de extração experimental (massa total de óleo extraído *versus* tempo de extração ou massa de solvente utilizada). Além disso, a inclinação da reta, no caso da curva massa total de óleo extraído *versus* massa de solvente utilizada corresponde ao valor da solubilidade do óleo nas condições de operação. Para o caso da Figura 8, onde se tem na abscissa o tempo de extração, a solubilidade corresponde ao valor da inclinação da etapa linear dividida pela vazão de solvente, mas isto só é válido se a vazão do solvente se fizer constante no decorrer do experimento (Sousa, 2001).

O procedimento para este cálculo consiste em ajustar duas retas, com inclinações diferentes, aos pontos experimentais da curva massa de óleo extraída *versus* tempo de extração, conforme mostrado na Figura 8.

A metodologia desenvolvida por Draper & Smith (1981) aplicada por Queiroz (1993) e detalhada por Sousa (2001) mostrou-se a mais adequada para definir que pontos constituirão as retas 1 e 2 do referido método, bem como qual o ponto de intersecção entre elas.

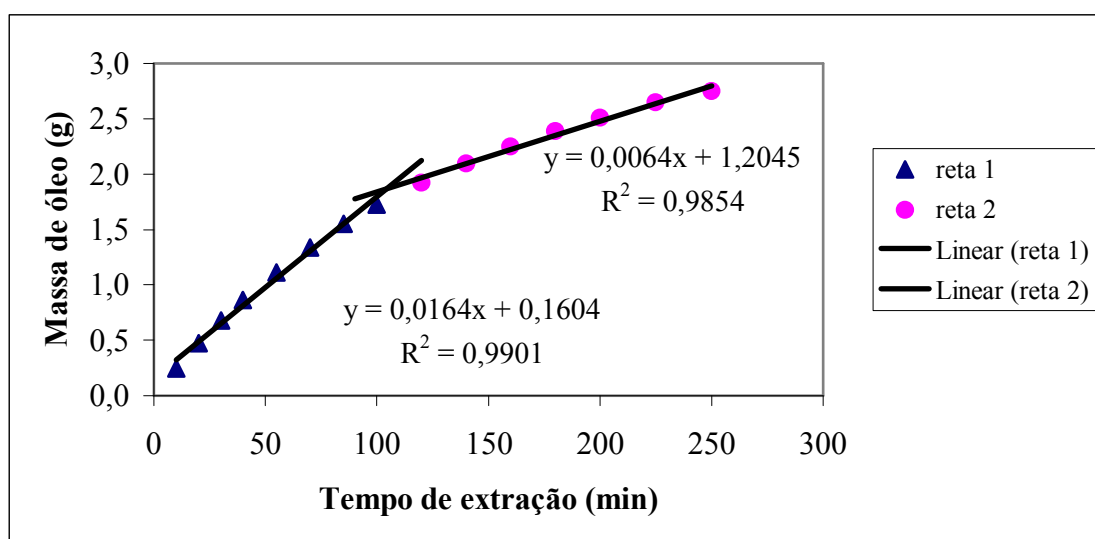


Figura 8. Curva de extração “massa total de óleo extraído versus tempo de extração”, com o ajuste de duas retas aos pontos experimentais obtidos no ensaio nº 17.

#### ***4.3.9 - Análise química do óleo***

A composição química das amostras foi determinada usando um sistema CG-EM (Shimadzu, QP-5050, Japan), equipado com uma coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm). A temperatura foi programada para aumentar de 35 para 180°C a uma taxa de 4°C/min e de 180 para 280°C a 20°C/min. A temperatura do injetor foi 250°C e a do detector foi de 260°C. O gás de arraste foi o hélio a uma taxa de 1mL/min, e o volume de amostra injetado foi 0,5 µL. A identificação dos constituintes químicos foi baseada na comparação dos espectros de massa das substâncias com o banco de dados do sistema CG-EM (Wiley 229 Library) e índices de retenção (Adams, 1995).

#### ***4.4 - Extração por métodos convencionais***

Experimentos empregando os métodos convencionais (extração a vapor e por solvente orgânico) foram realizados com o intuito de se estabelecer uma comparação entre os três métodos em termos de rendimento de extração, bem como sua influência na composição do extrato obtido.

##### ***4.4.1 - Extração com solvente***

Para a extração por solvente foi utilizado o etanol por ser permitido pela Legislação para uso em alimentos. A metodologia empregada foi a mesma adotada por Povh (2000) e Sousa (2001) e pode ser dividida em quatro etapas: incubação da amostra, filtração à vácuo, evaporação do solvente e evaporação dos óleos essenciais.

##### ***a) Incubação da amostra***

Em um erlenmeyer de 250 mL (limpo e seco) foram colocados 30 g da amostra de Citronela Java com a mesma granulometria utilizada para a extração com CO<sub>2</sub>. Na seqüência, foram adicionados ao erlenmeyer 180 mL de etanol (VETEC-99,5% de pureza). O conjunto (erlenmeyer + amostra + etanol) foi tampado com rolha de borracha, pesado e em seguida

colocado numa incubadora refrigerada com agitação (190 opm) durante 8 horas a uma temperatura de extração de 15 °C.

#### ***b) Filtração da amostra***

Após a extração, o conjunto foi novamente pesado. Seguiu-se uma filtração a vácuo, onde o filtrado obtido (contendo o extrato da planta juntamente com etanol) foi colocado em um frasco de vidro âmbar com batoque e tampa para evitar a perda dos compostos voláteis. O filtrado foi então pesado e guardado em refrigerador. A torta obtida com a filtração (planta sem óleo) foi pesada e em seguida desprezada.

#### ***c) Evaporação do solvente***

Inicialmente pesou-se uma placa de Petri vazia e sem tampa, devidamente limpa e seca. Ainda com a placa na balança analítica (ADN-HR-120-Japão) foram adicionados 20 mL do filtrado e o conjunto foi novamente pesado. O procedimento foi repetido para outras duas placas de Petri.

Em seguida, as placas abertas foram colocadas em um ambiente a 18°C, durante 48 horas, para promover a evaporação do solvente. Decorrido o tempo estabelecido, as placas foram novamente pesadas. Para observar e garantir a completa evaporação do solvente, as placas foram expostas ao ambiente por mais seis horas e pesadas. Este procedimento foi repetido até ser obtido peso constante.

O rendimento total do extrato (óleo essencial, graxas cuticulares e pigmentos) foi calculado a partir da razão entre a massa total de extrato no filtrado e a massa de citronela moída.

#### ***d) Evaporação dos óleos essenciais***

Após todo o solvente ter evaporado, as placas de Petri foram colocadas numa estufa com recirculação de ar (MA035-MARCONI) a 165 °C. De acordo com Povh (2000), nesta temperatura os óleos essenciais são volatilizados restando apenas graxas e pigmentos.

A cada 30 min as placas eram retiradas da estufa, colocadas em dessecador para esfriar e em seguida pesadas. Tal procedimento foi repetido até se obter peso constante ( $\pm 0,0001$  g). A massa de óleo essencial no filtrado ( $m_{OF}$ ) foi obtida a partir da relação entre a massa perdida na estufa e a massa de extrato inicial. O rendimento da extração por solvente em termos de óleo essencial foi calculado pela seguinte equação:

$$\%R_{\text{óleo}} = \left( \frac{m_{OF}}{m_{\text{amostra}}} \right) 100 \quad (19)$$

#### 4.4.2 - Extração a vapor

A obtenção do óleo de citronela por arraste a vapor foi realizada no Laboratório de Produtos Naturais da Universidade Federal do Ceará – UFC. O dispositivo, constituído basicamente de uma panela de pressão, um vaso de Mariote, um erlenmeyer, um condensador e um frasco de coleta, pode ser visto na Figura 9, onde se encontra montado e em operação.



Figura 9. Dispositivo para extração de óleos essenciais por arraste a vapor

A metodologia consistiu em se introduzir 550 g de amostra *in natura* (umidade = 50,18 %) no vaso de Mariote e água na panela de pressão submetida a aquecimento direto

através de um bico de Bunsen. Conectar as mangueiras responsáveis por conduzir o vapor até o vaso de Mariote e deste para o condensador. Ligar o bico de Bunsen e esperar a formação de vapor na panela.

O vapor saturado produzido na panela de pressão arrasta o óleo contido na amostra e ambos seguem para o condensador, onde se liquefazem sendo coletados num frasco coletor. O óleo essencial extraído, por ser imiscível na água e possuir densidade menor que esta, forma um sistema de duas fases e pode ser separado. A razão entre a massa de óleo coletada e a massa de amostra colocada no vaso de Mariote fornece o rendimento da extração.

---

## Capítulo 5

### Resultados e discussões

---

## 5. Resultados e discussões

### 5.1 – Caracterização das amostras e do leito

A Tabela 2 fornece um resumo das características das amostras utilizadas nos experimentos.

Tabela 2. Caracterização das amostras utilizadas na extração com CO<sub>2</sub> pressurizado.

MESH	DIÂMETRO MÉDIO DA PARTÍCULA (m)	UMIDADE (%)	DENSIDADE APARENTE (g/cm <sup>3</sup> )	DENSIDADE REAL (g/cm <sup>3</sup> )	POROSIDADE DO LEITO
-20+48	0,37 .10 <sup>-3</sup>	5,98	0,55	0,9	0,4

### 5.2 – Influência das variáveis de processo sobre a solubilidade do óleo

A solubilidade do óleo no solvente, obtida pela etapa de taxa constante de extração, é função das propriedades do sistema. Diante disso, foi desenvolvido o estudo cinético da extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt, bem como a determinação da solubilidade para uma dada faixa de vazão e para uma dada faixa de temperatura, sendo testados também dois níveis de pressão. As informações necessárias com respeito aos experimentos selecionados para este estudo encontram-se reunidas numa tabela geral, que pode ser visualizada no Anexo B.

#### 5.2.1 – Curvas de extração

A Figura 10 apresenta as curvas cinéticas de extração obtidas para as condições de operação de 66,7 bar e 15°C, numa faixa de vazão que variou de 0,37 a 1,50 gCO<sub>2</sub> /min. O tempo de extração total em cada experimento foi fixado num intervalo entre 210-250 minutos. Para cada vazão empregada foi possível observar a formação de três etapas distintas na curva: o período de taxa constante (período CER), na qual as partículas sólidas estão parcialmente

cobertas pelo óleo, período de taxa decrescente (período FER), na qual os sólidos mostram imperfeições na camada superficial, e o terceiro período, que é controlado pela difusão. Na etapa CER, o efeito mais significativo é a convecção, já na FER tanto a convecção quanto a difusão estão atuando na transferência de massa (Sousa *et al.*, 2002).

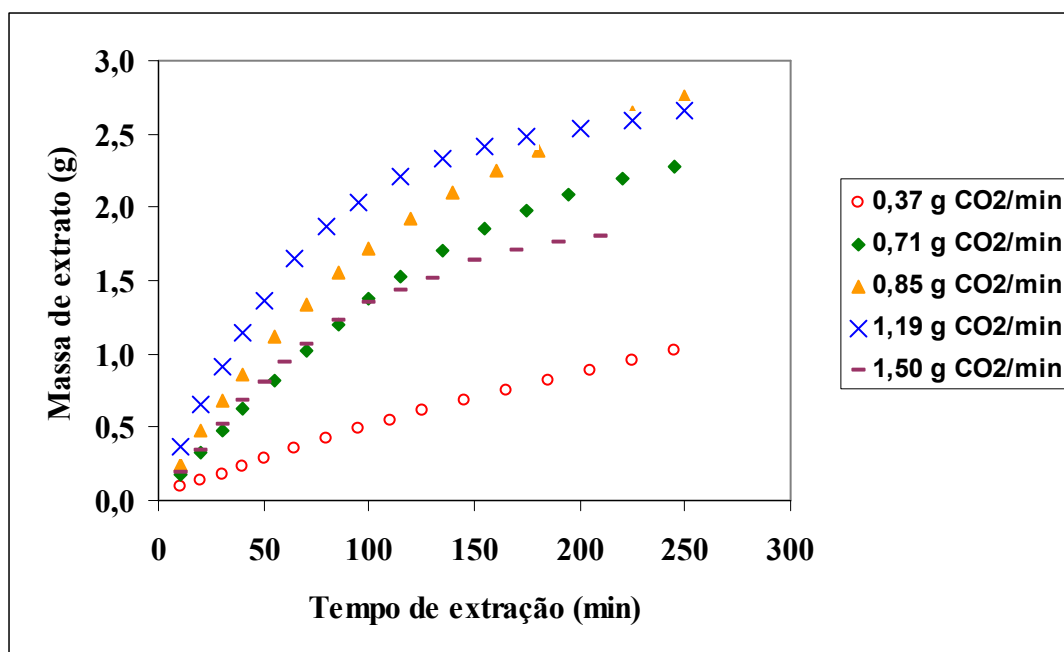


Figura 10. Curvas cinéticas da extração do óleo de *Cymbopogon winterianus* J. nas condições operacionais de  $P = 66,7$  bar e  $T = 15$  °C.

