



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE *Cyperus articulatus* L var. *articulatus* (pripioca) USANDO O DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Inaldo Cláudio Martins da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo
Lúcio Cardozo Filho

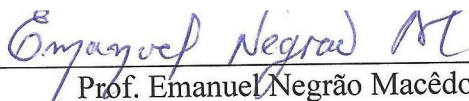
Belém
Junho de 2012

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE *Cyperus articulatus* L var. *articulatus* (priprioca)
USANDO O DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

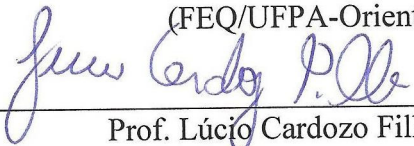
Inaldo Claudio Martins da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

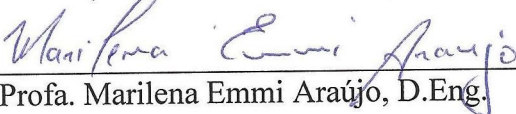
Aprovada por:



Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(FEQ/UFPA-Orientador)



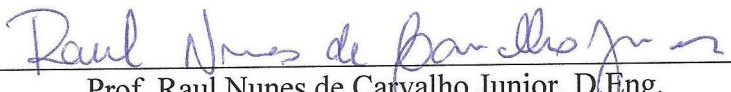
Prof. Lúcio Cardozo Filho, D.Eng.
(DEQ/UEM-Orientador)



Profa. Marilena Emmi Araújo, D.Eng.
(FEQ/UFPA-Membro)



Prof. Nélcio Teixeira Machado, Dr.-Ing.
(FEQ/UFPA-Membro)



Prof. Raul Nunes de Carvalho Junior, D.Eng.
(FACET/CUBT/UFPA-Membro)



Prof. Márcio Ferreira Martins, Dr. Ing.
(DEM/UFES-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

JUNHO DE 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Instituto de Tecnologia/Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

Silva, Inaldo Cláudio Martins da

Extração do óleo de *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priprioca) usando o dióxido de carbono supercrítico/Inaldo Cláudio Martins da Silva; orientadores, Emanuel Negrão Mâcedo, Lúcio Cardozo Filho. - Belém, 2012

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2012

1. Extração supercrítica 2. Priprioca 3. Modelagem matemática 4. Transferência de massa. I. Título

CDD 22. ed. 660.284235

Este trabalho, dedico aos meus pais por terem sido exemplo de luta, honradez e progresso. Dedico também as minhas filhas e a Leila, esposa e companheira das horas de lutas e agonias desta vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus Cristo – fonte dos tesouros do Senhor Deus.

Aos amigos, professores Emanuel Negrão Macêdo e Lúcio Cardozo Filho pela orientação, incentivo, ajuda na elaboração e composição do trabalho, por acreditarem na ideia inicial e original do projeto de pesquisa e pelo profissionalismo com que conduziram a orientação deste trabalho.

A professora Maria das Graças Bichara Zoghbi, por algumas contribuições ao texto do trabalho e pela ajuda nas análises cromatográficas

Ao professor João Nazareno Nonato Quaresma pelo incentivo e torcida para que o trabalho fosse concluído.

Ao colega e amigo Professor Lucinewton Silva de Moura pela ajuda, contribuições ao trabalho, e pela força na discussão de alguns resultados.

Ao colega e amigo M. Sc. Ossalin de Almeida, pelo incentivo e ajuda na construção de gráficos e tabelas do trabalho.

Aos colegas do Núcleo de Produtos Naturais/UEM pela uso do moinho de facas e pela amizade adquirida.

A aluna de doutorado Senhorita Vanessa Carrara pela realização das análises biológicas.

Aos colegas do mestrado e doutorado da UEM (Celso, Helen, Wilson e outros) e aos colegas do PRODERNA que ficaram na torcida por mim.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE *Cyperus articulatus* L var. *articulatus* (priprioca)
USANDO O DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.**

Inaldo Cláudio Martins da Silva.

Junho/2012

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

Lúcio Cardozo Filho.

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

O Objetivo principal do presente trabalho é evidenciar os mecanismos de transferência de massa da extração com dióxido de carbono em condições supercríticas na região monofásica e multifásica de um sistema pseudo-binário: (1) dióxido de carbono e (2) extrato de priprioca. Sabe-se a priori, que o conhecimento do comportamento de fases de sistemas contendo dióxido de carbono e óleo essencial é um parâmetro importante para definir as condições operacionais de temperatura e pressão na extração supercrítica. No entanto, raros são os trabalhos que se utilizam dessas informações, pois é mais comum extrair o óleo essencial usando o dióxido de carbono, a partir de experiências prévias, nas quais caracterizam-o quimicamente, e finalmente mede-se as condições de transição de fases do sistema binário (1) dióxido de carbono e (2) óleo essencial. Utilizando o conhecimento do comportamento de transição de fases do sistema pseudo-binário (1) dióxido de carbono e (2) priprioca medido por Moura et al. (2009) foram realizadas várias extrações com dióxido de carbono supercrítico nas regiões monofásica e multifásica. Além disso, foi realizado a caracterização química dos compostos químicos presente no óleo para todas as condições de extração supercrítica, bem como a quantificação da atividade anti-oxidante, atividade anti-fúngica, atividade antibacteriana. Foi também desenvolvida uma modelagem matemática das cinéticas de extração. As equações diferenciais parciais do problema em questão foram resolvidas utilizando-se a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT).

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

EXTRACTION OF OIL FROM *Cyperus articulatus* L var. *articulatus* (priprioca) WITH SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Inaldo Cláudio Martins da Silva

June/2012

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo

Lúcio Cardozo Filho.

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

The main objective of this work is to show the mechanisms of mass transfer extractions with carbon dioxide in supercritical conditions in the single and multiphase regions of a pseudo-binary system: (1) carbon dioxide and (2) priprioca extract. A priori, it is known that the knowledge of the phase behavior of systems containing carbon dioxide and essential oil is an important parameter to define the operating conditions of temperature and pressure in supercritical extraction. However, there are very few studies that use such informations, because it is more common to extract the essential oil using carbon dioxide from previous experience, in which it is chemically characterized, and finally it is measured the conditions of phase transition of the binary system: (a) carbon dioxide and (2) essential oil. Using the knowledge of the phase transitions of the pseudo-binary (1) dióxido de carbono and (2) priprioca measured by Moura et al. (2009), several extractions with supercritical carbon dioxide in-phase and multiphase regions were carried out. Furthermore, chemical characterization of the chemical compounds present in the oil was carried out for all conditions of supercritical extraction, as well as the measurements of anti-oxidant activity, antifungal activity, antibacterial activity. Also, it was developed a mathematical modeling of the extraction kinetic. The partial differential equations of the related problem were handling by using the Generalized Integral Transform Technique (GITT).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 A PLANTA <i>Cyperus articulatus</i> (Priprioca).	4
2.1.1 Constituintes Químicos do Óleo Essencial da Planta.	8
2.1.2 O Mercado de Óleo Essencial da Planta.	12
2.2 EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	14
2.2.1 Propriedades Envolvidas na Extração Supercrítica	15
2.2.1.1 Viscosidade	16
2.2.1.2 Difusividade	18
2.2.1.3 Condutividade Térmica	19
2.2.1.4 Tensão Interfacial	20
2.2.1.5 Densidade.....	22
2.2.2 Curvas de Extração	23
2.2.3 Comportamento de Transporte de Massa de Sólidos	24
2.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS	25
2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ESC.....	26
CAPÍTULO 3 - MATERIAS E MÉTODOS.....	32
3.1 MATÉRIA PRIMA VEGETAL.....	32
3.1.1 Moagem e Granulometria do Material.....	32
3.1.2 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas	33
3.1.3 Determinação da Umidade Absoluta	34
3.2 SOLVENTE UTILIZADO.....	34
3.3 UNIDADE DE EXTRAÇÃO	34

3.3.1	Unidade de Extração Supercrítica	34
3.4	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	36
3.5	EXTRAÇÃO POR HIDRODESTILAÇÃO	37
3.6	ANÁLISE MICROSCÓPICA	37
3.7	ANÁLISE BIOLÓGICA.....	37
3.7.1	Atividade Antioxidante	37
3.7.2	Atividade Antifúngica e Antibacteriana.....	40
3.8	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS SÓLIDAS E DO LEITO FIXO ..	43
3.8.1	Determinação da Porosidade das Partículas (ϵ_p)	43
3.8.2	Determinação da Porosidade do Leito (ϵ)	44
3.8.3	Determinação da Velocidade Superficial do CO ₂	45
3.8.4	Determinação da Velocidade Intersticial do CO ₂	45
3.8.5	Determinação da Viscosidade do CO ₂	46
CAPÍTULO 4 - MODELO MATEMATICO.....		47
4.1	INTRODUÇÃO.....	47
4.1.1	Problema Físico Direto -Unidimensional e Formulação Matemática.....	47
4.1.2	Metodologia de Solução (Transformada Integral Generalizada)	52
4.1.3	Problema Inverso.....	57
4.2	PARAMETROS UTILIZADOS NO MODELO MATEMATICO	64
4.2.1	Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial (D_{ax}).....	64
4.2.2	Determinação do Coeficiente Binário de Difusão	65
4.2.3	Estimativa do Coeficiente de Transferência de Massa (K_f)	65
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		67
5.1	MOAGEM E GRANULOMETRIA DO MATERIAL.....	67
5.2	UMIDADE ABSOLUTA.....	69
5.3	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO EXTRATO DE PRIPRIOCA.....	70

5.3.1	Abordagem Estatística dos Resultados Cromatográficos	74
5.4	EXTRAÇÃO POR HIDRODESTILAÇÃO	75
5.5	ANÁLISE BIOLÓGICA.....	77
5.5.1	Atividade Antioxidante	77
5.5.2	Atividade Antifúngica e Antibacteriana.....	79
5.6	POROSIDADE DAS PARTÍCULAS (ϵ_p).....	81
5.7	POROSIDADE DO LEITO (ϵ).....	81
5.8	VELOCIDADE SUPERFICIAL E INTERSTICIAL DO SOLVENTE	82
5.9	CURVAS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO USANDO CO ₂ PRESSURIZADO.	83
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA – PROBLEMA DIRETO.....		91
6.1	VERIFICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	91
6.2	RESULTADOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	95
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROBLEMA INVERSO.....	103
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES		110
CAPÍTULO 8 -SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS		111
REFERÊNCIAS.....		112
APÊNDICE.....		123

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diferença dos escapos das duas variedades de <i>Cyperus articulatus</i> (ROCHA, 2008).....	7
Figura 2.2. Células oleíferas da <i>Cyperus articulatus</i> var. <i>articulatus</i> (POTIGUARA; SANTOS, 2008).....	8
Figura 2.3 Exportação de óleos essenciais no Brasil. – Período de 2000 a 2005.	13
Figura 2.4 Viscosidade do CO ₂ (REID et al., 1987.).....	17
Figura 2.5 Comportamento da difusividade do dióxido de carbono (MCHUGH; KRUKONIS, 1994b).....	19
Figura 2.6 Condutividade térmica reduzida para gases biatômicos (BRUNNER, 1994a).....	20
Figura 2.7 Tensão superficial para o sistema squalane-CO ₂ (BRUNNER, 1994a)	21
Figura 2.8 Comportamento da densidade do gás carbônico como uma função da temperatura e pressão.	22
Figura 2.9 Descrição esquemática do mecanismo de transporte da ESC em sólidos.	24
Figura 2.10 Curva de Equilíbrio levemente modificada proposta por Perrut et al. (1997).	30
Figura 3.1 Módulo experimental utilizado nas extrações com fluido pressurizado	35
Figura 4.1 Esquema sucinto do processo de extração a baixas pressões.....	48
Figura 4.2 Esquema ampliado da partícula submetida à extração a baixas pressões.....	49
Figura 5.1 Percentagem retida x Diâmetro médio, proveniente da análise granulométrica da priprioca.	69
Figura 5.2 Cromatograma de íon-totais do extrato de priprioca obtida na condição de extração de 50 °C e 250 bar.....	70

Figura 5.3 Diagrama P-x-y do sistema CO ₂ /Extrato de pirioca a 40 °C.....	85
Figura 5.4. Diagrama P-x-y do sistema CO ₂ /Extrato de pirioca a 50 °C.....	85
Figura 5.5. Diagrama P-x-y do sistema CO ₂ /Extrato de pirioca a 60 °C.....	85
Figura 5.6. Cinéticas de extração da pirioca utilizando CO ₂	87
Figura 5.7. Curvas de rendimento global das condições C1, C2, C3 e C4 utilizando CO ₂	87
Figura 6.1. Comparação da concentração de óleo na fase fluida (θ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Batista (2004), utilizando 140 termos.....	94
Figura 6.2. Comparação da concentração de óleo na fase sólida (θ_p) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Batista (2004), utilizando 260 termos.....	95
Figura 6.3. Cinética de extração para o caso C1.....	97
Figura 6.4. Cinética de extração para o caso C2.....	97
Figura 6.5. Cinética de extração para o caso C3.....	98
Figura 6.6. Cinética de extração para o caso C4.....	98
Figura 6.7. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C1.....	101
Figura 6.8. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C2.....	101
Figura 6.9. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C3.....	102
Figura 6.10. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C4.....	102
Figura 6.11. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C1.....	102
Figura 6.12. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C2.....	102
Figura 6.13. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C3.....	103