As curvas obtidas para as vazões mais elevadas (1,19 e 1,50 g CO<sub>2</sub>/min) apresentaram, quando comparadas as demais curvas, uma redução na taxa de extração. Tal fato pode ser atribuído a redução do tempo de contato entre o CO<sub>2</sub> e a matriz sólida, o que reflete em diminuição da solubilidade.

### 5.2.2 – Vazão de solvente

Para a obtenção da solubilidade do óleo essencial de *C. winterianus*, a partir do método dinâmico já descrito no item (4.3.7), foi analisada a etapa constante de extração das curvas anteriormente apresentadas na Figura 10.

Na Figura 11 encontra-se o gráfico  $Y_{\text{CER}}$  versus vazão de  $\text{CO}_2$ . Como pode ser visualizado a partir do ajuste das curvas quadráticas, o maior valor de solubilidade obtido foi de  $1,92 \times 10^{-2}$  g óleo/g  $\text{CO}_2$  para a vazão de  $0,85$  g  $\text{CO}_2/\text{min}$ , o que sugere a existência de um patamar ótimo de vazão para a solubilidade do óleo de citronela em torno deste valor de vazão.

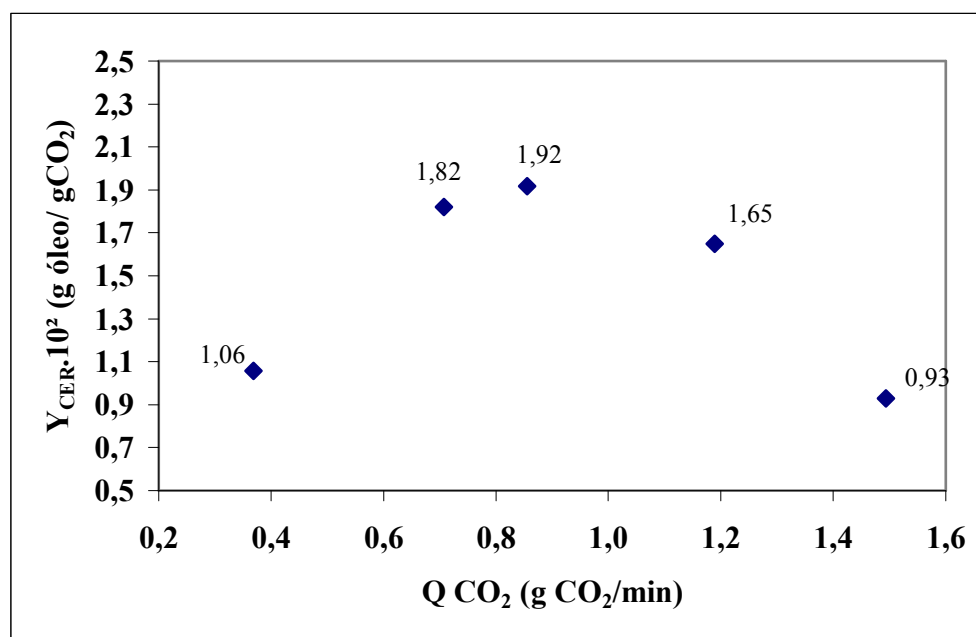


Figura 11. Comportamento de  $Y_{\text{CER}}$  como uma função da vazão de solvente.  $T = 15^\circ\text{C}$  e  $P = 66,7$  bar (experimentos nº 2, 3, 15, 17 e 19).

### 5.2.3 – Pressão

Para se observar o efeito do aumento de pressão sobre a solubilidade do óleo de citronela, foram realizados ensaios em dois níveis de pressão (66,7 e 75 bar). A temperatura de operação adotada foi  $15^\circ\text{C}$ , por ser uma temperatura bastante citada na literatura para diversas espécies de planta e a vazão trabalhada foi a de  $0,85$  g  $\text{CO}_2/\text{min}$  por ter sido este o patamar ótimo de vazão.

A Figura 12 traz o comportamento da curva de extração para as duas pressões analisadas. Nota-se que, na etapa inicial da extração, a pressão não exerceu influência no comportamento das curvas, sendo esta influência observada somente depois de decorridos

cerca de 100 minutos de experimento. Após este período inicial, foi observada uma maior taxa de extração para a pressão mais elevada (75 bar), sendo também coletada uma maior quantidade de óleo.

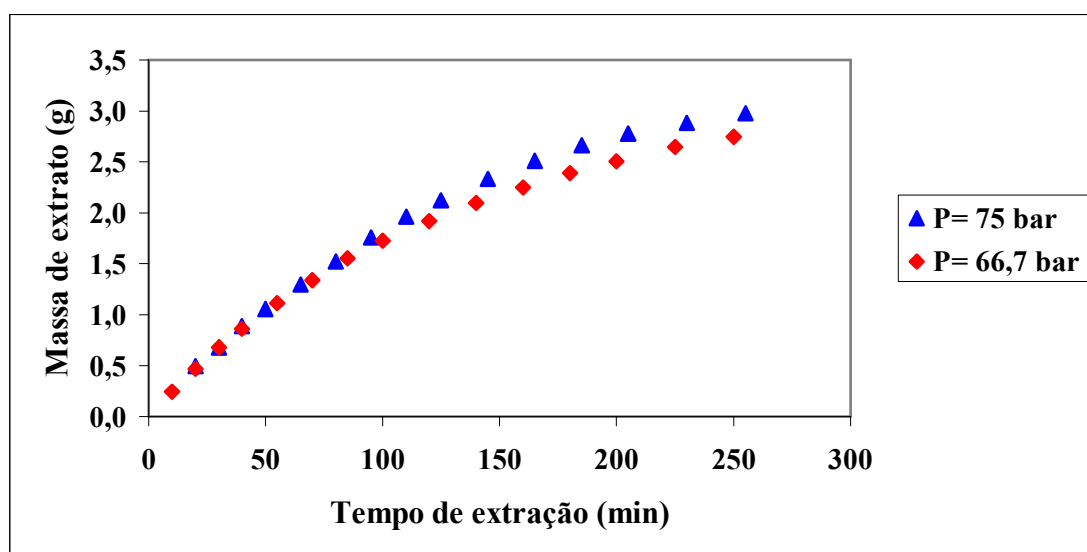


Figura 12. Influência da pressão de operação na curva de extração do óleo de *C. winterianus*.

Como pode ser visto na Figura 13, o aumento de pressão não resultou num aumento significativo na solubilidade do óleo de citronela. Em termos de percentual médio, uma elevação de 8,3 bar de pressão resultou num aumento de apenas 1,8 % nos valores de solubilidade.

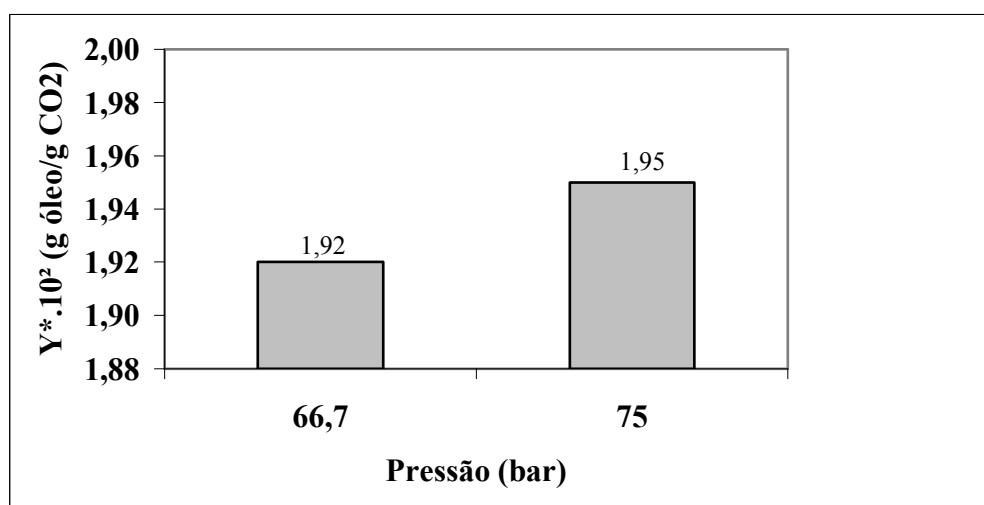


Figura 13. Comportamento da solubilidade do óleo de *C. winterianus* em função da pressão.

### 5.2.4 – Temperatura

Para se estudar o efeito deste parâmetro sobre o comportamento da solubilidade do óleo, trabalhou-se numa faixa de temperatura entre 8 e 25°C. Os experimentos foram realizados na pressão de 66,7 bar (pressão do cilindro de CO<sub>2</sub>) e na vazão de operação de 0,85 g CO<sub>2</sub>/min (patamar ótimo de vazão).

A Figura 14 apresenta o comportamento das curvas de extração para a faixa de temperatura estudada. Uma análise restrita à etapa constante de extração (período de inclinação mais acentuada das curvas), revela que maiores taxas de extração e maiores quantidades de óleo foram obtidas para a temperatura de 10°C, sendo os menores valores verificados para a temperatura de 25°C. Isso pode ser atribuído ao fato de que em tal temperatura (25°C), de acordo com o diagrama de fases (Figura 3), ocorre uma proximidade da região gasosa, o que conseqüentemente resulta em diminuição do poder de solubilização do solvente. Todas as curvas obtidas apresentaram as três etapas características das curvas de extração.

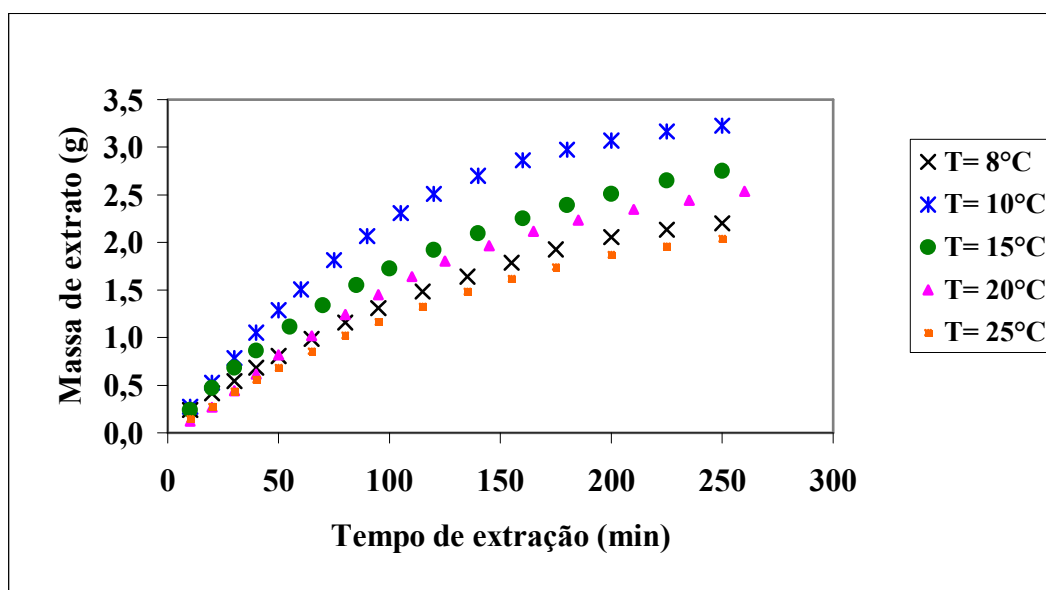


Figura 14. Influência da temperatura na curva de extração do óleo de *C. winterianus*. P = 66,7 bar e Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,85 g CO<sub>2</sub>/min.

Como já mencionado no item 2.3.4, a influência da temperatura sobre a solubilidade do óleo no solvente torna-se um pouco complexa devido à atuação simultânea de dois fatores

que se comportam de forma antagônica com relação a variações de temperatura: a pressão de vapor do soluto e a densidade do solvente.