Figura 6.14. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C4.....	103
Figura 6.15. Coeficientes de Sensitividade para a massa extraída E (g) e para a concentração na saída do extrator C (g óleo/g CO₂) – CASO 1.	105
Figura 6.16 Coeficientes de Sensitividade para a massa extraída E (g) e para a concentração na saída do extrator C (g óleo/g CO₂) – CASO 2.	105
Figura 6.17. Coeficientes de Sensitividade para a massa extraída E (g) e para a concentração na saída do extrator C (g óleo/g CO₂) – CASO 3.	106
Figura 6.18. Coeficientes de Sensitividade para a massa extraída E (g) e para a concentração na saída do extrator C (g óleo/g CO₂) – CASO 4.	106
Figura 6.19. Comparação da massa extraída E (g) obtida experimentalmente com a calculada com os parâmetros estimados (tempo de medidas simuladas = 40 min).	107
Figura 6.20. Comparação da massa extraída E (g) obtida experimentalmente com a calculada com os parâmetros estimados (tempo de medidas simuladas = tempo do experimento).	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química do extrato de priprioca (<i>C. articulatus</i> L) obtido por extração supercrítica.	10
Tabela 2.2 Porcentagem média dos principais componentes ($\geq 5,0$ %) dos óleos essenciais dos tubérculos de <i>C. articulatus</i> var. <i>articulatus</i> , <i>C. articulatus</i> var. <i>nodosus</i> , <i>C. prolixus</i> e <i>C. rotundus</i>	11
Tabela 5.1. Resultado da análise granulométrica para o cálculo do diâmetro médio da partícula.	68
Tabela 5.2. Resultado cromatográfico dos extratos de priprioca obtidos por FSC em diferentes condições experimentais.....	71
Tabela 5.3 Resultados estatísticos para os diferentes compostos identificados no extrato de priprioca obtido por ESC	75
Tabela 5.4. Atividade antioxidante do extrato de priprioca (obtido por FSC) encontrada pelo método de DPPH	77
Tabela 5.5. Atividade antioxidante do extrato de priprioca (obtido por FSC) encontrada pelo método β -caroteno.....	78
Tabela 5.6. Atividade antifúngica do extrato de priprioca (obtido por FSC) contra a germinação de esporos de <i>Cladosporium sphaerospermum</i> ATCC 4464.	79
Tabela 5.7. Atividade antibacteriana do extrato de priprioca (obtido por FSC) contra a germinação de <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923.....	79
Tabela 5.8. Porosidade do leito calculada para as corridas experimentais.....	82
Tabela 5.9. Velocidade Superficial e Intersticial do CO ₂ no Leito Fixo.	82
Tabela 5.10. Valores de temperatura e pressão utilizados nos experimentos com seus respectivos valores de densidade e viscosidade.....	83
Tabela 5.11. Dados experimentais da extração do óleo de priprioca utilizando o CO ₂ pressurizado.....	86
Tabela 5.12. Condições de extração e rendimento utilizando o solvente CO ₂ supercrítico para amostras de priprioca.	88

Tabela 5.13. Rendimento em óleo essencial de priprioca em função do diâmetro das partículas de rizomas, obtido do trabalho de Faria Junior, 2008	89
Tabela 6.1. Convergência da concentração de óleo na fase fluida (θ) para $\tau = 0.2$	91
Tabela 6.2. Convergência da concentração de óleo na fase fluida (θ) para $\tau = 1.0$	92
Tabela 6.3. Convergência da concentração de óleo na fase fluida (θ) para $\tau = 2.0$	92
Tabela 6.4. Convergência da concentração de óleo na fase sólida (θ_P) para $\tau = 0.2$	93
Tabela 6.5. Convergência da concentração de óleo na fase sólida (θ_P) para $\tau = 1.0$	93
Tabela 6.6. Convergência da concentração de óleo na fase sólida (θ_P) para $\tau = 2.0$	94
Tabela 6.7. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C1	96
Tabela 6.8. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C2	96
Tabela 6.9. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C3	97
Tabela 6.10. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C4	97
Tabela 6.11. Estimativa de C_{p0} com medidas experimentais de E (1).....	107
Tabela 6.12. Estimativa de C_{p0} com medidas experimentais de E (2).....	108

NOMENCLATURA

SC –	Supercrítico
FSC –	Fluido Supercrítico
ESC –	Extração por Fluido Supercrítico
P –	Pressão
T –	Temperatura
var–	Variedade
UV –	Ultra-violeta
D12 –	Difusividade Binária
dm –	Diâmetro médio das partículas
η –	Viscosidade do CO ₂ em condições Supercríticas
P & D –	Pesquisa e Desenvolvimento
K –	Graus Kelvin
°C –	Graus Celsius
MPa –	Mega Pascal
MG –	Museu Goeldi
CG –	Cromatógrafo à gás
CGEM –	Cromatógrafo à gás acoplado a Espectrômetro de massa
DMSO –	Dimetil Sulfóxido
C10 e C15 –	Substâncias com 10 e 15 carbonos respectivamente
Des Pad –	Desvio Padrão
Z –	Posição no leito fixo
RT –	Tempo de retenção da substância na coluna cromatográfica
A _{st} –	Área da seção transversal do leito fixo
d _p –	Diâmetro da partícula
d _L –	Diâmetro do leito fixo
Fase bulk –	Fase rica em óleo solubilizado no solvente
DPPH –	Radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil
NT –	Número de termos

X_i	% retida em cada malha
D_i	Diâmetro médio
ε_p	Porosidade da partícula
ρ	Densidade real
ρ_s	Massa específica
m_s	Massa de sólidos no leito
ρ_a	Densidade aparente do leito
V_{leito}	Volume do leito
Q	Vazão volumétrica do solvente nas condições de operação
d	Diâmetro interno da célula de extração
u	Velocidade superficial do CO ₂ no leito
v	Velocidade intersticial do solvente no leito de partículas
ε	Porosidade do leito de partículas
ε_p	Porosidade das partículas
E_d	Coeficiente de equilíbrio entre as fases.
C	Concentração mássica de soluto na fase bulk
V_s	Velocidade constante do solvente
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial
δ	Distância axial
t	Tempo
ε_b	Fração vazia do leito
a_p	Área superficial da partícula contida na unidade de volume
k_f	Coeficiente de transferência de massa
C_p	Concentração mássica de soluto no volume do poro
L, L	Altura total do leito - Número de parâmetros desconhecidos
C_{po}	Concentração mássica inicial no volume do poro
C_o	Concentração mássica inicial na fase bulk
I	Número de medidas no tempo
$P=[P_2, \dots, P_L]$	Vetor com os parâmetros desconhecidos.
$S(P)$	Norma dos mínimos-quadrados

$Y(i)$	Massa extraída acumulada medida na saída do extrator e no tempo i
$X(i, P)$	Massa extraída acumulada estimada na saída do extrator e no tempo i
JE_{kj}	Coefficiente de sensibilidade da variável de resposta E
X	Massa extraída acumulada estimada na saída do extrator e no tempo i
Y	Massa extraída acumulada medida na saída do extrator e no tempo i
σ_i	Desvio-padrão da medida E_{exp}
$Y_{ex,i}$	Medida exata, solução do problema direto
Y_i	Medida contendo erros experimentais
V_i	Velocidade intersticial do solvente
ρ_r	Densidade reduzida
μ_r	Viscosidade reduzida
D_{AB}	Coefficiente de difusão binária
Sc	Número de Schmidt
E	Massa extraída obtida por simulação matemática
Re	Número de Reynolds para a partícula
Sh	Número de Sherwood
Q_{fsc}	Vazão do fluido supercrítico nos experimentos
ρ_{fsc}	Densidade do fluido supercrítico
μ_{fsc}	Viscosidade do fluido supercrítico
m	Massa de sólido utilizada nos experimentos
JC_{kj}	Coefficiente de sensibilidade da variável de resposta C

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A utilização de produtos naturais na terapêutica é tão antigo quanto a civilização humana. Até meados do século XIX, os recursos terapêuticos eram pautados no uso de plantas e extratos vegetais (SCHENKEL; GOSMANN; PETROVICK, 2003). Após séculos de uso empírico de preparações a base de ervas, a partir do século XIX, houve o interesse pelo isolamento dos princípios ativos, iniciando uma nova era da pesquisa moderna envolvendo plantas medicinais (HAMBURGER; HOSTETTMANN, 1991).

A importância e aplicação de produtos naturais oriundos de florestas brasileiras crescem cada vez mais, pelo fato de tais produtos se mostrarem como fonte para elaboração de novos produtos que melhoram a qualidade de vida do ser humano e ainda por constituírem-se como novos insumos para aproveitamento em escala industrial. Dentre uma diversidade de óleos provenientes de nossas florestas encontra-se o óleo de pripioca (*Cyperus articulatus*), o qual vem sendo cada vez mais estudado, não somente pela já conhecida aplicabilidade à perfumaria e aos cosméticos, mas também como uma nova matéria prima capaz de produzir novos fármacos benéficos à saúde humana. As propriedades terapêuticas do óleo têm sido comprovadas por diversos autores, tais como, atividade antibacteriana à *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, (MONGELLI et al., 1995; DESMACHELIER et al., 1996) atividades anti-convulsiva e antioxidante, e utilização como inseticida à *Trilobium confusum* e, inibidora do apetite de insetos (ABUBAKAR; ABDURAHMAN; HARUNA, 2000). No Estado do Pará o óleo de pripioca é bastante utilizado por populares e atualmente é muito utilizado nas indústrias de perfumes. Segundo Zoghbi et al, (2008) a espécie utilizada na perfumaria é a *C. articulatus*, cultivada em escala comercial para extração do óleo essencial dos tubérculos.

Compostos bioativos encontrados nos extratos de uma variedade de matrizes vegetais, como flores, frutas, folhas, sementes, caules, frutos e outros materiais botânicos, são atualmente usados em uma variedade de formulações para alimentos,

cosméticos e para a indústria farmacêutica. Em alguns casos, o extrato ou composto purificado além de ser usado como tempero de alimento, como por exemplo, a oleoresina de cúrcuma, é utilizada para dar cor em formulações cosméticas ou farmacêuticas. Com a crescente preocupação da população com os benefícios de uma dieta balanceada, novos desenvolvedores de produtos estão procurando compostos bioativos que podem ser utilizados, devido suas propriedades funcionais. (MEIRELES, 2009).

A etnomedicina é um dos principais aspectos a ser observado quando se investiga substâncias ativas de plantas, pois a probabilidade de se encontrar atividade biológica em plantas orientadas pelo seu uso na medicina popular é maior em relação às plantas escolhidas ao acaso (ELISABETSKY, 2003; RATES, 2001)

Para a produção de extratos de plantas é necessário o estudo de técnicas para obtenção de extratos de alta qualidade, com grande rendimento e de baixo custo. A extração com solvente orgânico é comumente aplicada em indústrias, pois se pode utilizar uma ampla variedade de solventes. Porém, o crescente interesse na extração e/ou purificação de produtos naturais com elevado potencial de aplicação na indústria de alimentos, fármacos e de cosméticos, e a produção de substâncias químicas com elevada pureza associado às políticas públicas de proteção ambiental, tem direcionado as pesquisas para o estudo de técnicas de separação não convencionais utilizando solventes que não deixam resíduo no produto. Os resíduos de solvente inerentes à extração convencional têm se tornado cada vez mais inaceitáveis para produtos básicos usados para o consumo humano. Em virtude disso, surge grande demanda por produtos livres de resíduos químicos e por produtos naturais, verificando-se um considerável interesse na tecnologia do fluido supercrítico, onde muitos centros de pesquisa têm intensificado estudos sobre os processos de separação que utilizam fluidos no estado subcrítico e supercrítico como solvente.

As diferentes condições do processo de extração supercrítica a partir de matrizes sólidas vêm sendo cada vez mais investigadas na literatura com intuito de otimizar processos, para promover, por exemplo, melhoras no rendimento da extração. Na referida extração, a transferência ocorrida pela passagem de componentes da matriz

ao solvente dá-se pelo contato direto entre o substrato e o solvente supercrítico. O substrato sólido geralmente forma um leito fixo pelo qual o fluido supercrítico escoar extraindo os componentes do substrato em um processo em regime transiente.

Ao analisar a literatura especializada com respeito aos métodos de extração para a planta *priprioca*, a mesma mostra estudos em que se utilizou a técnica por arraste a vapor, extração soxhlet e extração por hidrodestilação; todavia, até o momento nenhum trabalho investigou a extração supercrítica da variedade de *priprioca* estudada, pelo uso do CO₂ em estado supercrítico. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral extrair o óleo de *priprioca* pela utilização do CO₂ supercrítico e evidenciar os mecanismo de transferência de massas da extração com o dióxido de carbono em condições supercríticas na região monofásica e multifásica de um sistema pseudo-binário (1) dióxido de carbono e (2) extrato de *priprioca*.

Para alcançar o objetivo proposto, implementou-se o desenvolvimento das seguintes etapas:

- 1- Medir experimentalmente as cinéticas de extração do óleo de *priprioca* pelo uso de CO₂ supercrítico, utilizando as seguintes condições experimentais: Temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 130 e 250 bar.
- 2- Determinar experimentalmente e comparar o rendimento global da extração supercrítica com o rendimento obtido pelas técnicas convencionais de extração.
- 3- Quantificar quimicamente os extratos obtidos nas condições experimentais estudadas via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.
- 4- Obter as eletromicrografias do material vegetal antes e após o processo de extração
- 5- Avaliar a atividade biológica dos extratos obtidos.
- 6- Obter um modelo matemático próprio ou mesmo modificado da literatura capaz de simular a cinética de extração do óleo de *priprioca*.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A PLANTA *Cyperus articulatus* (Pripioca).

A família Cyperaceae Juss é a terceira maior família de Monocotiledônea, sendo superada apenas por Orchidaceae e Poaceae. É composta por cerca de 115 gêneros e 3600 espécies, e apresenta distribuição cosmopolita (ADAMS, 1994). Suas espécies ocorrem preferencialmente em ambientes úmidos, a maioria é erva daninha, porém algumas apresentam considerável importância econômica e ecológica.

Devido ao seu hábito graminiforme, as Cyperaceae se assemelham às Poaceae e Juncaceae, diferindo da primeira pelo escapo sólido, triangular ou trígono, e da segunda pelas flores (GOMEZ-LAURITO, 2003).

Recentes estudos indicaram a ocorrência de três espécies conhecidas como pripioca ou termos derivados. No Estado do Pará, essa sinonímia popular apresenta variação dependendo da região de cultivo; nas regiões ribeirinhas do município de Acará e na cidade de Belém, o termo pripioca é empregado para *C. articulatus*; pripiocão para *C. prolixus* Kunth; já na região costeira (Bragança e Augusto Correa) o termo pripioca é empregado para *C. articulatus*; pripiocão e pripioca-verdadeira para *C. prolixus*, enquanto *C. rotundus* L. é conhecida por pripioquinha (ZOGHBI et al., 2008).

Na Amazônia, algumas espécies são conhecidas pela denominação popular de pripioca, cujas partes subterrâneas são aproveitadas para a extração de um óleo essencial amarelo intenso, de odor forte e agradável, de interesse econômico principalmente para as empresas de perfumes e cosméticos.

No Estado do Pará, as empresas locais utilizam a pripioca em seus produtos a mais de trinta anos. A recente introdução do óleo de pripioca no mercado nacional fez

com que o cultivo da espécie *C. articulatus* fosse ampliado, sendo atualmente uma fonte de renda para comunidades de agricultores dos municípios paraenses (ROCHA, 2008).

Carreira et al (2008) destacam várias espécies do gênero *Cyperus* L., as quais são consideradas de expressiva importância econômica, sobretudo medicinal, em virtude dos óleos essenciais armazenados em seus tubérculos. São comumente usados no tratamento de hemorroidas, diarreias, asseios corporais, e também com largo emprego na indústria de cosméticos (CORREA, 1987).

As propriedades terapêuticas de *C. articulatus* têm sido comprovadas por diversos autores, tais como, atividade antibacteriana à *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* (MONGELLI et al., 1995; DESMACHELIER et al., 1996), antioxidante (DESMACHELIER et al., 1997), inseticida à *Trilobium confusum* e, inibidora do apetite de insetos (ABUBAKAR; ABDURAHMAN; HARUNA, 2000), e anti-convulsiva (NGO BUM et al., 2001).

Há relatos de que o uso do gênero *Cyperus* na perfumaria é milenar. Existem indícios do uso de *C. rotundus* desde o período micênico (FORTES, 2000). O óleo de *C. rotundus* foi utilizado na composição de perfumes que datam do século 5 d.C. (NEGBI, 1992). O odor agradável dos tubérculos de *C. articulatus* motivou o uso dos mesmos pelas mulheres egípcias para perfumar adornos para cabelos (BOULOS; EL-HADIDI, 1967).

No Brasil, o uso dos tubérculos reduzidos a pó, e misturado com água, também é citado por perfumar cabelos de mulheres amazônicas do interior, após banho nos rios e igarapés da região (RODRIGUES, 1989). E no Estado do Pará, os tubérculos são utilizados na composição de fragrâncias domésticas e em banhos aromáticos populares, principalmente no período de festas juninas. Segundo Zoghbi et al, (2008) a partir de 2003, o óleo essencial dessa espécie passou a contribuir economicamente ao país, quando foi incorporado em perfumes de empresas nacionais.

Em estudo recente Rocha (2008) publicou um trabalho no qual elaborou uma chave taxonômica para a identificação das espécies de cyperaceae conhecidas que ocorrem no Brasil e são conhecidas como pripioca, a saber:

- 1) *Cyperus prolixus* – Planta até 3 m de altura; raios de primeira e segunda ordens; espigas eretas, ráquila flexuosa, gluma toda castanho-claro.
- 2) *Cyperus rotundus* – Planta até 80 cm de altura; apenas raios de primeira ordem; espigas horizontais a ascendentes, ráquila reta, gluma com laterais avermelhadas e carena verde.
- 3) *Cyperus articulatus* – Planta com escapo cilíndrico a trígono, septado a levemente septado; lâmina foliar ausente, raro 1-2; bráctea obsoleta ou até do comprimento da inflorescência.

A *C. articulatus* tem distribuição na América tropical e subtropical, é uma planta perene, rizoma endurecido, com tubérculos cobertos por brácteas avermelhadas, lanceoladas, multinérvias; escapo cilíndrico a trígono, liso, 30-250 cm de altura, geralmente septado quando seco. Folha geralmente sem lâmina, raro 1-2, bainha 08-25 cm de comprimento. Inflorescência 2-3 brácteas, eretas, 1-10 cm, a inferior sendo continuidade do escapo; raios primários 2-4, até 10 cm de comprimento, eretos, raios secundários ausentes, espigas ovóides a sub-umbeladas, 1,5-3 cm de comprimento; ráquila com ala hialina, espiguetas 10-30, ascendentes, 3,2-3,5 mm comprimento, gluma castanha a ligeiramente avermelhada, com carena verde, mútica ou breve-mucronada, oval 2,8-3,0 mm comprimento, ápice agudo, 5-7-nervada; estigmas 3, estames 3. Aquênio triquetro, castanho, obovóide-oblongo.

Na Figura 2.1, é mostrado a diferença dos escapos das duas variedades de *C. articulatus*, em que A – é a inflorescência da variedade nodosus, B – é o corte transversal do escapo, C - é a inflorescência da variedade articulatus, D – Corte transversal do escapo, E – são os rizomas e tubérculos.

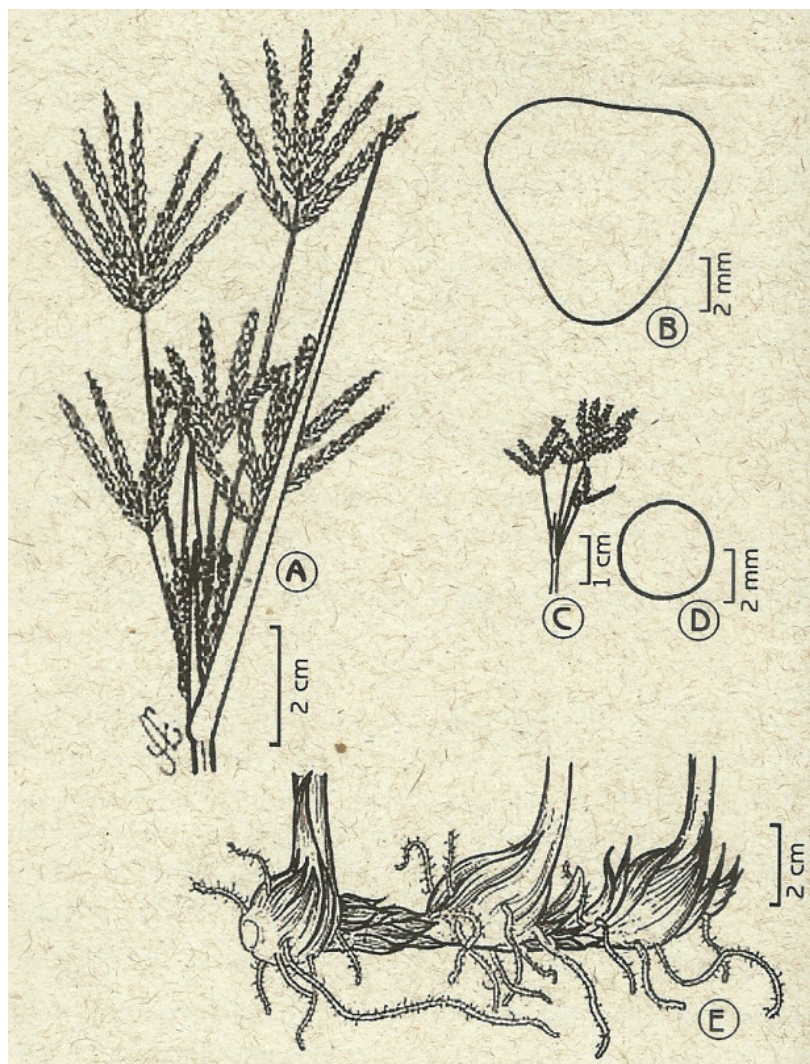


Figura 2.1. Diferença dos escapos das duas variedades de *Cyperus articulatus* (ROCHA, 2008).

Na Figura 2.2, são mostradas as células oleíferas de paredes delgadas, com conteúdo lipofílico (óleo) de coloração marrom-avermelhada e forma esférica. Potiguara e Santos (2008) identificaram células oleíferas somente nos órgãos subterrâneos da planta (rizoma e tubérculo). A distribuição é aleatória, sendo mais abundante no tubérculo do que no rizoma (POTIGUARA; SANTOS, 2008).

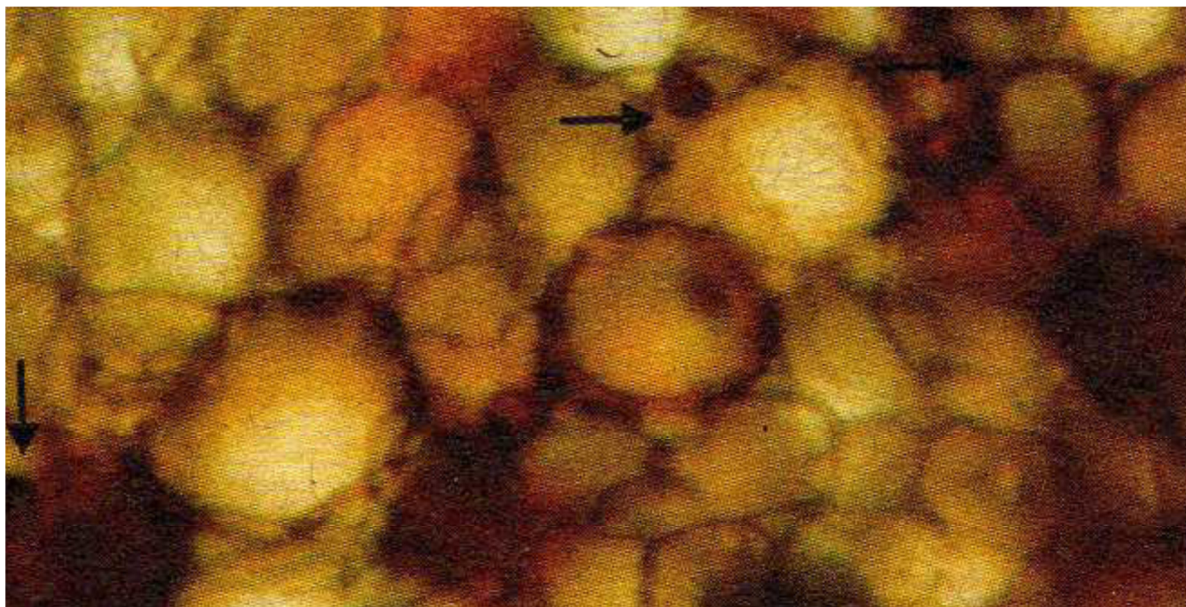


Figura 2.1. Células oleíferas da *Cyperus articulatus* var. *articulatus* (POTIGUARA; SANTOS, 2008).

2.1.1 Constituintes Químicos do Óleo Essencial da Planta.

Segundo Zoghbi et al. (2008) o óleo da *C. articulatus* é caracterizado pela maior porcentagem de α -pineno e β -pineno, quando comparado aos óleos das espécies *C. prolixus* e *C. rotundus*, e pela presença de mustacona. O óleo de *C. prolixus* é caracterizado pelo alto teor de óxido de cariofileno e α -ciperona, e pela presença de 14-hidróxi-9-epi- β -cariofileno, enquanto que o óleo de *C. rotundus* contém teor elevado de ciperotundona e α -ciperona (ZOGHBI et al, 2008).

Os óleos essenciais e extratos apolares de espécies de *Cyperus* são caracterizados pela predominância de substâncias sesquiterpênicas, principalmente das classes dos patchulanos, eudesmanos, cariofilanos e rotundanos (ZOGHBI et al, 2008). Trabalhos iniciais realizados com o óleo essencial de *C. articulatus* levaram à identificação de mirtenal, mirtenol e articulona (COUCHMAN et al., 1964) e ao isolamento e caracterização de uma cetona bicíclica.