A Figura 15 mostra o comportamento da solubilidade do óleo de *C. winterianus* como uma função da temperatura operacional do sistema. A solubilidade máxima obtida ( $Y^*$ ) foi de  $2,49 \times 10^{-2}$  g óleo/ gCO<sub>2</sub> para a temperatura de 10°C.

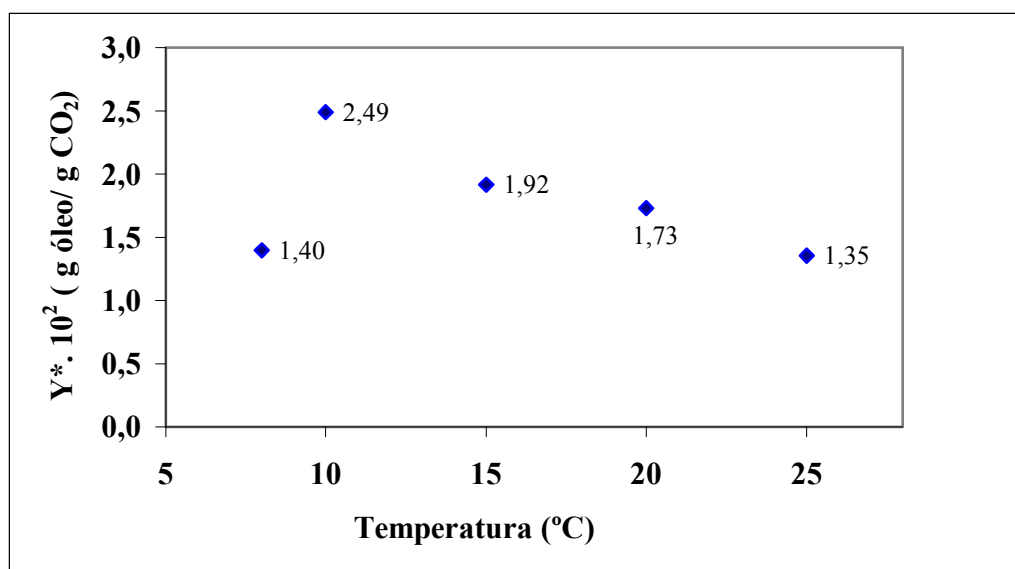


Figura 15. Comportamento da solubilidade como uma função da temperatura de operação (experimentos nº 10, 16, 17, 18 e 20).

Os maiores valores de solubilidade foram verificados na faixa de temperatura entre 10 e 15 °C. Uma vez que é registrada uma queda nos valores de solubilidade para temperaturas inferiores ou superiores a estas, sugere-se que neste intervalo pode estar ocorrendo um equilíbrio entre os dois fatores. O aumento de solubilidade para faixa inicial é atribuído à elevação da pressão de vapor do soluto, que para as temperaturas envolvidas é um fator que supera a redução da densidade do solvente; sendo portanto, nesta faixa, o fator dominante. Na etapa final da curva, pode-se afirmar que a densidade atua como fator dominante, uma vez que com elevações da temperatura, a densidade do solvente diminui causando redução da solubilidade.

### 5.3 – Influência das variáveis de processo sobre o rendimento da extração

Os resultados de rendimento de extração total são aqui expressos pela razão entre a quantidade de óleo total obtido (incluindo a despressurização do equipamento) e massa de amostra que compõe o leito. No cálculo dos valores de rendimento não foi contabilizado o óleo impregnado nas linhas. Para a etapa de extração constante (CER), o rendimento foi calculado levando em conta apenas a massa de óleo obtida nesta etapa ( $m_{CER}$ ) dividida pela quantidade de amostra que constitui o leito.

#### 5.3.1 – Vazão de solvente

A Figura 16 apresenta os resultados encontrados para o rendimento total e rendimento CER obtidos para a faixa de vazão considerada. O maior rendimento total (2,48%) foi obtido para a vazão de 0,85 g CO<sub>2</sub>/min com T= 15°C e P= 66,7 bar.

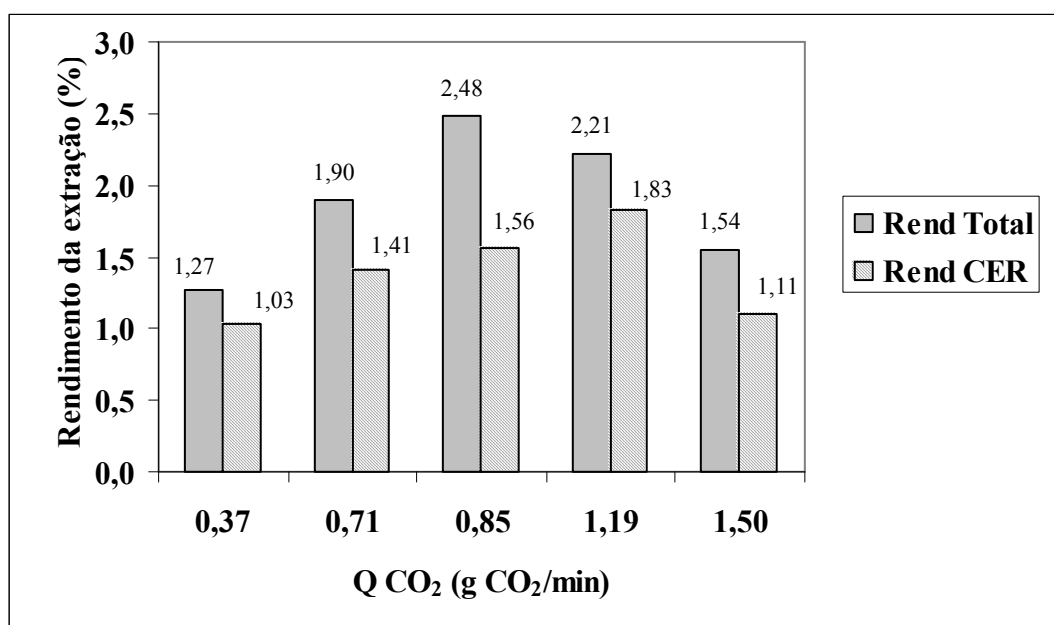


Figura 16. Influência da vazão de solvente no rendimento da extração.

A análise da Figura 16 mostra que o aumento de vazão de solvente empregado é acompanhado por um gradativo aumento nos valores de rendimento total até um determinado

valor máximo. Ultrapassado este valor máximo, observa-se uma tendência de queda nos valores de rendimento. Isto se explica através da predominância do efeito difusional sobre o convectivo quando se empregam baixos valores de vazão, nestes casos o solvente não atinge a completa saturação, deixando o leito ainda insaturado. No caso do emprego de vazões muito elevadas, o que dificulta a saturação do solvente é a redução no tempo de contato entre a matriz sólida e o CO<sub>2</sub> (Sousa, 2001). Considerando apenas a etapa constante da extração (etapa CER), na qual a maior parte do óleo presente na amostra é extraído, o maior rendimento (1,83 %) foi obtido para a vazão de 1,19 g CO<sub>2</sub>/min. Em média, cerca de 74,56 % do óleo extraído foi obtido durante o período de taxa constante (período CER).

### 5.3.2 – Pressão

A influência da pressão sobre o rendimento da extração do óleo de *C. winterianus* foi também avaliada. Os maiores valores de rendimento total (2,75%) e rendimento CER (1,93%) foram obtidos para os ensaios na pressão mais elevada (75,0 bar), como pode ser visto na Figura 17.

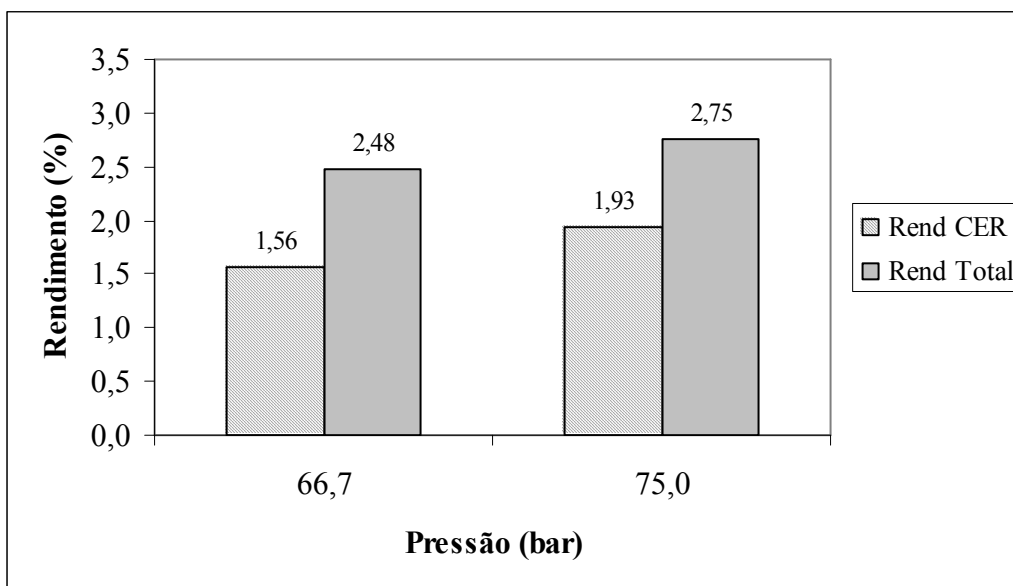


Figura 17. Influência da pressão de operação no rendimento da extração.

O efeito da pressão sobre os valores de rendimento foi mais acentuado na etapa constante de extração. Em termos percentuais, a elevação da pressão de 66,7 para 75 bar

resultou num aumento de 23,45 % sobre os valores de rendimento CER e apenas de 11,01 % sobre os valores de rendimento total.

### 5.3.3 – Temperatura

A influência da temperatura de operação sobre o rendimento total refletiu a tendência apresentada para a solubilidade, onde os maiores resultados se concentraram na faixa de temperatura entre 10 e 15 °C (ver Figura 18).

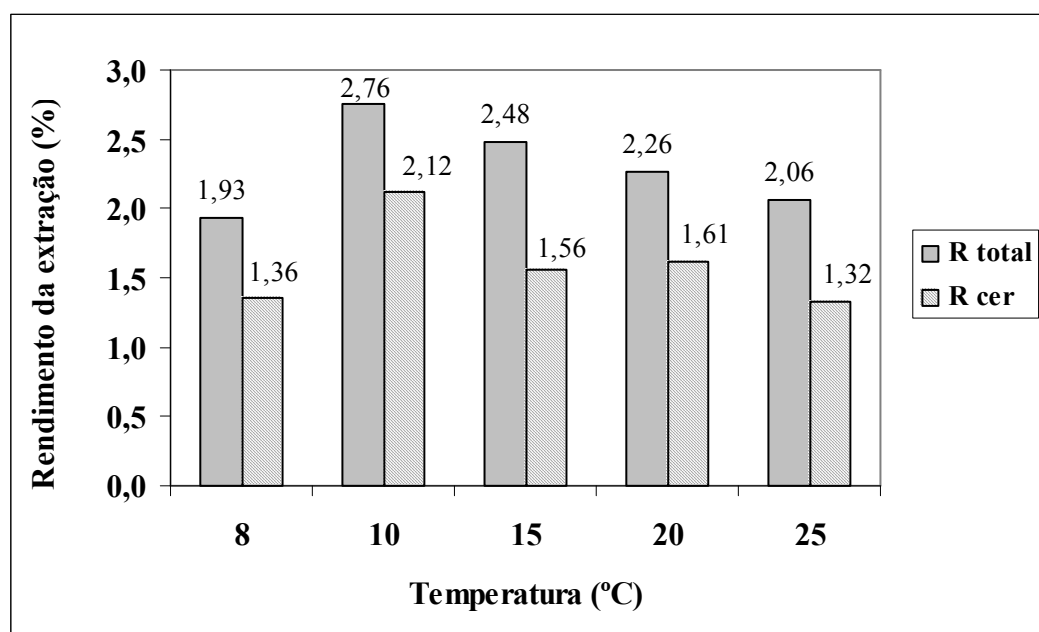


Figura 18. Influência da temperatura de operação no rendimento da extração do óleo de *C. winterianus*.