Nyasse et al. (1988a, 1988b) isolaram dos tubérculos de *C. articulatus* os sesquiterpenos cetônicos mandassidiona, mustacona, corimbolona e o álcool α -corimbolol. Elevados teores de α -pineno, mustacona e óxido de cariofileno foram relatados ser característicos do óleo essencial de *C. articulatus* cultivados no Pará (ZOGHBI et al., 2006).

A Tabela 2.1, proveniente do trabalho de Moura et al. (2009), mostra as substâncias contidas no extrato de priprioca (de *C. articulatus* L) obtido por meio de extração supercrítica. A composição química do extrato é mostrada em área percentual para aquelas substâncias identificadas por meio de cromatografia gasosa acoplada (CG-MS).

A Tabela 2.2, proveniente do trabalho de Zoghbi et al. (2008), mostra os principais componentes identificados nos óleos essenciais de *C. articulatus* var. *articulatus*, *C. articulatus* var. *nodosus*, *C. prolixus* e *C. rotundus*. obtidos por meio de hidrodestilação.

Tabela 2.1. Composição química do extrato de pripioca (*C. articulatus* L) obtido por extração supercrítica.

Componentes	Tempo de retenção (min)	Área (%)
α -pineno	4,04	0,1
β -pineno	4,96	0,1
Limoneno	6,31	0,1
N.I. ^a	7,98	0,1
1-pinocarveol	9,89	1,8
cis-verbenol ^b	10,00	0,2
trans-verbenol ^b	10,14	2,6
pinocarvona ^b	10,75	0,5
p-cimeno-8-ol	11,70	0,3
mirtenal	12,03	0,7
mirtenol	12,10	1,4
cis-verbenona	12,54	2,3
trans-carveol	13,00	0,3
2-metil-2-ciclopenteno-1-ol ^b	15,17	0,7
copaeno	19,17	1,8
trans-sobrerol (=trans-6-hidroxi- α -terpineol)	19,54	5,0
δ -selineno	20,05	1,1
β -selineno	23,50	2,4
α -copaeno-8-ol ^b	25,66	1,9
N.I.	26,94	3,7
santalol ^b	27,18	9,0
óxido de cariofileno ^b	28,59	3,0
β -humuleno ^b	28,84	0,7
α -selineno	29,87	3,2
N.I.	30,77	12,1
N.I.	31,25	3,7
aristolono	31,89	6,2
α -ciperona	33,29	10,5
N.I.	36,88	8,4
corimbolona	37,96	10,4
1,4-diisopropil benzeno	40,35	2,2
mono-2-hexiletil	56,74	2,0
ácido dodecanoico, éster dodecil	57,33	1,5

^b substância mais provável

^a não identificada

Fonte: MOURA et al. (2009)

Tabela 2. 2. Porcentagem média dos principais componentes ($\geq 5,0$ %) dos óleos essenciais dos tubérculos de *C. articulatus* var. *articulatus*, *C. articulatus* var. *nodosus*, *C. prolixus* e *C. rotundus*

Componentes	IR*	An = 4	Bn = 4	Cn=51	Dn=3	En=1	Componentes	IR*	An = 4	Bn = 4	Cn=51	Dn=3	En=1
α -pineno	936	5,7-12,3	4,7-11,9	3,6-25,3	1,0-1,3	0,6	epóxido de humuleno II	1605	1,3-2,4	1,5-11,2		4,4-4,9	2,4
β -pineno	980	4,2-6,6	3,1-7,4	2,2-12,5	1,4-2,4	1,5	eudesma-3,11-dien-5-ol	1633	0,0-0,7	0,9-3,6		0,8-4,5	6,2
trans-pinocarveol	1138	5,5-6,0	1,8-8,1	2,1-5,4	2,0-2,5	1,1	14-hidróxi-9-epi- β -cariofileno	1670				9,6-16,7	
mirtenal + mirtenol	1195	5,8-6,3	3,8-8,3	2,2-5,5	2,3-2,8	1,7	isociperol	1673					
α -copaeno	1374	2,2-3,3	2,1-7,3	1,4-2,7	1,4-2,1		mustacona	1676	9,8-14,5	6,6-14,5	3,3-9,8		
cipereno	1396	1,8-4,3	0,6-8,9	0,6-1,5	0,0-0,1	3,9	ciperol	1684					5,6
β -selineno	1488	0,3-2,7	0,0-3,3	0,9-2,5	3,1-6,5	5,0	ciperotundona	1694	3,7-5,4	2,6-5,3	2,5-4,0		12,1
ledol	1565	3,2-4,6	2,5-8,3	0,8-5,0			α -ciperona	1755	1,4-5,9	1,4-4,6	3,3-8,9	13,5-20,6	22,8
Óxido de cariofileno	1580	4,6-10,8	6,7-13,7	3,0-8,2	6,9-26,9	6,9							

IR* = índice de retenção em DB-5MS; n = número de espécimes analisadas; A = *C. articulatus* var. *articulatus*; B = *C. articulatus* var. *nodosus*; C = *C. articulatus*; D = *C. prolixus*, e E = *C. rotundus*.

Fonte: ZOGHBI et al. (2008).

2.1.2 O Mercado de Óleo Essencial da Planta.

O mercado de óleos essenciais no mundo, através das décadas, vem se tornando cada vez maior com relação a procura, oferta e aproveitamento para fins industriais ou mesmo para a pesquisa científica de diversos fins. Na região amazônica o mercado de óleos essenciais é explorado a décadas para atender a demanda principalmente dos Estados Unidos e Europa, mas pouco deste material tem seu aproveitamento no país, tanto para a utilização no comércio atacadista de óleo bruto ou mesmo para o conhecimento científico brasileiro. Dentre os óleos podemos citar o óleo de andiroba (*Carapa guianensis*), e o óleo de copaíba (*Copaífera spp.*), com exploração e comercialização desde meado do século passado.

De acordo com a base de dados americana COMTRADE (*United Nations Commodity Trade Statistics Database*), os maiores consumidores de óleo essencial no mundo são os EUA (40%), a União Européia - UE (30%), sendo a França o país líder em importações e o Japão (7%), ao lado do Reino Unido, Alemanha, Suíça, Irlanda, China, Cingapura e Espanha. O mercado mundial de óleo essencial gira em torno de US\$ 15 milhões/ano, apresentando crescimento aproximado de 11% por ano (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

Na Figura 2.3, pode ser visualizada a taxa de crescimento das exportações de óleos essenciais no Brasil, de 2000 ao período de janeiro a outubro de 2005, conforme pesquisa realizada pela Secretaria de Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – MIDIC. A linha amarela representa a quantidade em toneladas que foram exportadas e a linha em vermelho indica o valor em mil dólares (US\$). (BRASIL, 2006)

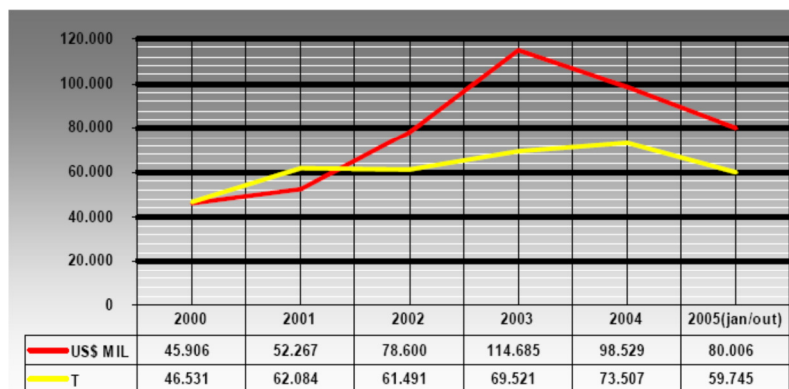


Figura 2. 2 Exportação de óleos essenciais no Brasil. – Período de 2000 a 2005.

Fonte: BRASIL, 2006.

O óleo de priprioca (*C. articulatus*) figura como uma exceção com relação a demanda mundial de óleos essenciais, uma vez que ele é ainda pouco conhecido mundialmente, e seu aproveitamento está quase restrito a escala artesanal, somente aproveitado industrialmente por duas ou três empresas da região norte do Brasil e ultimamente, por volta de três anos, a empresa Dierberger vem produzindo fragrâncias (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009) com o óleo essencial da planta.

Silva et al. (2008) desenvolveram um trabalho em que mapeiam no Estado do Pará, o sistema de produção do óleo de priprioca (*C. articulatus* var. *nodosus*) de pequenos produtores enfocando além da produção, o cultivo e o mercado atual. Para a coleta de dados do referido trabalho, foi adotado um método de pesquisa através de avaliação direta do sistema de produção com todos os produtores, e de entrevistas informais com os elementos da cadeia produtiva. A produtividade média dos tubérculos de priprioca foi estimada em toneladas por hectare, através de amostragem na área dos produtores dos municípios do Acará e Santo Antônio do Tauá, com cultivo de oito meses. O preparo da área é feito de modo tradicional (derrubada, queima e coivara), e em sistema orgânico com plantio em canteiros. A produção é destinada a empresa Natura para compor as fragrâncias dos perfumes e cosméticos, e ao complexo do Ver-o-Peso, onde é comercializada para banhos aromáticos, sachês e aromatizantes de roupas. A produção de priprioca foi estimada em 15 ton/há para o município do Acará e 42 ton/há para o município de Santo Antônio do Tauá. A extração em escala industrial do

óleo essencial é realizada pela empresa Brasmazon sediada no Pará, mas ocorre também a extração por feirantes do Ver-o-Peso em Belém/PA.

2.2 EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

Em 1879, pesquisadores descobriram que gases comprimidos exibiam poder de solvatação semelhante ao dos líquidos (HANNAY; HOGARTH, 1879). A partir do início da década de setenta, o interesse em P&D na área de processos de separação/purificação utilizando gases comprimidos, no estado subcrítico e supercrítico elevou-se consideravelmente, particularmente nos países desenvolvidos, em virtude da introdução de políticas ambientais rigorosas que restringiam processos químicos industriais os quais utilizam ou produzem como rejeitos substâncias químicas que contribuam para a poluição do meio ambiente (solo, ar e água) ou representem perigo à saúde humana (solventes orgânicos tradicionais) (THOMASON, 1984)

A combinação das propriedades das fases líquida e vapor, característica do estado supercrítico, ocorre de uma forma extremamente vantajosa para a utilização dos fluidos supercríticos (FSC) como solventes. O FSC possui densidade próxima à do líquido, o que fortalece as suas propriedades de solvente. Por outro lado, outras propriedades tais como viscosidade, difusividade e tensão superficial, são similares aos valores do estado gasoso, tornando as propriedades de transporte bastante favoráveis ao processo de extração (grande mobilidade e poder de penetração nas matrizes porosas dos sólidos). Todas estas propriedades singulares fazem dos FSC um meio bastante interessante também para reações químicas (MCHUGH; KRUKONIS, 1994^a).

A extração de componentes de uma matriz sólida com fluidos supercríticos é realizada pelo contato entre o substrato e o solvente supercrítico. Geralmente, o substrato sólido forma um leito fixo, através do qual o gás supercrítico escoar e extrair os componentes do substrato. Esta extração caracteriza-se como um processo em regime transiente e nesse processo a transferência de massa se dá pela passagem dos componentes da fase sólida para a fase supercrítica. Na extração de matrizes sólidas

com fluido supercrítico utiliza-se um extrator de leito fixo, onde o leito é formado pelo próprio material vegetal, e durante o processo extrativo o solvente é alimentado no extrator inicialmente puro e distribuído uniformemente no interior do leito fixo de partículas sólidas solubilizando os componentes presentes no material vegetal.

Segundo Brunner (1994b), a extração ocorre em diferentes etapas:

1. A matriz sólida absorve o solvente supercrítico, dilatando a estrutura das células e os canais intercelulares, fazendo com que a resistência à transferência de massa diminua;
2. Ao mesmo tempo, ocorre a dissolução dos compostos que podem ser extraídos pelo solvente;
3. Os compostos solubilizados são transferidos por difusão de dentro do sólido até a sua superfície,
4. Os compostos solubilizados atingem a superfície externa;
5. Ocorre a transferência das substâncias dissolvidas da superfície para o seio do solvente supercrítico;
6. Separação do extrato do solvente.

2.2.1 Propriedades Envolvidas na Extração Supercrítica

As propriedades de transporte são parâmetros de fundamental importância para a predição das taxas de transferência de massa em processos de extração com fluidos supercríticos, pois influenciam significativamente na eficiência e no custo operacional do processo.

2.2.1.1 Viscosidade

Nos processo envolvendo o movimento de fluidos ou transferência de massa, como nas operações de separação, a viscosidade é uma propriedade importante. Em operações envolvendo fluidos a altas pressões, como no caso da extração supercrítica, a influência da pressão e da temperatura sobre a viscosidade é bastante significativa.

A viscosidade em condições supercríticas decresce em pressão constante com o aumento da temperatura para um mínimo e então aumenta com a temperatura, conforme mostrado na Figura 2.4. A viscosidade mínima muda em altas temperaturas com aumento da pressão. Em temperatura abaixo do mínimo o fluido supercrítico comporta-se com respeito à viscosidade como líquido, e em temperatura acima do mínimo o fluido supercrítico comporta-se, com respeito à viscosidade como um gás (BRUNNER, 1994a).