O maior rendimento total (2,76%) foi obtido para a temperatura de 10 °C. Os menores valores, 1,93 e 2,06 % foram obtidos para as temperaturas de 8 e 25 °C, respectivamente (valores extremos de temperatura trabalhados). Uma análise restrita à etapa constante de extração (CER) mostra que este comportamento não pode ser encarado como uma regra, uma vez que nesta etapa os maiores rendimentos foram obtidos para as temperaturas de 10 e 20 °C (2,12 e 1,61 % respectivamente). Em média, 69,1 % do óleo essencial foi obtido durante a etapa constante de extração.

### 5.3.4 – Tempo de extração

Para se verificar como o rendimento se comporta no decorrer do experimento, tomou-se o ensaio realizado nas condições otimizadas:  $P = 66,7$  bar,  $T = 15$  °C e vazão de solvente de  $0,85$  g  $\text{CO}_2/\text{min}$  e calculou-se o rendimento para vários tempos de extração (ver Figura 19). A Figura 19 mostra o rendimento acumulado, uma vez que o experimento foi realizado num tempo total de 300 minutos, dos quais os 50 minutos finais foram consumidos na depressurização do equipamento. O rendimento total do experimento foi de 2,48 %, sendo a massa total de óleo essencial obtida de 2,976 g.

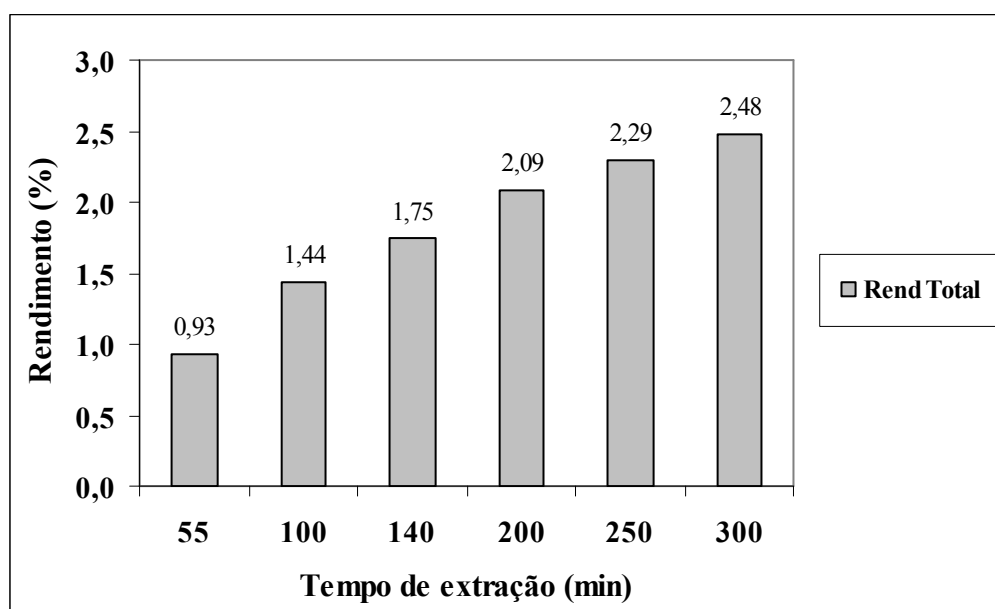


Figura 19. Influência do tempo de extração no rendimento total para o óleo de *C. winterianus*. (exp nº17,  $P = 66,7$  bar,  $T = 15$  °C e  $Q_{\text{CO}_2} = 0,85$  g  $\text{CO}_2/\text{min}$ ).

Para um tempo de extração de 100 minutos foi obtido um rendimento de 1,44 %, que em termos percentuais representa 57,94 % do valor total. Para este experimento o rendimento na etapa CER foi de 1,56 % para um tempo ( $t_{\text{CER}}$ ) de 104,4 minutos.

Para um tempo de extração de 200 minutos foi obtido um rendimento de 2,09 %, que em termos percentuais representa 84,27 % do valor total, ou seja, com apenas 2/3 do tempo total de experimento uma representativa quantidade de óleo já havia sido extraída (2,508 g).

## 5.4 – Influência das variáveis de processo sobre a composição química do óleo

### 5.4.1 – Vazão de solvente

O número de componentes extraídos e as suas quantidades relativas variaram em função da vazão do solvente utilizado.

Os componentes identificados foram:  $\beta$ -pineno, citronelal, citronelol, geraniol, geranil acetato, germacrene D, germacrene A, elemol e borneol, entre outros em quantidades desprezíveis. Os teores de cada um dos componentes listados variaram significativamente em função da vazão de CO<sub>2</sub>. A Tabela 3 apresenta a influência da vazão de CO<sub>2</sub> em relação aos principais componentes identificados no óleo de Citronela Java.

Tabela 3. Influência da vazão de CO<sub>2</sub> em relação aos principais componentes identificados no óleo de *C. winterianus*.

Componente	QCO <sub>2</sub> (g CO <sub>2</sub> /min)				
	0,37	0,71	0,85	1,19	1,49
	(% ) área				
$\beta$ -pineno	1,21	0,64	1,07	1,81	1,00
Citronelal	16,42	18,66	17,25	20,49	16,04
Citronelol	0,23	9,45	10,87	6,31	10,68
Geraniol	16,47	34,50	28,12	16,06	25,32
Geranil acetato	5,42	3,48	4,91	4,99	2,41
Germacrene D	0,78	1,31	2,84	4,19	3,73
Germacrene A	0,98	-	3,23	2,70	3,88
Elemol	29,40	29,55	27,00	17,91	31,48
Borneol	2,93	-	0,74	0,77	1,63

O teor de geranil acetato se manteve numa faixa de pouca variação (entre 2,41 e 5,42%), o mesmo ocorreu para o  $\beta$ -pineno, entretanto, quando se observa o comportamento do citronelol, verifica-se que os teores variaram enormemente. Em vazões de CO<sub>2</sub> muito baixas (0,37 g CO<sub>2</sub>/min), apenas foram verificados traços de citronelol (0,23%), enquanto que para vazões mais elevadas, de 0,85 g CO<sub>2</sub>/min, um teor de 10,87% foi obtido para este componente. Para outros dois importantes componentes deste óleo, geraniol e elemol, a

variação dos teores foi bastante significativa. O primeiro apresentou uma oscilação entre 16,47% e 34,50%, já o segundo, entre 17,91 e 31,48%, dependendo da vazão de solvente adotada.

Os maiores teores foram observados para o geraniol, e elemol, como pode ser verificado pela análise da Figura 19. Para o geraniol, o maior valor foi obtido na extração com vazão de 0,71 g CO<sub>2</sub>/min e para o elemol o maior teor foi obtido para 1,49 g CO<sub>2</sub>/min. Os menores teores, para estes dois componentes, foram observados na vazão de 1,19 g CO<sub>2</sub>/min. Os teores de citronelal praticamente se mantiveram constantes com a variação de vazão de solvente utilizada, como fica evidenciado pela análise da Figura 20.

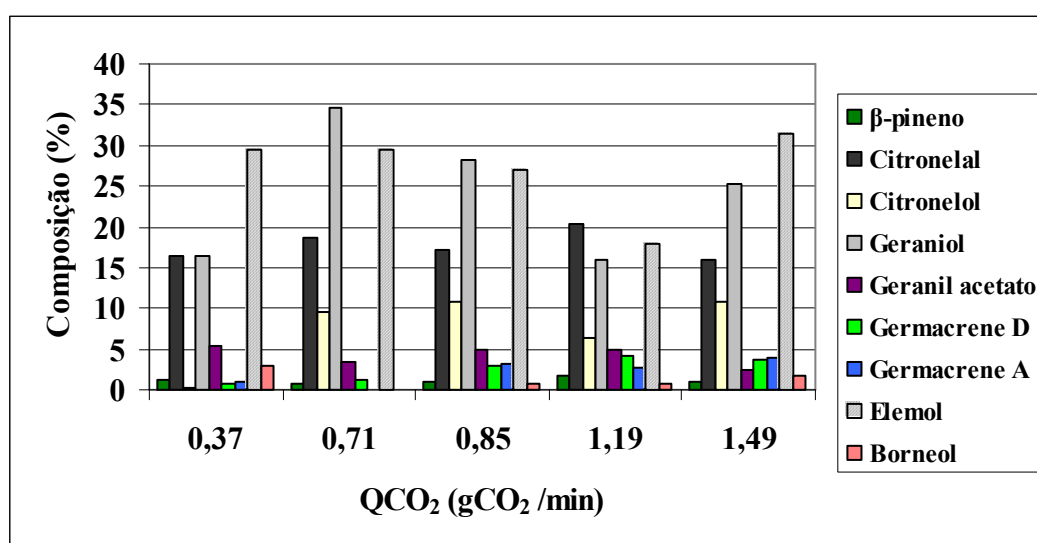


Figura 20. Teores dos componentes do óleo essencial de *C. winterianus* versus vazão de CO<sub>2</sub>.

#### 5.4.2 – Pressão

Os componentes identificados foram: β-pineno, citronelal, citronelol, geraniol, geranil acetato, germacrene D, germacrene A, elemol e borneol entre outros em quantidades desprezíveis, como mostrado na Tabela 4. O número de componentes extraídos e as suas quantidades relativas variaram em função da pressão de operação utilizada. Para pressão mais elevada (75,0 bar), a presença dos componentes germacrene-A, germacrene-D e geranil acetato não foi observada.

Tabela 4. Influência da pressão de operação na obtenção dos componentes do óleo de *C. winterianus*.

Componente	Pressão (bar)	
	66,7	75,0
	(% ) área	
$\beta$ -pineno	1,07	1,10
Citronelal	17,25	1,38
Citronelol	10,87	1,27
Geraniol	28,12	27,46
Geranil acetato	4,91	-
Germacrene D	2,84	-
Germacrene A	3,23	-
Elemol	27,00	62,00
Borneol	0,74	4,36

A Figura 21 mostra a variação da composição do óleo para os dois níveis de pressão operacional (66,7 e 75,0 bar).

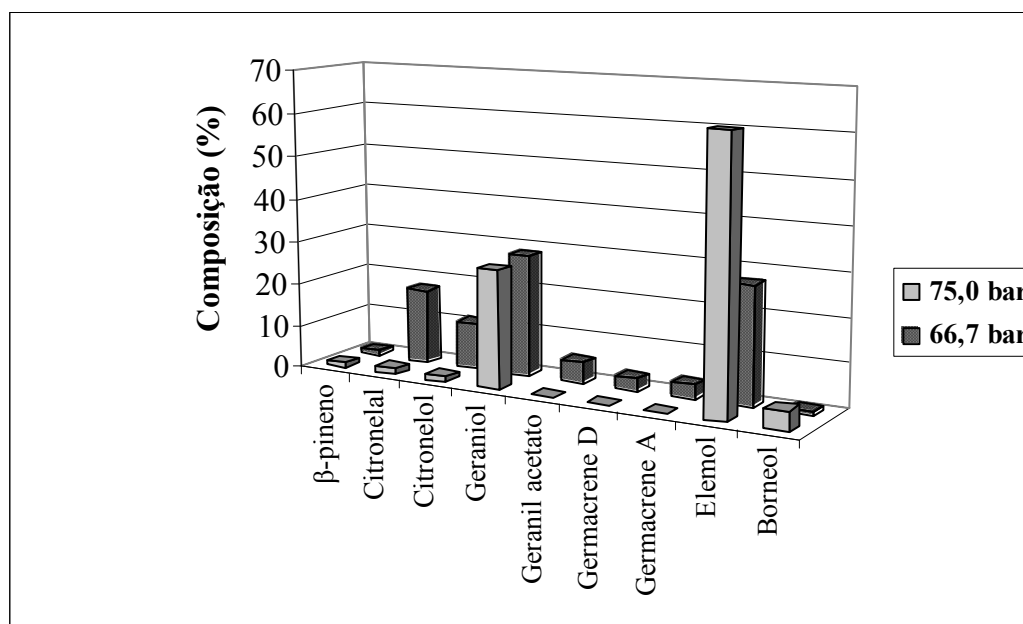


Figura 21. Composição do óleo essencial de *C. winterianus* para dois níveis de pressão operacionais.

Na extração a 75,0 bar, o principal componente obtido foi o elemol (62%) e a 66,7 bar foi o geraniol (28,12%). Uma significativa redução nos teores de citronelal e citronelol foi observada ao se elevar a pressão de operação de 66,7 para 75,0 bar. A variação de pressão praticamente não modificou o teor de geraniol presente no óleo.

### 5.4.3 – Temperatura

Tanto o número, quanto os teores dos componentes variaram significativamente em função da temperatura de operação. As oscilações mais bruscas foram observadas para o geraniol e o elemol como mostrado na Tabela 5. O teor de geraniol passou de 3,37 % em T= 10 °C para 96,40% em T= 25 °C. Já o elemol foi de 18,18% em T= 20°C para 77,20 % em T= 10°C, sendo que não foi detectado na temperatura de operação de 25 °C. Quanto ao número de componentes, a maior quantidade (11 componentes) foi obtida para a temperatura de 20 °C e a menor quantidade para T= 25 °C (4 componentes).

Um gradativo aumento no teor de geraniol foi obtido com a elevação da temperatura de operação, passando de 14,49 %, a 8 °C, para 96,40 % a 25 °C, como pode ser verificado pela análise da Figura 22. Para o elemol, o maior teor foi observado para extração a T= 10 °C.

Tabela 5. Influência da temperatura de operação na obtenção dos principais componentes identificados no óleo de *C. winterianus*.

Componente	Temperatura (°C)				
	8	10	15	20	25
	(% ) área				
β-pineno	3,20	1,31	1,07	1,27	0,23
Citronelal	13,46	2,16	17,25	17,53	0,77
Citronelol	6,80	2,26	10,87	6,27	0,96
Geraniol	14,49	3,37	28,12	41,18	96,40
Geraniol acetato	8,70	1,66	4,91	1,47	-
Germacrene D	4,94	0,46	2,84	1,94	-
Germacrene A	1,82	0,75	3,23	1,14	-
Elemol	18,59	77,20	27,00	18,18	-
Borneol	-	-	0,74	2,85	-
Delta cadineno	9,92	4,18	-	3,11	-
β-elemeno	0,21	0,55	-	0,31	-

A temperatura de operação de 15 °C apresentou um maior equilíbrio e representatividade para os teores dos principais componentes do óleo de Citronela Java.

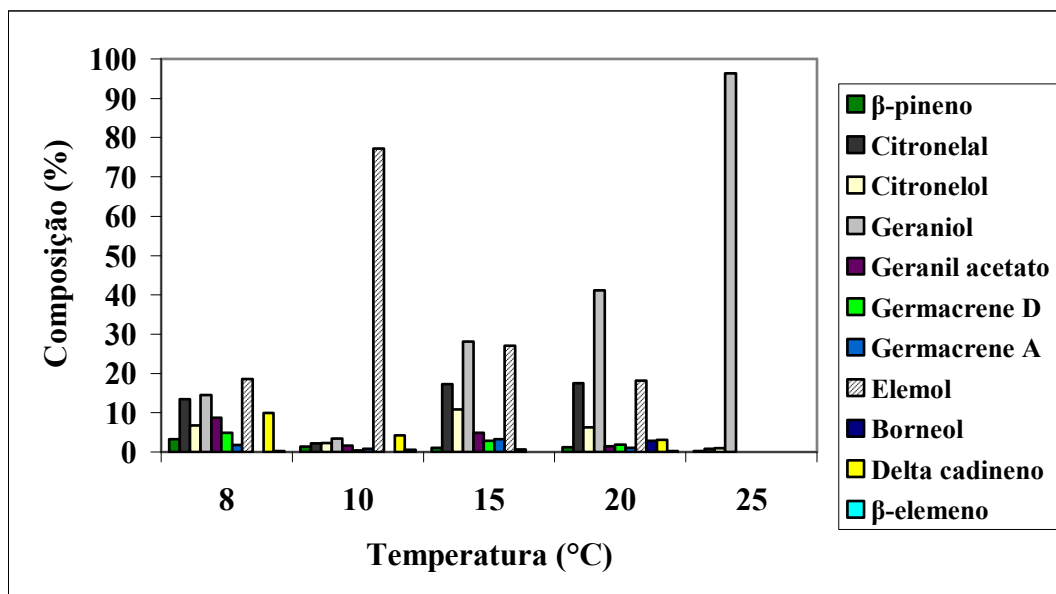


Figura 22. Composição do óleo essencial de *C. winterianus* para diferentes temperaturas.

#### 5.4.4 – Tempo de extração

Foi verificada a influência do tempo de extração apenas sobre os teores dos principais componentes identificados. O experimento 17, escolhido para este estudo, foi realizado nas condições operacionais:  $P = 66,7$  bar,  $T = 15^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{CO}_2} = 0,85$  g  $\text{CO}_2/\text{min}$ . O  $t_{\text{CER}}$  estimado para o experimento foi de 104,4 minutos. A variação da composição do óleo ao longo do experimento pode ser acompanhada pela Tabela 6.

Levando em conta somente a etapa CER do experimento, ou seja, para um tempo de extração de aproximadamente 100 minutos, o citronelal se apresentou como sendo o principal componente. Os teores de geraniol, elemol e citronelol obtidos foram praticamente desprezíveis, como pode ser confirmado a partir da Figura 23. Após um tempo de extração de 140 minutos, o teor de elemol passou a ser predominante.

Tabela 6. Influência do tempo de extração na obtenção dos principais componentes identificados no óleo de *C. winterianus*.

Componente	Tempo (min)					
	0-55	55-100	100-140	140-200	200-250	250-300
	(% ) área					
Citronelal	22,40	90,67	6,20	3,00	0,50	-
Citronelol	8,00	3,00	12,00	4,70	-	-
Geraniol	3,31	0,03	22,00	8,20	6,20	4,24
Elemol	4,60	0,04	44,40	68,00	12,00	9,00

Para a faixa de extração entre 250 e 300 minutos, que corresponde à etapa de depressurização do equipamento, não foi detectada a presença de citronelal e citronelol, isso se deve ao fato de que, por serem mais voláteis, esses componentes são extraídos mais ao início da etapa experimental.

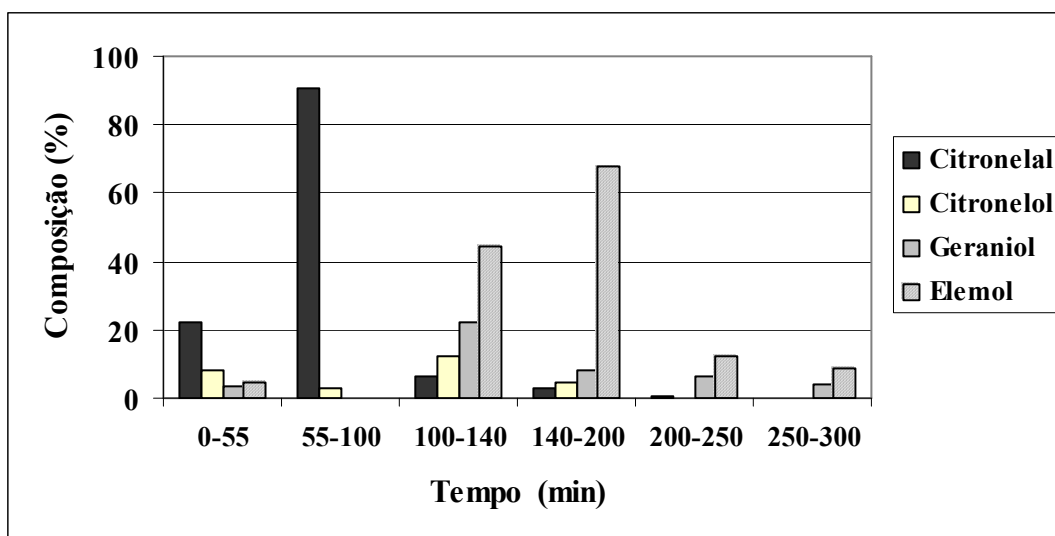


Figura 23. Tempo de extração *versus* teores dos componentes do óleo essencial de *C. winterianus*.

### 5.5 – Resultados da modelagem das curvas de extração

Os valores encontrados para os parâmetros do modelo de Sovová (1994) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros do modelo de Sovová estimados para as curvas de extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. (P= 66,7 bar e T = 15°C).

Exp n°	Z	X <sub>P</sub> /X <sub>O</sub> (kg/kg)	K <sub>Y<sub>a</sub></sub> ·10 <sup>5</sup> (s <sup>-1</sup> )	K <sub>X<sub>a</sub></sub> ·10 <sup>4</sup> (s <sup>-1</sup> )	t <sub>CER</sub> (min)	t <sub>FER</sub> (min)
02	0,39	21,3	5,21	1,77	24	37
15	0,14	33,8	2,11	1,47	43,5	50

Para o cálculo destes parâmetros, foram utilizadas as equações apresentadas no item 2.4.5, tomando-se o seguinte procedimento (Povh *et al.*, 2001):

O teor de óleo disponível para a extração foi definido considerando-se que o teor inicial de óleo presente no sólido (O) consiste do somatório entre o óleo de fácil acesso, ou óleo livre (P), e o óleo de difícil acesso, presente dentro das partículas da fase sólida (K), como representado pela seguinte equação:

$$O = P + K \quad (20)$$

Em que:

O - massa inicial de soluto na fase sólida;

P - massa inicial de óleo livre;

K - massa inicial de difícil acesso.

A concentração de soluto na fase sólida é descrita com base no teor de sólidos totais livre de soluto (N), através das relações:

$$X_O = \frac{O}{N}; \quad X_K = \frac{K}{N}; \quad X_P = \frac{P}{N} \quad (21)$$

Para a estimativa dos parâmetros deste modelo, foi adotado o seguinte procedimento:

a) Entrada de dados: temperatura, pressão, densidade do CO<sub>2</sub> nas condições operacionais, vazão de CO<sub>2</sub> experimental, taxa de extração experimental, razão da massa de soluto na fase fluida para o período de taxa constante (experimental), solubilidade experimental, tempo correspondente ao período de taxa constante obtido de dados experimentais, massa de extrato obtido experimentalmente, massa inicial da amostra, porosidade, densidade real do leito e volume do leito.

b) A razão mássica do soluto ( $X_0$ ) foi calculada usando valores 5% acima da quantidade total da massa de extrato obtido no experimento (considera-se que a massa de óleo extraída é equivalente a 95% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo, ou seja, que ainda resta na matriz sólida após a extração cerca de 5% do óleo total contido nesta estrutura celulósica).

c) O sólido inerte ( $N$ ) foi calculado como sendo a massa da amostra alimentada subtraída da massa total de óleo contida na matriz sólida.

d) Os valores de  $Y_{CER}$ ,  $M_{CER}$ ,  $Q_{CO_2}$  e  $Y^*$  foram retirados do Apêndice B. O coeficiente de transferência de massa da fase fluida experimental ( $K_{Ya}$ ) foi calculado através da seguinte equação:

$$\Delta Y = \frac{M_{CER}}{\rho_{CO_2} K_{Ya} V_{LEITO}} \quad (22)$$

Considerando:

$$\Delta Y = (Y^* - (Y^* - Y_{CER})) / \ln \frac{Y^*}{(Y^* - Y_{CER})} \quad (23)$$

e) O valor de  $M_{CER}$  foi usado para estimar  $Z$  através da equação (8)

f) O coeficiente de transferência de massa da fase fluida do modelo foi calculado pela equação (11), e a equação (22) foi utilizada para estimar  $\Delta Y$ .

g) O parâmetro  $W$  (ver equação 14), que inclui o coeficiente de transferência de massa da fase sólida foi ajustado, e a partir dele foi calculado o coeficiente de transferência de massa da fase sólida ( $K_{Xa}$ ):

$$K_{Xa} = \frac{K_{Ya} \rho_{CO_2} \Delta Y}{\rho_s \Delta X} \quad (24)$$

Com os parâmetros calculados, o valor de  $t_{CER}$  foi ajustado de forma a minimizar a seguinte função objetiva:

$$FO = \frac{1}{n} \sum_i \left( m_{ext} - m_{ext}^{calc} \right)_i^2 \quad (25)$$

Em que  $m_{ext}^{calc}$  é a massa de extrato calculada pelo modelo e  $n$  é o número de pontos dados. A minimização foi efetuada com o auxílio da ferramenta SOLVER (EXCEL-97).

As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de extração experimentais modeladas com o uso do modelo cinético de Sovová. A Figura 24 traz o ajuste do modelo ao experimento 02 ( $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 66,7\text{ bar}$  e  $Q_{CO_2} = 1,49\text{ g CO}_2/\text{min}$ ), tendo sido obtido um bom ajuste aos dados experimentais para toda a extensão da curva. O desvio médio relativo foi de 4,85 %.