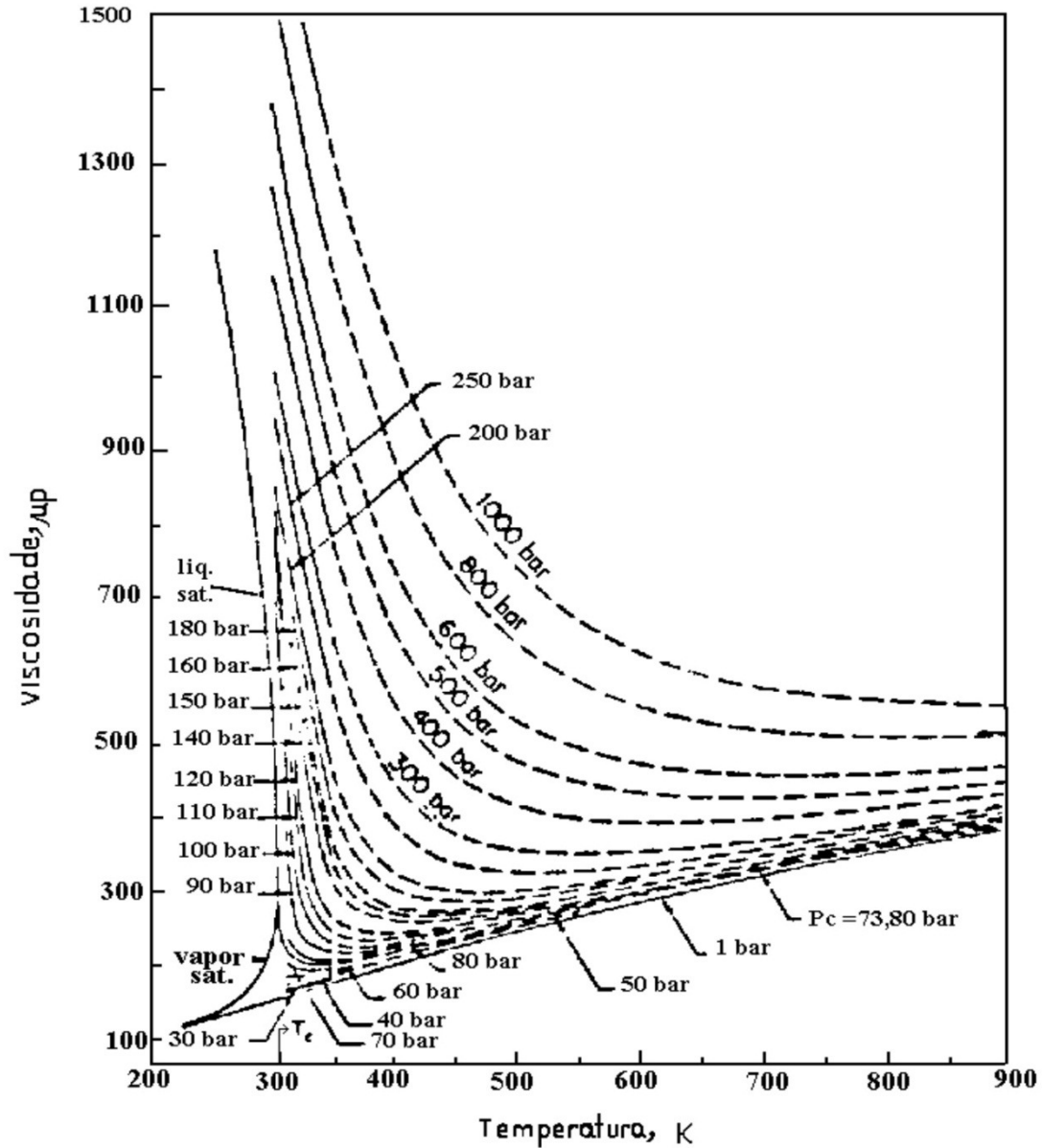


Figura 2. 3 Viscosidade do CO₂ (REID et al., 1987.)

Vesovic et al. (1990) desenvolveram correlações de viscosidades para CO₂ supercrítico que são aceitas para qualquer método preditivo. A viscosidade do fluido em qualquer densidade e temperatura, é calculada com referência a seus limites de gás diluído, η° , em termos da viscosidade excesso, $\Delta\eta$, e da contribuição crítica, $\Delta\eta^c$, próxima a região crítica.

$$\eta(\rho, T) = \eta^\circ(T) + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta^c(\rho, T) \quad (2.1)$$

2.2.1.2 Difusividade

Uma das vantagens da utilização de fluidos supercríticos nas operações de separação é que a difusividade de massa, ou coeficiente de difusão é maior nestes do que em solventes líquidos convencionais.

Para uma mistura binária em temperatura e pressão constantes, o fluxo de difusão molecular de um componente com respeito a seus gradientes de concentração é dado pela lei de Fick como:

$$\bar{J}_1 = -D_{12} \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (2.2)$$

$$\bar{J}_2 = -D_{21} \frac{\partial c_2}{\partial z} \quad (2.3)$$

O fluxo molar em uma mistura multicomponente é dependente do gradiente de concentração de todas as espécies envolvidas. Se o componente 1 está difundindo-se através de uma mistura multicomponente no pequeno valor de fluxo, então:

$$\bar{J}_1 = -\left(\sum_{j=2}^N \frac{x_{1j}}{D_{1j}}\right) \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (2.4)$$

em que, c_1 e c_2 são a concentração molar dos componentes 1 e 2, $\bar{J}_1$ e $\bar{J}_2$ são os fluxos molares correspondentes e $D_{12} = D_{21}$

Na Figura 2.5, está mostrada a auto-difusividade do CO_2 como função da temperatura sobre uma ampla escala de pressão. A difusividade em CO_2 supercrítico, em geral, aumenta com a temperatura e decresce com a pressão. Em baixa pressão a difusividade é quase que independente da composição, enquanto que em altas densidades, a dependência com a composição torna-se mais significativa (MUKHOPADHYAY, 2000).

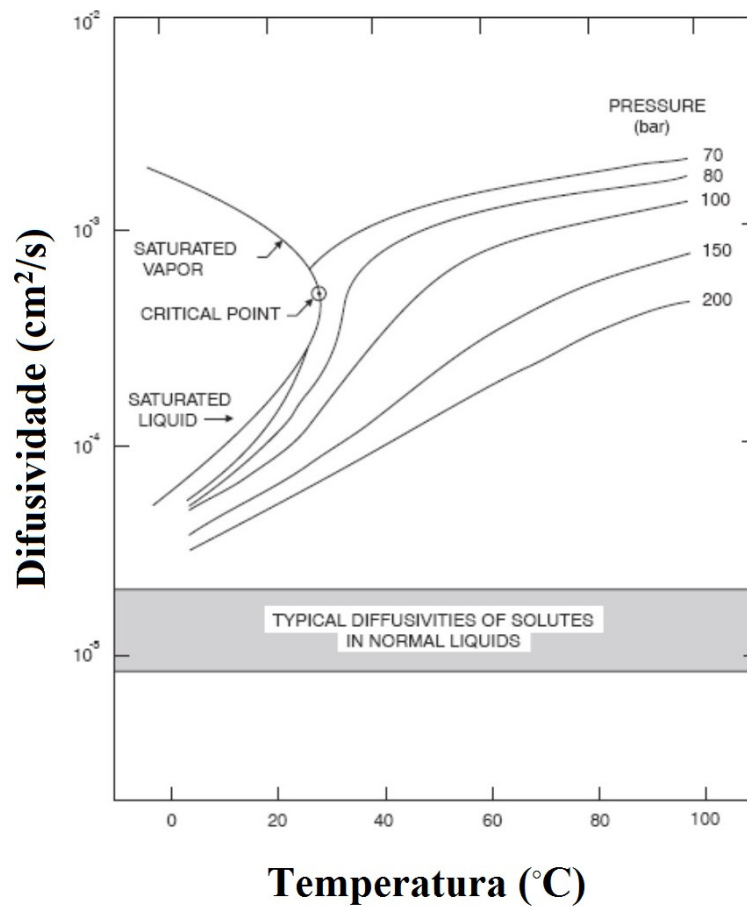


Figura 2.4 Comportamento da difusividade do dióxido de carbono (MCHUGH; KRUKONIS, 1994b).

2.2.1.3 Condutividade Térmica

A condutividade térmica é definida como a constante de proporcionalidade da relação linear do fluxo de calor com respeito ao gradiente de temperatura

$$q = -\lambda \frac{dT}{dz} \quad (2.5)$$

em que, q é o fluxo de calor e dT/dz é o gradiente de temperatura

A condutividade térmica depende da temperatura, pressão e densidade do fluido. Em geral, a condutividade térmica decresce com o crescimento da temperatura em condições supercríticas, passa através de um valor mínimo em qualquer pressão e então cresce com o aumento da temperatura e aumento da densidade para a maioria dos fluidos supercríticos (FSC)(MUKHOPADHYAY, 2000).

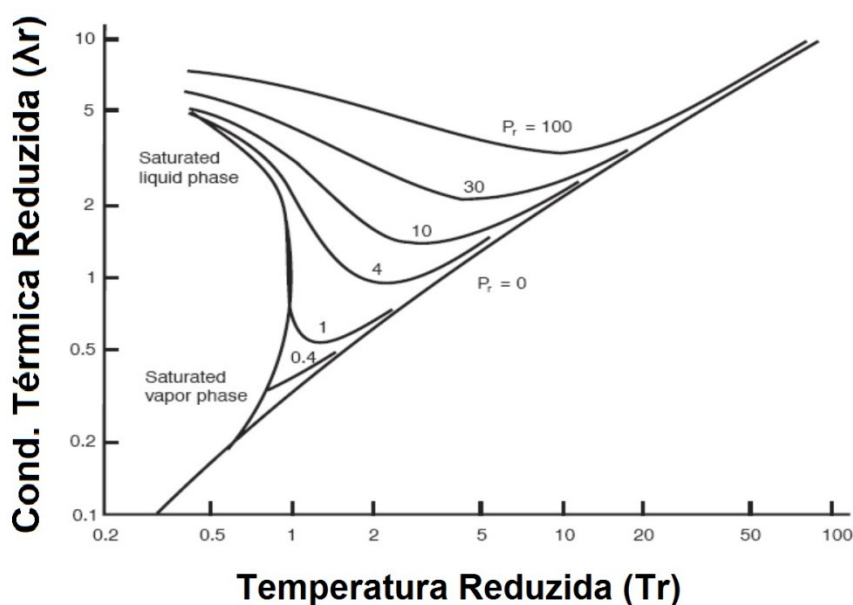


Figura 2.5 Condutividade térmica reduzida para gases biatômicos (BRUNNER, 1994a).

2.2.1.4 Tensão Interfacial

A tensão interfacial entre duas fases determina a estabilidade do limite de fase e pode interromper um filme líquido contínuo no interior das gotículas esféricas dependendo da magnitude relativa da forte atração no lado líquido sobre a fraca atração no lado gás (MUKHOPADHYAY, 2000).

A tensão superficial de um líquido puro varia entre 20 e 40 dynes/cm (com exceção da água), decresce com a pressão e aumenta com a temperatura conforme pode ser visto na Figura 2.7, e pode ser calculada pela seguinte equação.

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho_l - \rho_v) \quad (2.6)$$

Em que, ρ_l e ρ_v são as densidades das fases líquida e vapor respectivamente e $[P]$ é a constante de proporcionalidade empírica que pode ser determinada da regressão de dados experimentais.

Para as misturas a seguinte equação pode ser utilizada.

$$\sigma_m^{\frac{1}{4}} = \sum_{i=1}^n \{ [P_i] (\rho_l x_i - \rho_v y_i) \} \quad (2.7)$$

Em que x_i e y_i são as composições das fases líquidas e vapor.

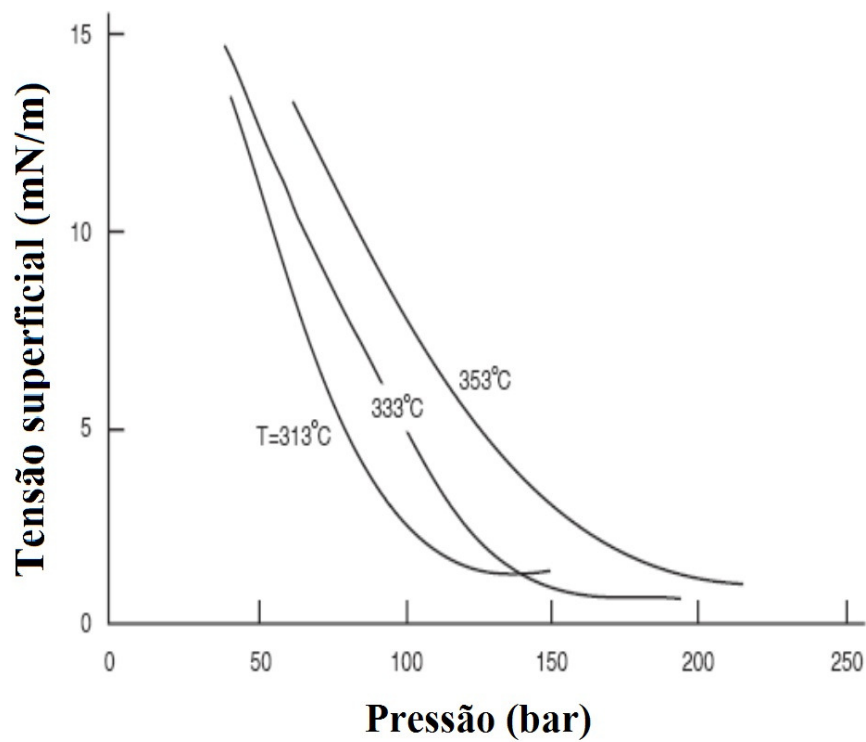


Figura 2.6 Tensão superficial para o sistema squalane-CO₂ (BRUNNER, 1994a)

2.2.1.5 Densidade

A densidade é um fator decisivo no poder de solvatação de um fluido supercrítico. A Figura 2.8, ilustra o comportamento da densidade do gás carbônico em relação a temperatura e pressão. Verifica-se que nas proximidades do ponto crítico, uma mudança leve de temperatura ou pressão produz uma variação drástica na densidade, e consequentemente um aumento no seu poder solvente. Também nas proximidades do ponto crítico, baseado no comportamento anômalo é então possível separar a espécie química que se dissolveu no fluido supercrítico reduzindo a pressão ou aumentando a temperatura.

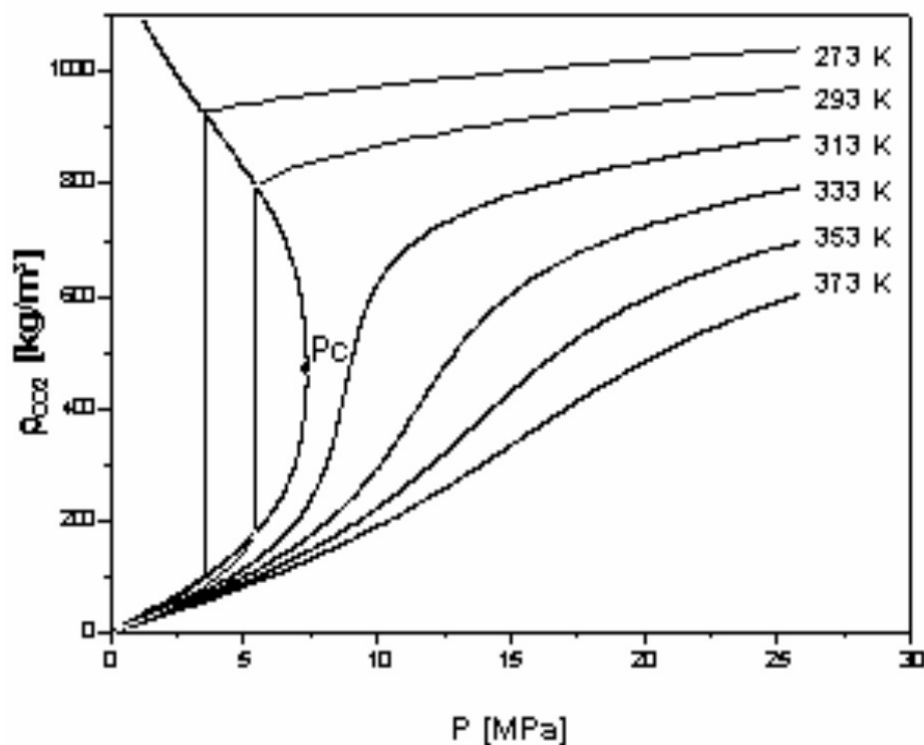


Figura 2.7 Comportamento da densidade do gás carbônico como uma função da temperatura e pressão.

Nas proximidades do ponto crítico a solubilidade é fortemente influenciada pela temperatura e moderadamente influenciada pela pressão, entretanto acima do ponto crítico, ambos os efeitos (temperatura e pressão) exercem influência significativa na

solubilidade, sendo que a solubilidade aumenta com aumento da pressão e diminui com aumento da temperatura. O efeito da temperatura sobre a solubilidade é complexo, visto que, com aumento da temperatura ocorre uma elevação da pressão de vapor do soluto, promovendo uma maior solubilidade, por outro lado, a densidade do solvente diminui, provocando também uma diminuição da solubilidade (KING; BOTT, 1993).

2.2.2 Curvas de Extração

O comportamento cinético de uma extração é descrito por uma curva global de extração. As curvas de extração são determinadas pela massa total de extrato em função do tempo de extração.

As curvas típicas de extração apresentam três períodos de extração onde, cada divisão tem sua particularidade com respeito a transferência de massa; transferência essa do soluto contido na matéria prima ao material solvente. Brunner (1994a) descreve os períodos, que podem ser denominados como:

1º- Período de taxa de extração constante (CER), no qual está sendo retirado o soluto que recobre a superfície externa das partículas é caracterizado pela transferência de massa convectiva entre a superfície do material sólido e a fase fluida.

2º- Denominado período de taxa decrescente de extração, no qual aparecem falhas na camada superficial de soluto que recobre as partículas e a convecção e difusão no sólido devem ser consideradas.

3º- Período de taxa de difusão controlada, onde a difusão no sólido controla a taxa de transferência de massa, ocorrendo a retirada do soluto que está na parte interna da partícula.

2.2.3 Comportamento de Transporte de Massa de Sólidos

Os projetos e simulação de processos de extração supercrítica de produtos naturais requerem conhecimento quantitativo e qualitativo da cinética de transferência de massa. Quando a matéria prima está na forma sólida o processo de ESC é realizado por meio de um leito fixo de sólidos com um fluxo contínuo de solvente supercrítico, considerando que sólidos são difíceis de se operar continuamente em vasos pressurizados (MUKHOPADHYAY, 2000).

O mecanismo de transferência de massa pode alterar dependendo do tempo de extração, da natureza do substrato botânico, e do fluxo de solvente supercrítico.

O esquema mostrado na Figura 2.9, em uma sequência de passos paralelos mostra o processo de extração em modo constante no início da extração.

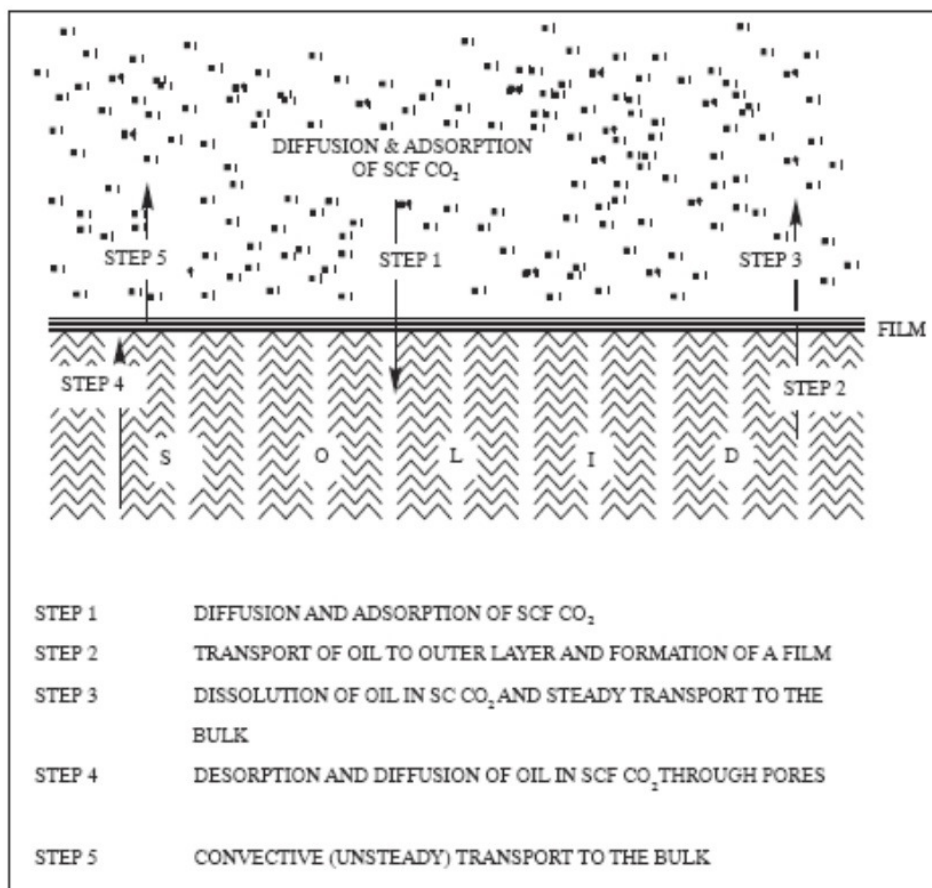


Figura 2. 8 Descrição esquemática do mecanismo de transporte da ESC em sólidos.

Inicialmente ocorre difusão do CO₂ no interior dos poros e adsorção de CO₂ na superfície do sólido, após ocorre o transporte de óleo para a camada externa e formação de um fino filme líquido ao redor das partículas sólidas. No passo três ocorre dissolução de óleo em CO₂ supercrítico, e posteriormente o transporte convectivo do soluto para o fluido.

Posteriormente, no modo de extração instável, o processo ESC implica em uma desorção de soluto do sólido ou da superfície do poro (no passo 4), seguido por dissolução do soluto em CO₂ SC, após ocorre difusão do soluto nos poros e finalmente transporte transiente convectivo do soluto para a fase bulk.

2.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS

O processo de extração envolvendo produtos naturais vem ao longo dos últimos anos tomando lugar de destaque na cadeia de investigação científica, uma vez que a atenção de vários pesquisadores de diferentes áreas do conhecimento foca-se para o aproveitamento natural ou mesmo modificado de muitos produtos naturais que outrora não eram investigados.

Na literatura diversos trabalhos utilizando extração supercrítica têm sido apresentados com suas particularidades, com o intuito de mostrar inovações tecnológicas de processo para aplicar novos produtos ou subprodutos nos diversos setores da escala produtiva (agricultura, indústria farmacêutica, etc); ou ainda apresentar parâmetros que melhorem processos de extração, (granulometria de partícula, fração vazia do leito, vazão de solvente entre outros).

Embora a preocupação esteja focada em variáveis de processo para a melhoria da extração, poucos trabalhos apresentam alguma preocupação com o aproveitamento econômico dos extratos, melhoria técnica dos equipamentos, ou mesmo, uma possível elaboração de uma unidade de extração supercrítica em escala industrial tão necessária para a produção de extratos naturais. Moura (2004) avaliou a influência

do efeito da época de colheita e do grau de maturação das sementes de funcho (*Foeniculum vulgare*) que influenciam o rendimento global de extração. Experimentos cinéticos foram realizados na pressão de 250 bar e temperatura de 30 °C, em duas unidades de extração supercrítica com geometrias diferentes, utilizando as relações altura do leito/diâmetro do leito iguais a 0,53; 2,21; 4,42; 8,84 para propor um aumento de escala numa possível elaboração de uma unidade industrial. Segundo Perrut (2000) apesar da extração supercrítica já ser um processo tecnicamente viável para a obtenção de uma série de extratos de alta qualidade, ele é desconsiderado como uma tecnologia para começo de processo, devido a ESC produzir extratos de alto custo de produção e aos altos investimentos relacionados a altas pressões de operação. Mesmo assim, apesar dos custos, o desenvolvimento de unidades de escala industrial vem contribuindo para a diminuição do custo dos equipamentos utilizados no processo de extração supercrítica (CHORDIA; ROBEY, 2000) e como resultado, várias unidades de extração tem sido construídas na Ásia para a extração de fitoquímicos e “nutracêuticos” de produtos naturais (TEJA; ECKERT, 2000).

O Brasil detém cerca de 20% da biodiversidade mundial, principalmente, na Floresta Amazônica, a maior do planeta, e fonte inestimável de matérias-primas nos mais variados setores. Apesar da imensa diversidade biológica amazônica, as espécies que a compõem e suas relações filogenéticas são pouco conhecidas, muito menos seus microrganismos e suas interações com outros seres (SOUZA et al., 2004). Nosso país contém em sua biodiversidade 55.000 das 350.000 espécies de plantas conhecidas no mundo, (NODARI; GUERRA, 1999), isto associado ao fato de que o Brasil tem tradição na produção agrícola, que pode garantir a disponibilidade de matéria-prima (MEIRELES, 2003). Contudo, não se tem ainda uma unidade de extração supercrítica para a produção de extratos no país ou em qualquer país sul-americano. (ROSA; MEIRELES, 2005).

2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ESC

Uma das maiores dificuldades na simulação das curvas globais de extração, é encontrar um modelo matemático que represente de forma generalizada o que ocorre nos processo de extração com fluido supercrítico (ESC).

Os modelos matemáticos permitem generalizar os resultados experimentais, que posteriormente poderão ser aplicados a novas condições de trabalho e/ou outros materiais diferentes daqueles inicialmente pesquisados. De acordo com Reverchon (1997) o estudo da ESC de óleos essenciais pode ser dividido em três partes: a caracterização química dos extratos, a avaliação da influência dos parâmetros de processo e a modelagem matemática.