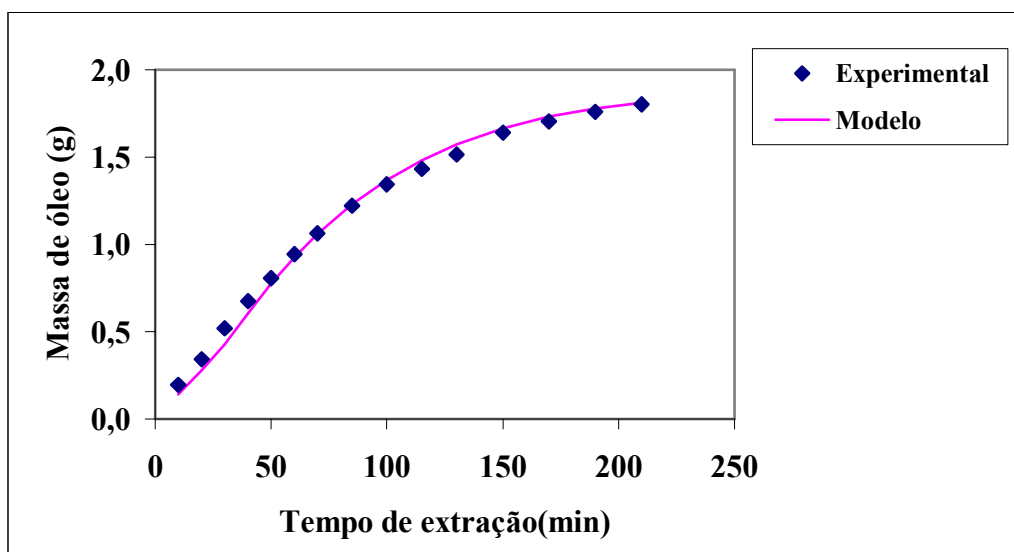


Figura 24. Comparação entre os dados experimentais e o modelo de Sovová (1994) para a curva de extração: massa de óleo *versus* tempo de extração. (exp nº 2,  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 66,7\text{ bar}$  e  $Q_{CO_2} = 1,49\text{ g CO}_2/\text{min}$ ).

A Figura 25 traz o ajuste do modelo ao experimento 15 ( $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 66,7\text{ bar}$  e  $Q_{CO_2} = 1,19\text{ g CO}_2/\text{min}$ ). Para este caso o modelo não se ajustou muito bem aos dados experimentais, mas refletiu bem a tendência da curva. O ajuste se mostrou mais preciso para a etapa final do experimento. O desvio médio relativo para este experimento foi de 14,99%. O primeiro ponto experimental (próximo à origem) foi desprezado no cálculo dos desvios.

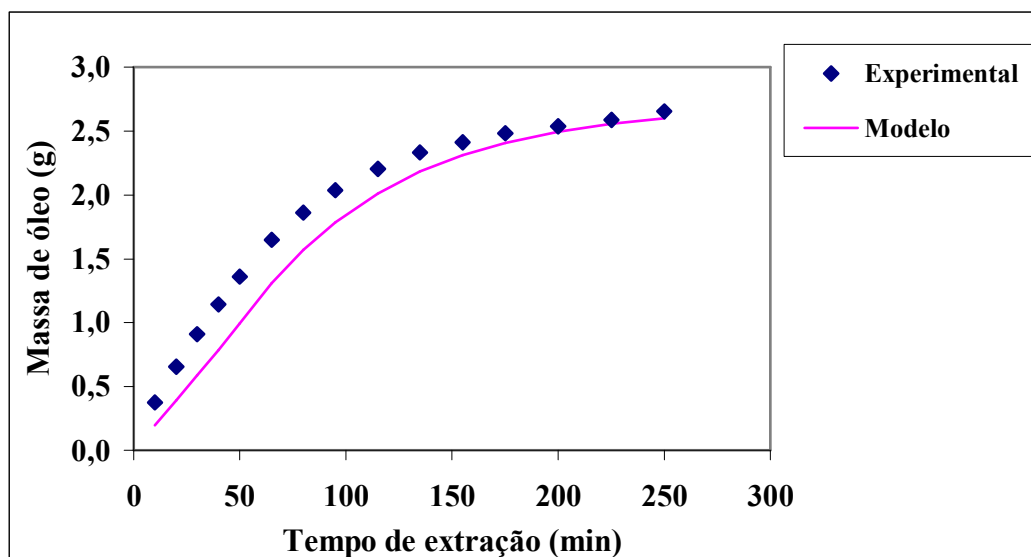


Figura 25. Comparação entre os dados experimentais e o modelo de Sovová (1994) para a curva de extração: massa de óleo *versus* tempo de extração. (exp nº15, T = 15 °C; P = 66,7 bar e  $Q_{CO_2} = 1,19 \text{ g CO}_2/\text{min}$ ).

### 5.6 – Análise comparativa do rendimento a partir do método de extração empregado

Os resultados de rendimento, obtidos para cada um dos três métodos de extração empregados, encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Comparação dos rendimentos obtidos para cada método de extração.

MÉTODO DE EXTRAÇÃO		RENDIMENTO (%)	ASPECTO DO ÓLEO
Extração a vapor		1,70	Óleo pouco viscoso, amarelo claro, quase incolor.
Extração por etanol	Óleo essencial	0,70	Muito viscoso e ceroso, com presença de pigmentos verdes
	Extrato total	2,52	
Extração por CO <sub>2</sub>	Menor valor	1,03	Óleo pouco viscoso, com aparência límpida e coloração amarela clara.
	Maior valor	2,76	

Para a extração por solvente, os resultados encontram-se apresentados tanto em termos de rendimento apenas de óleo essencial, como também levando em conta o extrato total, que além do óleo essencial, engloba ceras, pigmentos, etc. A título de comparação, no caso da extração com CO<sub>2</sub> foram isolados apenas os experimentos que apresentaram o menor e o maior valor de rendimento.

O maior valor de rendimento (2,76%) foi obtido para a extração por CO<sub>2</sub> nas condições operacionais de T= 10°C, P= 66,7 bar e vazão 0,85 g CO<sub>2</sub>/min. O método que apresentou o menor resultado foi a extração por etanol, quando considerado apenas o teor de óleo essencial.

### ***5.7 – Análise comparativa da composição do óleo a partir do método de extração empregado***

Nesta etapa do trabalho encontra-se uma análise comparativa para a composição do óleo de *C. winterianus*, obtida para os três métodos de extração estudados: extração por CO<sub>2</sub> pressurizado, a vapor e por solvente orgânico. Os cromatogramas característicos do óleo de *Cymbopogon winterianus* J. obtidos para cada técnica podem ser visualizados no Apêndice C.

#### ***5.7.1 – Extração por CO<sub>2</sub>***

A Tabela 9 apresenta os componentes obtidos para a extração do óleo de *C. winterianus* com CO<sub>2</sub> pressurizado, nas condições operacionais de P= 66,7 bar e T= 15 °C.

A vazão de CO<sub>2</sub> trabalhada variou entre os valores de 0,85 a 1,5 g CO<sub>2</sub>/min no decorrer do experimento. Este experimento foi realizado numa única coleta (extrato total) e também engloba o óleo obtido na despressurização do equipamento. O tempo de extração total, incluindo a despressurização, foi de 300 min. Foram identificados 29 componentes, onde os principais foram: elemol (21,4%), geraniol (17,36%), borneol (6,64%), farnesol (5,62%) e citronelol (5,34%). O percentual de identificação foi de 99,98%.

É importante ressaltar que as quantidades de cada componente presente no extrato se apresentaram bastante variáveis, dependendo fortemente da vazão de CO<sub>2</sub>, da temperatura, da pressão e do tempo de extração utilizados.

Tabela 9. Componentes do óleo de *C. winterianus* obtidos para a extração com CO<sub>2</sub>

Nº	Componentes	% (área)	Nº	Componentes	% (área)
1	Citronelal	1,67	16	Trans-farnesol	1,61
2	Citronelol	5,34	17	Grindelano	2,10
3	Geraniol	17,36	18	Nerolidol epóxi acetato	0,45
4	Geranil acetato	0,72	19	Veridiflorol	1,86
5	β – elemeno	0,91	20	Espatulenol	2,03
6	Germacrene D	0,86	21	Ácido Palmítico	4,03
7	Germacrene A	0,29	22	Farnesol	5,62
8	Elemol	21,40	23	Nerolidol Z	2,01
9	Borneol	6,64	24	Ledol	0,88
10	γ – eudesmol	0,40	25	Fitol	0,62
11	Delta cadinol	1,34	26	Ácido linolênico metil éster	7,66
12	β – eudesmol	1,95	27	Ácido esteárico	0,45
13	α – eudesmol	2,18	28	Propionato de citronelil	1,79
14	α – cadinol	2,83	29	Acetato de citronelil	1,05
15	Hediciariol	3,93	Total identificado		99,98

Estes resultados se revelaram em conformidade com os da literatura. Estudos realizados por Müller *et al.* (2001) para a mesma técnica, em condições semelhantes de pressão e temperatura (70 bar e 16°C), apontaram o geraniol (37,10%), citronelol (18,53%), γ-gurjuneno (11,05%) e citronelal (10,53%) como os componentes principais. Os experimentos fora realizados para um tempo de extração de 120 minutos e numa faixa de vazão de 2,18 a 2,50 gCO<sub>2</sub>/min. Não foi constatada a presença de elemol, para o tempo de extração adotado (120 minutos), o que está de acordo com os resultados obtidos para o item 5.4.4, onde para um tempo de extração de até 100 minutos apenas traços de elemol haviam sido detectados.

### 5.7.2 - Extração a vapor

A Tabela 10 apresenta os componentes obtidos para a extração do óleo de *C. winterianus* por extração a vapor. Esta técnica extraiu o menor número de componentes (apenas 6), onde os principais foram o citronelal (74,88%), citronelol (8,23%) e o geraniol (6,48%), para um percentual de identificação de 98,37%.

Conforme exposto no item 2.1.2., tal técnica consegue extrair apenas os componentes mais voláteis do óleo, o que explica um número tão reduzido de componentes obtidos por esta técnica.

Tabela 10. Componentes do óleo de *C. winterianus* obtidos para a extração a vapor.

Nº	Componentes	% (área)
1	$\beta$ - pineno	2,87
2	Citronelal	74,88
3	Citronelol	8,23
4	Geraniol	6,48
5	Geranil acetato	2,4
6	$\alpha$ -humuleno	3,51
Total identificado		98,37

Os teores dos principais componentes identificados encontram-se de acordo com os dados da literatura. Estudos realizados por Akhila (1985) para a mesma técnica também apontam o citronelal (32,7%), citronelol (12,5%) e geraniol (23,9%) como os componentes predominantes. A variação observada na quantidade de componentes identificados, bem como nos teores destes componentes, pode ser explicada em virtude da diferente origem das espécies, uma vez que a composição química de óleos essenciais pode variar tremendamente quando se modificam regiões e condições de cultivo.

### 5.7.3 - Extração por solvente orgânico (etanol)

A Tabela 11 apresenta os componentes do óleo de *C. winterianus*, obtidos através da extração por etanol. O número de componentes obtidos foi menor que o observado na extração por CO<sub>2</sub> e a percentagem de componentes identificados foi de apenas 80,8 %. Os principais componentes observados foram o azuleno (36,01%), hexadecano (13,84%) e o  $\beta$ -terpineol (4,27%).

Tabela 11. Componentes do óleo de *C. winterianus* obtidos para a extração por etanol.

Nº	Componentes	% (área)	Nº	Componentes	% (área)
1	Elemol	1,78	8	Farnesol	1,85
2	Hediciariol	1,88	9	Ácido esteárico	3,29
3	Grindelano	1,98	10	Tetradecano	2,44
4	Nerolidol epóxi acetato	3,86	11	Azuleno	36,01
5	Veridiflorol	2,85	12	Hexadecano	13,84
6	Espatuleno	2,13	13	$\beta$ -terpineol	4,27
7	Ácido Palmítico	2,90	14	Z- $\beta$ ocimeno	1,72
Total identificado				80,80%	

Conforme exposto no item 2.2.2, tal técnica extrai, além do óleo essencial, ceras e pigmentos presentes na matriz sólida, o que pode explicar o fato de não terem sido observados os componentes característicos do óleo de citronela obtidos pelas duas outras técnicas. O uso de etanol como solvente não se apresentou muito adequado para se comparar com CO<sub>2</sub>, já que um é polar e extrai grandes quantidades de açúcares, oligossacarídeos e outros compostos polares e não voláteis e o outro é apolar (CO<sub>2</sub>).