Muitos modelos matemáticos para a extração de substâncias de materiais sólidos usando fluidos supercríticos são apresentados na literatura. Esses modelos para materiais vegetais, bem como para óleos essenciais tratam o soluto como um pseudo-componente puro. Muitos trabalhos abordam a resistência à transferência de massa na fase fluida ou na fase sólida, como passo controlador de processo, e outros consideram ambas resistências simultaneamente (BRUNNER, 1994b). Um modelo deve refletir a percepção física da estrutura sólida e das observações experimentais, pois um modelo que não tem correspondência física para os materiais e processos estudados são de validação limitada, apesar de serem usados para ajustar alguns dados experimentais (REVERCHON; MARCO, 2006).

Ultimamente, a modelagem matemática da ESC tem sido principalmente aplicada para a extração de óleos de sementes, óleos essenciais, compostos voláteis e para a adsorção ou desorção de misturas terpênicas, uma vez que muitos dados sobre tais processos estão disponíveis na literatura (REVERCHON; MARCO, 2006).

Segundo Gaspar et al. (2003), os modelos reportados na literatura geralmente pertencem a três categorias distintas: modelos empíricos, modelos baseados principalmente no balanço de massa na fase fluida e modelos cujo foco principal é o balanço de massa na fase sólida. Os modelos empíricos carecem de significação física e, portanto, torna-se difícil prever os seus parâmetros de ajuste. No caso dos modelos baseados no balanço de massa para a fase fluida, a maior parte do mecanismo de transferência de massa intrapartícula é perdida. Os modelos concentrados em balanços na fase sólida têm sido considerados os mais adequados para o processo de extração de óleos essenciais, devido ao fato de que o transporte intrapartícula é, normalmente, o fator limitante para a extração. Todavia, nos últimos anos, três diferentes abordagens para a modelagem matemática de ESC têm sido propostas na literatura: a empírica

(KANDIAH; SPIRO, 1990; NGUYEN; BARTON; SPENCER, 1991), a baseada na analogia da transferência de calor e massa (BARTLE et al., 1990; REVERCHON et al., 1993) e a integração do balanço de massa diferencial (SOVOVA, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ, J., 1994; ROY et al., 1996). A análise mais apropriada é obtida da integração do balanço de massa diferencial onde perfis de concentração, dependentes do tempo, são obtidos para as fases fluida e sólida; e a curva de extração é calculada da concentração da fase fluida na saída do extrator.

Um dos primeiros trabalhos relacionados ao modelamento matemático do processo de extração supercrítica foi o de Bulley et al. (1984), que propuseram um modelo baseado em balanços diferenciais e nas leis de conservação de massa para o processo de extração de óleo de canola.

A primeira tentativa de introduzir uma descrição física do substrato vegetal na modelagem matemática foi feita por Sovova (1994), estudando o processo de extração de sementes moídas. Neste trabalho, a fase sólida foi dividida entre células abertas e células intactas. Assim, o soluto facilmente acessível das células abertas é extraído em primeiro lugar, e a extração do soluto contido nas células intactas ocorre mais lentamente. Este trabalho procurou combinar as equações para ambos os períodos num único modelo com solução analítica.

Magalhães (2008) estudou a extração de óleo de grainha de uva com dióxido de carbono supercrítico, tendo-se medido o rendimento da separação e avaliado a qualidade do óleo obtido em termos de composição e concentração em triacilglicerídeos. No trabalho estudou-se o efeito da granulometria da semente moída no rendimento da extração, e teve-se a confirmação que esta é uma variável fundamental de processo. A modelagem da extração supercrítica foi feita com base nos trabalhos de Perrut et al. (1997) e Sovova (2005). O modelo ajustou muito bem os dados experimentais, obtendo-se os erros absolutos médios (AAD) de 2,36% com processamento a pressão elevada (HPP) e 2,72% sem HPP.

Perrut et al. (1997) estudaram a extração do óleo da semente de girassol em pressão de 280 bar e temperatura de 40 °C em duas unidades de extração, com o objetivo de avaliar a extração em função dos volumes dos extratores ($0,15 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ e $1,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$). A extração foi conduzida em diferentes vazões de CO_2 variando de 5 e

45 Kg/h. Um modelo matemático do processo de extração supercrítico foi desenvolvido na base das evidências experimentais onde algumas hipóteses foram admitidas para modelar o sistema de extração. O rendimento de óleo extraído no trabalho apresentou resultados semelhantes quando observou-se a dependência do rendimento em função do tempo de extração e da massa específica de solvente.

Goto, Sato e Hirose (1993) apresentaram um modelo matemático para a extração de óleo essencial de menta, baseado no equilíbrio de adsorção local do óleo essencial no lipídio das folhas, considerando partículas com geometria de placas planas. Este modelo tinha um parâmetro ajustável, a constante de equilíbrio de adsorção, considerava um perfil axial de concentração na coluna (convecção), difusão nos poros e a transferência de massa da partícula para o fluido bulk ocorria devido a um gradiente do tipo linear driving force. O balanço global na partícula foi feito em termos de uma concentração média.

Reverchon et al. (1999), Reverchon, Kaziunas e Marrone (2000), Reverchon e Marrone (2001) usaram um microscópio eletrônico de varredura para observar células quebradas sobre a superfície das partículas das sementes. Os autores assumiram que as células quebradas formavam uma fina camada, e então puderam calcular a razão volumétrica de células quebradas e intactas e assim reduzir o número de parâmetros do modelo a ser avaliados das curvas de extração. O conceito de células quebradas e intactas foi combinado com relação de equilíbrio para soluto livre ou soluto que interaja com a matriz. Ambos os tipos de equilíbrio foram também assumidos ocorrer simultaneamente por vários autores; o soluto livre em células quebradas, e soluto inteirado em células intactas. No terceiro periódico mencionado acima, os autores realizam uma extensa análise para a extração de óleo de seis tipos de sementes usando dados da literatura. O modelo foi primeiramente validado e então usado para simular vários casos possíveis de extração.

Sovova (2005) apresentou um novo modelo matemático para extração de óleo de semente e óleo essencial com fluido supercrítico. O modelo baseia-se na concepção de células quebradas e intactas e é particularmente aplicado para ajustar dados experimentais, visto que simula quase que independentemente dois períodos de extração. O primeiro período é governado pelo equilíbrio de fases e o segundo período

governado pela difusão interna nas partículas, levando em conta o conceito de células quebradas e intactas para explicar a súbita redução da taxa de extração após o primeiro passo da extração. O que caracteriza o modelo é a descrição detalhada do primeiro período de extração onde diferentes tipos de equilíbrio de fases e modelos de fluxo solvente são levados em conta. O modelo é versátil, mas depende de muitos dados para determinar seus parâmetros no primeiro período de extração. Como em outros modelos matemáticos, este assume várias hipóteses para o modelamento, como por exemplo, que o soluto facilmente acessível das células quebradas é transferido diretamente para a fase fluida enquanto que o soluto das células intactas difunde-se primeiramente para as células quebradas e depois então para a fase fluida. As equações do modelo para o balanço de massa por unidade de volume do leito são descritas para “plugflow” e consistem para o soluto na fase fluida, soluto na fase sólida com células quebradas, e soluto na fase sólida com células intactas.

O equilíbrio de fase entre a fase fluida e a fase sólida com células quebradas foi dado pelo “equilíbrio descontínuo” mostrado na Figura 2.10, proposto por Perrut et al. (1997) que é uma relação de equilíbrio levemente modificada.

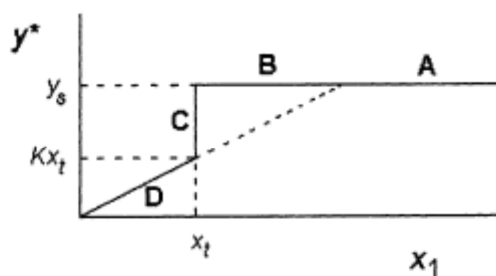


Figura 2.9 Curva de Equilíbrio levemente modificada proposta por Perrut et al. (1997).

Em que as letras de A a D indicam as regiões de concentrações de equilíbrio inicial, que determinam quatro tipos de curvas de extração.

Nei et al. (2008) estudaram a modelagem matemática e os parâmetros de transferência de massa (coeficiente de transferência de massa, coeficiente de dispersão axial e difusividade efetiva) na extração supercrítica de ácidos graxos de farelo de truta.

Na referida modelagem o efeito das propriedades de processo como pressão (25, 28, 31, 34 e 37 MPa), temperatura de extração (310, 318, e 326 K) e a fração vazia do leito (0,25, 0,35, 0,45) sobre o rendimento da extração foi avaliada numa série de experimentos conduzidos em um aparato experimental de laboratório. O modelo matemático foi desenvolvido considerando-se regime de difusão controlada na partícula e resistência à transferência de massa ao redor da mesma, com dispersão axial na fase “bulk” (fase com CO₂ supercrítico mais soluto extraído) e a lei de Henry foi utilizada para descrever o estado de equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluida. Os resultados indicaram um significativo aumento do rendimento de extração com um aumento da pressão de 25 a 34 MPa, mas trabalhando-se na pressão de 37 MPa, causou redução no rendimento. Com aumento de temperatura acima de 318 K houve significativo redução do rendimento de ácido graxo e aumentando-se a fração vazia do leito de 0,25 a 0,45 foi revelado melhora na extração.

Batista (2004) apud Moreira (1998) realizou uma modelagem matemática da extração de óleo vegetal por meio de hexano, a baixa pressão, utilizando um leito fixo e um leito contínuo. A Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) foi utilizada na solução das equações de transferência de massa em meio poroso para o modelo unidimensional e bidimensional. Códigos computacionais foram desenvolvidos, os quais permitiram realizar uma análise paramétrica da distribuição da concentração de óleo nas duas fases estudadas que evidenciaram a máxima capacidade de extração de óleo. Comparações com trabalhos da literatura foram criticamente realizadas demonstrando a capacidade da técnica da GITT na solução de problemas de transferência de massa.

CAPÍTULO 3 - MATERIAS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA VEGETAL

As amostras dos tubérculos e rizomas da priprioca (*C. articulatos* - var *articulatus*) foram obtidas da área de cultivo de aproveitamento industrial da propriedade do Sr. Miguel Nascimento Cordeiro, situada no Vilarejo do Cruzeirinho – Baixo Acará - Município de Acará/PA, que apresenta coordenadas geográficas 01° 30' 79''s de latitude e 048° 23' 36''w de longitude. As partes subterrâneas colhidas foram obtidas com grau de maturação de aproximadamente oito meses após o plantio, maduras e apropriadas para extração do óleo essencial dos tubérculos e rizomas.

A matéria prima foi obtida em 25/10/2009 e depois conduzida a usina do Laboratório de Extração de Produtos Naturais (LEPRON/FEQ/UFPa) permanecendo em bandejas metálicas em temperatura ambiente média de 30 °C e devidamente limpas para a etapa de extração.

A variedade da planta priprioca foi identificada pelo Sr. Elielson da Rocha (Museu Goeldi); está atualmente registrada sob o número **MG 195586** e já foi incorporada ao herbário do Museu Paraense Emílio Goeldi em Belém/PA.

3.1.1 Moagem e Granulometria do Material

Para as extrações, 760 gramas de tubérculos e rizomas foram moídas em um moinho elétrico de facas (Tecnal, modelo TE 340, São Paulo, Brasil) na velocidade de 21500 rpm durante 15 minutos. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em peneiras da série padrão Tyler de tamanhos - 10 / + 80 mesh com ajuda de um agitador magnético de peneira (Bertel, série 0701) com seu reostato na posição 7

durante 30 minutos para cada sequência de pesagens das peneiras, até a completa separação das partículas.

O material moído foi separado até se alcançar peso constante das peneiras para a realização posterior do diâmetro médio das partículas. As partículas trituradas foram acondicionadas em sacos plásticos de polipropileno, e posteriormente armazenadas em dessecador de vidro.

3.1.2 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas

O diâmetro médio das partículas utilizadas neste trabalho foi determinado através de aberturas médias de peneiras da série Tyler. As séries utilizadas foram 10, 20, 32, 42, 65, 80. O valor do diâmetro médio foi calculado pelo método de Sauter (FOUST et al. (1982) segundo a equação abaixo.

$$d_m = 1 / (\sum X_i / D_i) \quad (3.1)$$

Em que:

X_i = % retida em cada malha

D_i = Diâmetro médio

3.1.3 Determinação da Umidade Absoluta

Para a determinação da umidade da amostra foram utilizadas as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985), baseado em peso constante da amostra em temperatura de 105 °C. O equipamento utilizado foi a estufa do fabricante FABBE, modelo 119, São Paulo/SP. Para o experimento, foram utilizadas duas amostras (moídas), de aproximadamente 5 g da parte subterrânea da planta. A umidade da amostra foi calculada pela equação 3.1

$$\% \text{ umidade a } 105^{\circ}\text{C} = 100 \times P/P' \quad (3.2)$$

em que:

P' = peso da amostra em gramas

P = perda de peso em gramas

3.2 SOLVENTE UTILIZADO

O solvente utilizado para a etapa de extração deste trabalho foi o dióxido de carbono fornecido pela AIR PRODUCTS com grau de pureza de 99,97 %.