---

Capítulo 6  
Conclusões

---

## 6. Conclusões

A extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* por CO<sub>2</sub> líquido apresentou bons resultados de rendimento e solubilidade do óleo no solvente. Os valores de rendimento obtidos variaram entre 1,50 e 2,76 % e a solubilidade entre 0,93 e  $2,49 \times 10^{-2}$  g óleo/g CO<sub>2</sub>.

O rendimento e a solubilidade do óleo variaram tanto em função das condições operacionais adotadas, quanto em relação à técnica de extração empregada para sua obtenção. As condições operacionais que refletiram nos melhores valores de rendimento e solubilidade foram: P= 66,7 bar, T= 10°C e vazão de solvente em torno de 0,85 g CO<sub>2</sub>/min. Com relação às técnicas de extração, a extração por CO<sub>2</sub> se destacou não só pelos elevados valores de rendimento, mas também pela qualidade do óleo obtido, que se mostrou límpido e livre de contaminação.

A composição do óleo variou em função das condições operacionais, tanto em relação ao teor dos componentes como em relação ao número. O mesmo também ocorreu quanto ao método de extração empregado, tendo o maior número de componentes sido obtido com o uso da técnica de extração por CO<sub>2</sub> (29 componentes). Os principais componentes identificados por esta técnica foram: elemol, geraniol, borneol, farnesol, citronelol e citronelal. O percentual de identificação foi de 99,98%.

Para a técnica de extração a vapor foram identificados 6 componentes principais (98,37% identificados) e para a extração por solvente, 14 componentes (80,8% identificados).

Na extração a vapor os principais componentes obtidos foram o citronelal (74,88%), citronelol (8,23%) e o geraniol (6,48%).

Para a extração por solvente (etanol) não foram observados os componentes característicos do óleo de citronela obtidos pelas duas outras técnicas. O azuleno se constituiu no principal componente obtido por este método de extração.

Com relação à modelagem das curvas de extração para o óleo de *Cymbopogon winterianus* Jowitt, o modelo de Sovová adotado conseguiu bons ajustes aos dados experimentais, permitindo a descrição das curvas em toda sua extensão.

---

## Capítulo 7

### Referências bibliográficas

---

## 7. Referências bibliográficas

- ADAMS, R.P. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, 498 p., 1995.
- AKHILA, A. Biosynthesis of monoterpenes in *Cymbopogon winterianus*. *Phytochemistry*, v. 25, n.2,p.421-424, 1986.
- AMORIM, J. *Influência dos fatores agronômicos na solubilidade, na atividade antioxidante e no rendimento do óleo essencial de Lippia sidoides em CO<sub>2</sub> pressurizado*. 2002. 201f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- ANDRICH, G.; STEVANIN E.; ZINNAI, U.M.; VENTURI, F.; FIORENTINI, E R. Extraction kinetics of natural antioxidants from potato. Versailles/França: *6th ISSF*, 2003, 1 CD-ROM.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K.M. *International thermodynamics tables of the fluid state: carbon dioxide*. Londres: Pergamon Press, 1976. V.3.
- ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. *Brasilian Journal of chemical engineering*, v.17, n.3, p. 297-306, 2000.
- AZEVEDO, A. B. A. *Extração e fracionamento da gordura de cupuaçu (Theobroma Grandiflorum) com fluidos supercríticos*. 2001. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- BERNARDO-GIL, M.G.; RIBEIRO, M.A.; ESQUÍVEL, M.M. Produção de extractos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. *Indústria Alimentar, Boletim de Biotecnologia*, 14-21, 2003.
- BOTT, T. R. Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction. *Chem. Ind.*, v.19, n.6, 1982.
- BRAVERMAN, J. B. *Braverman's introduction to the biochemistry of foods*. Ed. Elsevier Sci, 1986.
- BRUNETON, J. *Pharmacognosy Phytochemistry Medicinal Plants*. New York: Lavoisier Publishing, 1995.
- BRUNETTI, L.; DAGUETTA, A.; FEDELI, E.; KIKIC, I.; ZANDERIGHI, L. Deacidification of olive oils supercritical carbon dioxide. *JAOCS*, v.66, n.2, 1989.

- BRUNNER, G. *Gas Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. New York: Springer, 1994.
- CARLSON, L.H.C., MACHADO, R.A.F., SPRICIGO, C.B., PEREIRA, L.K., BOLZAN, A. Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v.21, p.33-39, 2001.
- CORAZZA, S. *Aromacologia: uma ciência de muitos cheiros*. São Paulo: Editora SENAC 2002.
- CORRÊA, N.C.F. *Estudo da cinética de extração do óleo de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico*. 1994. 87f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém.
- DEBENEDETTI, P. G.; REID, R.C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. *AIChE Journal*, v.32, n.12, p.2034-2046, 1986.
- DEL VALLE, J. M.; BELLO, S. ; THIEL, J. ; ALLEN, A.; CHORDIA, L. Comparison of conventional and supercritical CO<sub>2</sub>- Extracted rosehip oil. *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n.3, p.33-348, 2000.
- DUARTE, C. M.M. ; MATIAS, A. A. ; NUNES, A. V. M. ; BRONZE, M. R.; VEIGA, H. M. ; PONTE, M. N. Separation of antioxidant components from white grape skin and seeds using compressed carbon dioxide. Versailles/França: 6th ISSF, 2003, 1 CD-ROM.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied regression analysis*. Jonh Wiley & Sons, 1981.
- ESQUÍVEL, M.M.; BERNARDO-GIL, M.G.; KING, M.B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, n.1, p. 43-58, 1999.
- FAVATI F.; PIETRAFESA, A.; GALGANO, F. Extraction Of Natural Antioxidants (Carotenoids And Tocopherols) From By-Products Of The Tomato Processing Industry. Versailles/França: 6th ISSF, 2003, 1 CD-ROM.
- FERREIRA, S. R. S. *Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta do reino*. 1991. 191f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- FERREIRA, S. R. S. *Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta do reino*. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A. ; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. *Princípios das operações unitárias*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

- FRANÇA, L. F. *Estudo do aproveitamento dos carotenos das fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma, pela extração com CO<sub>2</sub> supercrítico*. 1999. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M.A.A., Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 18, n.1, p. 35-47, 2000.
- GARDNER, D. S. Industrial scale hop extraction with liquid CO<sub>2</sub>. *Chem. Ind.*, v.12, p. 402-406, 1982.
- GERMER, S. P. M. *Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico*. 1989. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.
- GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T., Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.26, n. 26, p. 401-407, 1993.
- GUENTHER, E. The Production of Essential Oils. In: *The essential oils*. New York: d. Van Nostrand Co. v.1, p. 87-226, 1972.
- JACOBS, M. B. *The chemical analysis of food products*. 3<sup>a</sup> ed. New York: Robert Krieger publishing Co., 1973.
- KING, M. B.; KASSIM, K.; BOTT, T. R. Mass transfer into near-critical extractants. *Fluid Phase Equilibria*, v.10, p.249-260, 1983.
- LÉDO, P. G. S. *Construção de um extrator de óleos essenciais*. 1999. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.
- LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion in supercritical fluids. *Journal Supercritical Fluids*, v.4, n.2, 1991.
- LUMIA G.; PERRE, CH.; SCHRIVE L.; BARTH, F.; CHAUMAT G.; ARACIL, J.M.. Supercritical CO<sub>2</sub> is a tool for natural material treatments. Versailles/França: *6th ISSF*, 2003, 1 CD-ROM.
- LUQUE, M.D.; JIMÉNEZ-CARMONA, M. M. Where is supercritical fluid extractions going? *Trends in analytical chemistry*, v.19, n 5, p. 223-228, 2000.
- MARQUES, S.C. *Enciclopédia Técnica Universal*. Porto Alegre: Editora Globo, 1958. v.2.

MARTÍNEZ, J. *Estudo de modelos de transferência de massa na interface sólido-fluido durante processos de extração supercrítica*. 2002. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P.T.V.; SOUSA, E.M.B.D.; MEIRELES, M.A.A. Extraction of the volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with pressurized carbon dioxide: modeling of the overall extraction curves. Versailles/França: 6th ISSF, 2003, 1 CD-ROM.

McHUGH, M.; KRUKONIS, V. *Supercritical and fluid extraction: principles and practice*. Boston. *Butterworth Publishers*, 1986.

MONTEIRO, A. R. *Estudo do extrato solúvel da casca do Bacuri (*Platonia insignis*) com CO<sub>2</sub> líquido*. 1995. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

MONTEIRO, A. R. *Extração do óleo essencial/oleoresina de Gengibre (*Zingiber officinale roscoe*) com CO<sub>2</sub> supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo*. 1999. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

MONTEIRO, A.R.; MEIRELES, M.A.A.; MARQUES, M. O.; PETENATE, A. J. Extraction of the soluble material from the shells of the bacuri fruit with pressurized CO<sub>2</sub> and other solvents. *Journal of supercritical fluids*, v.11, p.91-102, 1997.

MÜLLER, C. M. O. *Determinação do coeficiente de difusão de massa efetivo para o sistema capim-limão + CO<sub>2</sub>*. 2001. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

MÜLLER, C. M. O.; MONTEIRO, A. R.; RODRIGUES, V.M.; VASCONCELLOS, V.R.; MEIRELES, M.A.A.; MARQUES, M.O.M. Supercritical extraction of essential oils of *Cymbopogon martini*, *Cymbopogon winterianus* and *Eucalyptus citriodora* with carbon dioxide. Chemistry/0105001, mai 2001.

Disponível em: <<http://preprint.chemweb.com/chemistry/0105001>> . Acesso em 17 de junho 2004.

OLIVEIRA, A. L. *Extração supercrítica de óleo aromático de café torrado*. 2001. 405f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos,

Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

OZER, E.O.; PLATIN, S.; AKMAN, U.; HORTACSU, O. Supercritical carbon dioxide extraction of spearmint oil from mint-plant leaves. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 74, n.6, p.920-928, 1996.

PEREIRA, C.G. *Extração de alcalóides indólicos de Tabernaemontana catharinensis (A.D.C.) com dióxido de carbono supercrítico + etanol*. 2002. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

POVH, N. P. *Obtenção do óleo essencial de camomila (Matricaria recutita L. Rauschert) por diferentes métodos: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico*. 2000. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

POVH, N. P.; MEIRELES, M.A.A. MARQUES, M.O.M. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*matricaria recutita (L.) Rauschert*). Hamburgo: 2<sup>nd</sup> International meeting on high pressure chemical engineering, 2001, 1 CD-ROM.

PRAKASA RAO, E. V. S., SINGH, M., GANESHA RAO, R. S. Intercropping studies in Java Citronella (*Cymbopogon winterianus*), *Field Crops Research*, v.18, p. 279-286, 1988.

QUEIROZ, F. *Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido*. 1993. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. *The Properties of Gases and Liquids*. 3<sup>a</sup>.ed. New York: McGraw Hill, 1977.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POULING, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4<sup>a</sup>.ed. New York: McGraw Hill, 1988.

RIZZINI, C. T.; MORS, W. B. *Botânica econômica brasileira*, 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: Âmbito Cultural Edições LTDA, 1995.

RIZVI, S. S. H.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, D. J.; DANIELS. J. A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. *Food Tech.*, v. 40, n.6, p. 55-64, 1986b.

RIZVI, S. S. H.; DANIELS. J. A.; ZOLLWEG, D. J.; Supercritical fluid extraction: Operating principles and food applications. *Food Tech.*, v. 40, n.7, p. 57-64, 1986a.

- RODRIGUES, V. M. *Efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo da Índia (Eugenia caryophyllus) obtido com o CO<sub>2</sub> liquefeito*. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- RODRIGUES, V. M.; SOUSA, E.M.B.D.; MONTEIRO, A.R.; CHIAVONE FILHO, O.; MEIRELES, M.A.A.; MARQUES, M.O.M. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO<sub>2</sub>: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure + solute+ solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, v.22, n.1, p. 21-36, 2002.
- ROGERS, J. A. *Encyclopedia of chemical technology*, 3<sup>a</sup> ed., 1981. v.16.
- ROZZI, N.L., PHIPPEN, W., SIMON, J.E., SINGH, R.K. Supercritical fluid extraction of essential oil components from lemon-scented botanicals, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, v.35, p.319-324, 2002.
- SALINAS, E. S. S. *Utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico na extração de óleo essencial de folhas de hortelã Mentha arvensis L.Temuco*. 1997. 63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 2<sup>a</sup> edição. John Wiley & Sons, 1989.
- SANT'ANA, H. B. *Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado*. 1996. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.
- SMITH, J.M.; van NESS, H. C. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2000.
- SOUSA, E. M. B. D. *Construção e utilização de um dispositivo de extração com fluido pressurizado, aplicado a produtos naturais*. 2001. 195f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- SOUSA, E.M.B.D.; CHIAVONE FILHO, O.; MORENO, M.T.S.; OLIVEIRA, H. N.; MEIRELES, M.A.A. Experimental results for the extraction of essential oil from the specie *Lippia sidoids* in pressurized carbon dioxide. Hamburgo: 2<sup>nd</sup> *International meeting on high pressure chemical engineering*, 2001, 1CD-ROM.

SOUSA, E.M.B.D.; CHIAVONE FILHO, O.; MORENO, M.T.; SILVA, D.N.; MARQUES, M.O.; MEIRELES, M.A.A. Experimental results for the extraction of essential oil from *Lippia sidoides Cham*, using pressurized carbon dioxide. *Brazilian Journal of chemical engineering*, v.19, n.2, p.229-241, 2002.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> –I- Modeling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n.3, p. 409-414, 1994.

SOVOVÁ, H. ; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. *Chemical Engineering Science (Oxford)*, v. 49, n.15, 1994.

SPILIOTIS, N.; MAGOULAS, K. & TASSIOS, D. Prediction of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO<sub>2</sub> with EOS/GE models, *Fluid Phase Equilibria*, v.102, n.2. p. 121-141, 1994.

SPRICIGO, C. B. *Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões*. 1998. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

TAN, C.; LIOU, D., Modeling of desorption at supercritical conditions, *AIChE Journal*, v. 35, n.6, p. 1029-1031, 1989.

TANIGUCHI, M.; TSUJI, T. ; SHIBATA, M.; KOBAYASHI, T. Extraction of oils from wheat germ with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.* v.49, n.8, p. 2367-2372, 1985.

TANU, P. A.; ADHOLEYA, A. Effect of different organic manures/composts on the herbage and essential oil yield of *Cymbopogon winterianus* and their influence on the native AM population in a marginal alfisol. *Bioresource Technology*, v.92, p.311-319, 2004.

TAWATSIN, A; WRATTEN, S D; SCOTT, R. R.; THAVARA, U; TECHADAMRONGSIN, Y. Repellency of volatile oils from plants against three mosquito vectors. *Journal Of The Society For Vector Ecology*. v.26, p. 76-82, 2001.

TREYBAL, R. E. *Mass transfer operations*. 2<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill Kogakusha Ltd., 1977.

---

## CAPÍTULO 8

### Apêndice

---

## 8. Apêndice

### Apêndice A – Densidade do solvente (CO<sub>2</sub>)

**Apêndice A1** – Densidade do solvente nas condições operacionais (Angus *et al.*, 1976)

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
66,67	283,15	0,8838
66,67	288,15	0,8474
66,67	293,15	0,6967
66,67	298,15	0,4724

**Apêndice A2** – Densidade do solvente nas condições ambientais – PR1.BAS.

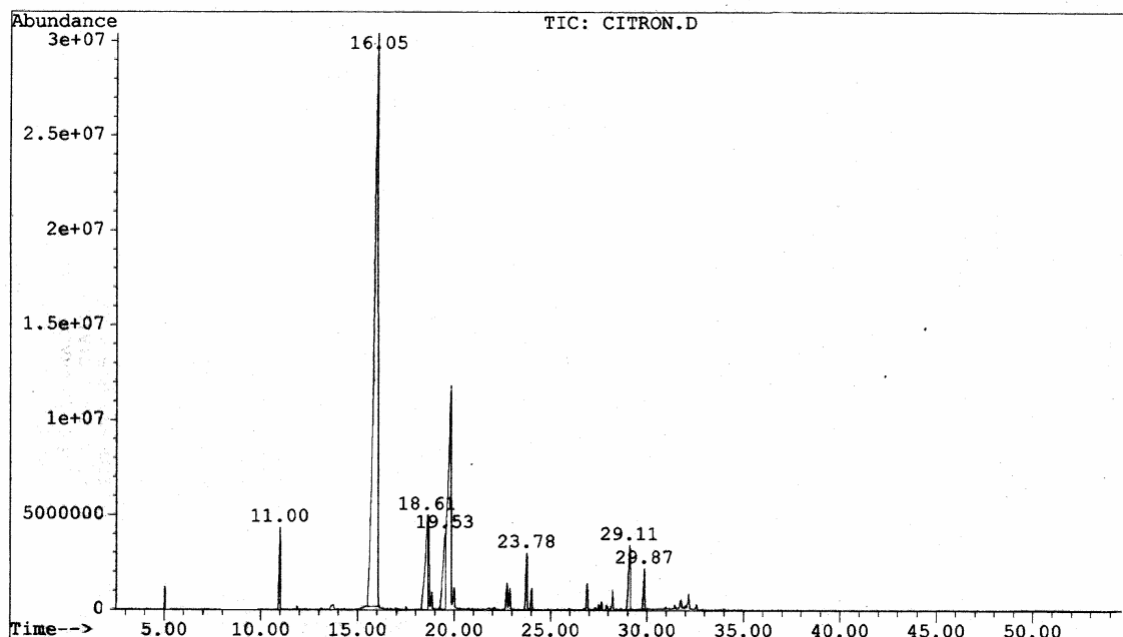
(Sandler, 1989)

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
1,0	298,15	24640,8	1,7856.10 <sup>-3</sup>

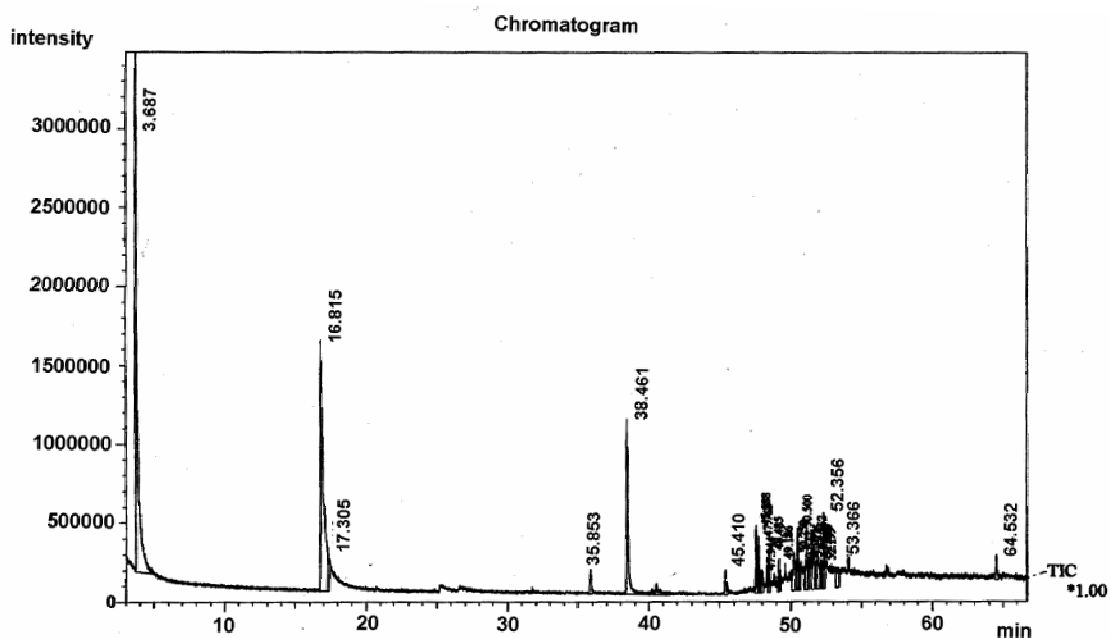
**Apêndice B** – Dados experimentais da extração do óleo de *C. winterianus* por CO<sub>2</sub> pressurizado.

Exp n°	T (°C)	P (bar)	Q <sub>CO2</sub> (gCO <sub>2</sub> /min) ±0,04	t (min)	m (g)	R <sub>t</sub> (%)	m <sub>CER</sub> (g)	t <sub>CER</sub> (min)	M <sub>CER</sub> (góleo/min) ±0,0004	R <sub>CER</sub> (%)	Y <sub>CER</sub> .10 <sup>2</sup> (góleo/gCO <sub>2</sub> ) ±0,005
2	15	66,7	1,50	210	1,8511	1,54	1,3310	89,4	0,0139	1,11	0,930
3	15	66,7	0,37	245	1,4120	1,27	1,1463	271,9	0,0039	1,03	1,058
10	10	66,7	0,85	250	3,3075	2,76	2,5410	111,1	0,0216	2,12	2,491
12	15	75,0	0,85	250	3,3030	2,75	2,3126	131,5	0,0161	1,93	1,951
15	15	66,7	1,19	250	2,7296	2,21	2,2014	97,4	0,0196	1,83	1,648
16	20	66,7	0,85	260	2,7155	2,26	1,9370	129,3	0,0149	1,61	1,730
17	15	66,7	0,85	250	2,9756	2,48	1,8727	104,4	0,0164	1,56	1,917
18	25	66,7	0,85	250	2,2651	2,06	1,4510	120,2	0,0114	1,32	1,353
19	15	66,7	0,71	245	2,2840	1,90	1,6860	124,1	0,0129	1,41	1,820
20	8	66,7	0,85	250	2,3211	1,93	1,6316	122,6	0,0118	1,36	1,395

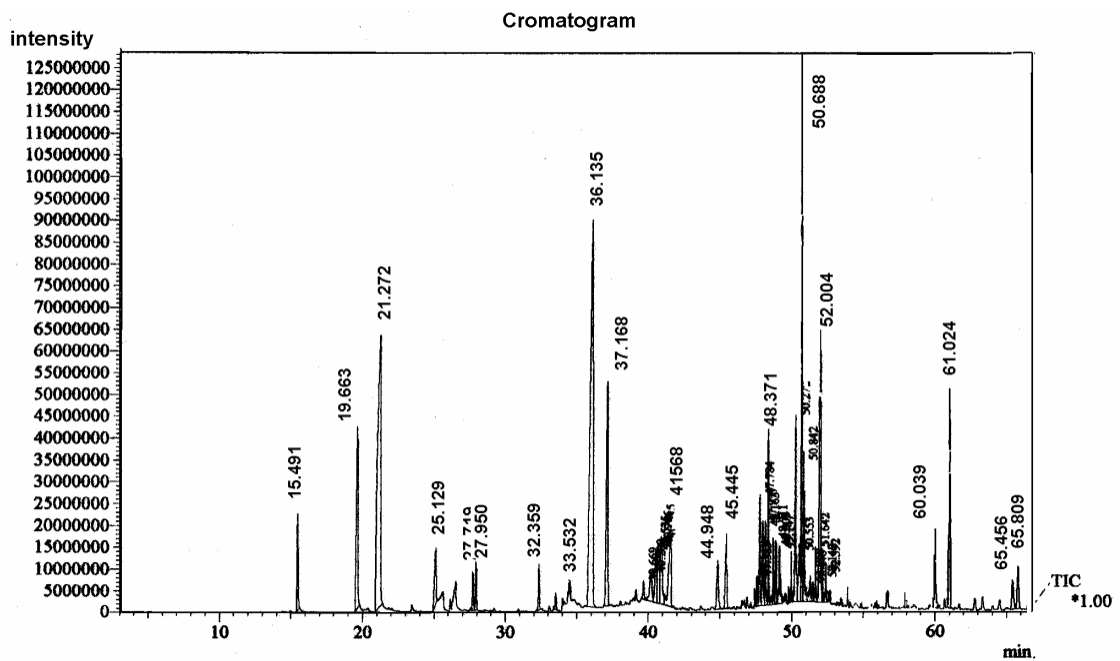
**Apêndice C - Cromatogramas**



**Apêndice C1** – Cromatograma característico para o óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt obtido por extração a vapor, apresentando os picos obtidos e os respectivos tempos de retenção.



**Apêndice C2** – Cromatograma característico para o óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt obtido por extração com solvente, apresentando os picos obtidos e os respectivos tempos de retenção.



**Apêndice C3** – Cromatograma característico para o óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt obtido por extração com CO<sub>2</sub> pressurizado, apresentando os picos obtidos e os respectivos tempos de retenção.