3.3 UNIDADE DE EXTRAÇÃO

3.3.1 Unidade de Extração Supercrítica

As extrações do óleo de priprioca utilizando o CO₂ pressurizado, foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Supercrítica da Universidade Estadual de Maringá – UEM.

O módulo experimental empregado era constituído pelos seguintes itens: reservatório cilíndrico para o solvente; uma bomba seringa marca Isco série D; dois banhos ultra termostáticos da marca Quimis modelo Q-214M2, válvulas para abertura e fechamento de fluxo de solvente e extrator onde se localizava o leito fixo, conforme ilustrado na Figura 3.1.



Figura 3. 1 Módulo experimental utilizado nas extrações com fluido pressurizado

Em que, (A) cilindro de gás; (B) bomba de alta pressão; (C) extrator; (D) e (E) banhos termostáticos; (V1, V2 e V3) válvulas de agulha; (V4) válvula micrométrica de expansão; (H) frasco coletor; (I) saída do óleo; (J) controlador de temperatura na válvula de expansão.

As extrações foram conduzidas nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C em pressões de 130 e 250 bar. Inicialmente massa de 76,30 g; 77,40 g; 80,87 g; e 82,88 g de amostra seca foram introduzidas no extrator (de 2 cm de diâmetro e 17 cm de altura), com capacidade para 53,4 mL de amostra. Por meio da abertura da válvula V1 transferia-se solvente para a bomba de alta pressão, e momentos antes de iniciar a extração propriamente dita, o solvente era resfriado por meio do banho D à 8 °C para

prevenir sua vaporização, e uma vez resfriado e na fase líquida, o banho era desligado e o solvente era pressurizado (aproximadamente em intervalos de pressão de 1 MPa) até alcançar a pressão desejada. Por meio da abertura da válvula V2 o mesmo era introduzido na célula de extração estando esta em equilíbrio térmico com a temperatura do banho E. Estabelecido o equilíbrio da vazão volumétrica, começava-se a etapa de extração por meio da abertura das válvulas V3 e V4. A vazão durante a extração era mantida constante pelo monitoramento da válvula de expansão v4 e foi mantida em torno de 3 mL/min para as extrações com o dióxido de carbono. A bomba seringa possuía acoplada em si, uma unidade de monitoramento (marca ISCO serie D) para controle das variáveis pressão e vazão do solvente, bem como para a certificação do volume de gás transferido do cilindro para a bomba, e ainda do volume de gás resultante após cada etapa de extração. A válvula V4 foi mantida a uma temperatura de 120 °C pela ação de um termoregulador da marca WEG modelo CWM18, para evitar congelamento da mesma. Na saída do extrator devido a despressurização, ocorria a separação do extrato do solvente e então a massa de extrato obtida era coletada (a cada 10 minutos para extrações com CO₂) e armazenadas em um recipiente de vidro âmbar previamente pesado em balança semi-analítica (marca Marte, modelo AM 220).

3.4 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As análises foram realizadas no Laboratório Adolfo Duck do Museu Paraense Emílio Goeldi em Belém/Pará. As análises qualitativas foram realizadas em um CG-EM Shimadzu QP-2010 Plus, com coluna capilar Rtx-5MS, gás de arraste hélio com fluxo de 1,2 mL/min, temperatura programada para o forno 60-240 °C (3 °C/min), temperatura fonte 250 °C, temperatura do injetor e conexões a 250 °C, injeção sem divisão de fluxo (1µl de uma solução de 1,0 mg de amostra em 1 ml de hexano). As análises quantitativas foram realizadas em um CG/DIC Shimadzu QP 2010, operando nas mesmas condições que o CG-EM exceto o gás de arraste que foi hidrogênio..

3.5 EXTRAÇÃO POR HIDRODESTILAÇÃO

Uma hidrodestilação com o auxílio do equipamento Clevenger foi realizada neste trabalho por um período de 6 horas, com a manta aquecedora (fisaton 12) trabalhando na temperatura de 100 °C. O óleo obtido foi analisado cromatograficamente e os resultados encontram-se na Tabela 5.2, capítulo 5.

3.6 ANÁLISE MICROSCÓPICA

Neste trabalho foi realizada uma análise microscópica das amostras da matriz sólida da *priprioca* (tubérculos e rizomas) estando as amostras *in natura* e outra após a extração supercrítica. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Shimadzu, modelo SS-550 (superscan) com o software ajustado em informações padrão do aparelho.

3.7 ANÁLISE BIOLÓGICA

Ensaio microbiológicos foram realizados neste trabalho para analisar a atividade antioxidante do extrato de *priprioca*, bem como o seu caráter anti-bactericida e anti-fúngico. Os testes foram conduzidos no Laboratório de Microbiologia do Departamento de Ciências Básicas da Saúde da Universidade Estadual de Maringá - UEM.

3.7.1 Atividade Antioxidante

Dois métodos foram utilizados para investigar o caráter antioxidante do óleo.

- 1) O primeiro método utilizado foi o DPPH.

O método é baseado na metodologia de Blois (1958) e Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), utilizando o radical estável DPPH que sofre redução pelos antioxidantes com mudança de coloração violeta para amarela, proporcional à concentração da substância redutora da amostra.

Foram testadas várias concentrações de cada extrato para avaliar a faixa linear em que cada um apresentava a atividade antioxidante no método avaliado.

Para a avaliação da atividade antioxidante neste método, em uma fração de 3 mL de cada solução foi adicionado 375 µL de DPPH a 0,87 mM.

Após definida a faixa linear, as amostras foram preparadas conforme descritas abaixo:

Foram preparadas soluções de cada extrato nas concentrações 1000 µg/mL, 500 µg/mL, 250 µg/mL, 125 µg/mL e 62,5 µg/mL. Nos tubos, após a adição de DPPH ou metanol as concentrações finais foram: 55,56 µg/mL, 111,11 µg/mL, 222,22 µg/mL, 444,44 µg/mL e 888,89 µg/mL.

A leitura foi realizada em espectrofotômetro UV em 517 nm após 30 minutos. Como controle positivo foi utilizado 3 mL de butilhidroxitolueno (BHT) a 0,5 mg/mL dissolvidos em metanol, adicionando 375 µL de DPPH e como controle negativo foi utilizado 3 mL de metanol e 375 µL de DPPH. Fez-se um branco para cada diluição das amostras a serem testadas, preparando-se tubos contendo 3 mL de cada diluição dos extratos e 375 µL de metanol.

Após 30 min foi efetuada a leitura em espectrofotômetro UV a 517 nm. A atividade sequestrante de radicais (%ASR) em porcentagem foi calculada através da fórmula:

$$\%ASR = \frac{(\text{Abs. controle negativo} - \text{Abs. Amostra})}{\text{Abs. controle negativo}} \times 100 \quad (3.3)$$

2) O segundo método utilizado foi o método β-caroteno.

Uma solução de β-caroteno-ácido linoléico foi preparada dissolvendo-se 0,2 mg (0,0002 g) de β-caroteno em 1,0 mL de Clorofórmio em um béquer de 50 mL. Adicionaram-se nesta solução de 1,0 mL de β-caroteno 0,02 mL (20 µL) de ácido linoléico e 0,2 mL (200 µL) de Tween 80. O clorofórmio foi evaporado em temperatura

ambiente por +/- 15 min. Após a evaporação do clorofórmio, adicionaram-se 50 mL de água destilada oxigenada (aerada) à solução de β -caroteno-ácido/linoléico e agitou-se vigorosamente, até formar a emulsão.

Para a prova em branco, fez-se o mesmo procedimento sem utilizar o β -caroteno:

- 1,0 mL de clorofórmio;
- 0,02 mL (20 μ L) de ácido linoléico;
- 0,2 mL (200 μ L) de Tween 80.

Deixou-se evaporar e acrescentaram-se 50 mL de água destilada oxigenada (aerada) e agitou-se vigorosamente, até formar a emulsão. Emulsão branco (para cada tipo de extração (controle) e para o controle positivo) foi como um controle do valor da Turbidez, que foi lido contra água destilada forneceu o valor da turbidez do experimento. Esse valor foi anotado e ao final do experimento, fizeram-se os cálculos descontando-o das amostras, tendo assim o valor das amostras sem a interferência de turbidez. Dessa forma, só foi necessário realizar uma leitura.

Após a obtenção das emulsões de β -caroteno-ácido/linoléico e o Branco, realizaram-se as seguintes etapas:

Preparou-se uma solução estoque de 1000 μ g/mL de cada extrato. No tubo, a concentração final de cada extrato foi 62,5 μ g/mL.

Para a amostra em tubos com tampa, adicionaram-se:

- 1) 3,0 mL da Emulsão de β -caroteno-ácido/linoléico;
- 2) + 0,2 mL(200 μ L) de extrato alcóolico do extrato e agitar bem a solução.

Para o CONTROLE (para cada tipo de extração) - em tubos com tampa, adicionaram-se:

- 3) 3,0 mL da Emulsão de β -caroteno-ácido/linoléico;
- 4) + 0,2 mL (200 μ L) de solventes dos extratos (H_2O destilada/Etanol/Hidroalcóolico/Acetato de Etila/Álcool de Cereal/Metanol);

Para o CONTROLE POSITIVO - em tubos com tampa, adicionaram-se:

- 5) 3,0 mL da Emulsão de β -caroteno-ácido/linoléico;
- 6) + 0,2 mL(200 μ L) de BHT (Hidroxitolueno butilado) - 0,02% Insolúvel em H_2O (dissolver em Etanol).

Para o BRANCO (para cada tipo de extração (controle) e para o controle positivo) - em tubos com tampa, adicionaram-se:

- 7) 3,0 mL da Emulsão Branco;
- 8) + 0,2 mL(200 μ L) dos solventes utilizados nas extrações(H_2O Dest./ Etanol/Hidroalc./Acet de Etila /Alc. Cereal/Metanol); e 0,2 mL(200 μ L) do controle positivo (BHT - Etanol).

Todos os tubos fechados foram incubados em banho-maria a 50 °C por 120 minutos.

Fez-se uma leitura em T_0 e no T_1 20 minutos (02 horas) a uma absorbância de 470 nm. Leu-se contra água destilada.

$$AA\% = \text{valor } \beta\text{-caroteno em 2 horas (final)} / \text{valor inicial } \beta\text{-caroteno} \times 100 \quad (3.4)$$

3.7.2 Atividade Antifúngica e Antibacteriana

O teste de susceptibilidade antimicrobiana dos extratos de *príprio*ca obtidos por fluido supercrítico, foi realizado pelo método de microdiluição em caldo (NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS-NCCLS, 1997, 2004). Os ensaios microbiológicos foram realizados no laboratório de

Microbiologia do Departamento de Ciências Básicas da Saúde da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Microorganismo Utilizado e Condições de Crescimento:

A atividade antibacteriana dos extratos foi testada frente à bactéria *Staphylococcus aureus* ATCC 25923. A bactéria foi cultivada em caldo Nutriente (DIFCO®) à 37 °C e mantidas em ágar nutriente inclinado à 4 °C.

A atividade antifúngica foi testada contra *Cladosporium sphaerospermum* ATCC 4464. O fungo foi cultivado e mantido em ágar malte inclinado à 28 °C.

Padronização da Suspensão Bacteriana e Antifúngica:

A bactéria foi padronizada a partir de cultura de 24 h em caldo Müller-Hinton [CMH (DIFCO®)]. A cultura do micro-organismo foi diluída em um tubo contendo solução salina estéril (NaCl - 0,9%) até a formação de uma turvação idêntica àquela do tubo 0,5 da escala de McFarland (suspensão de BaSO₄) que corresponde a $1,0 \times 10^8$ Unidade Formadora de Colônia (UFC)/mL. Em seguida, fez-se diluição 1:10 em tubos eppendorfs estéreis contendo CMH, obtendo-se suspensões microbianas de 10^7 UFC/mL, cujos inóculos foram utilizados para determinação da concentração inibitória mínima (CIM).

A suspensão de esporos de *Cladosporium sphaerospermum* foi preparada pela lavagem da cultura de uma semana do fungo (crescido em ágar malte inclinado) com 4 mL de água destilada estéril. Os fragmentos do micélio foram removidos da suspensão de esporos pela filtração através de gaze estéril. Em seguida, diluições foram feitas em caldo sabouraud dextrose de modo a se obter uma concentração $1-2 \times 10^6$ esporos/mL. A concentração de esporos por volume da suspensão foi estimada usando um hemocitômetro (câmara de Newbauer).

Determinação da Concentração Inibitória Mínima (CIM):

A CIM é a menor concentração onde houve inibição do crescimento, ou seja, ausência de turvação, quando comparada com o controle bacteriano ou de leveduras (AMSTERDAM, 1996; NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS- NCCLS, 2004).

As CIMs dos extratos foram determinadas em triplicata pela técnica de microdiluição em caldo Müeller-Hinton para bactérias (NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS- NCCLS, 1997, 2004).

Os extratos foram solubilizados em 200 µL de DMSO (SIGMA®) e 300 µL de CMH, obtendo-se soluções-estoque de 20,0 mg/mL. Posteriormente, diluições 1:10 foram feitas em tubos eppendorfs estéreis contendo CMH.

Em uma microplaca com 96 poços adicionaram-se 100,0 µL de meio de cultura (CMH para bactérias e caldo Sabouraud para fungos), em todos os poços de acordo com as diluições a serem realizadas. Em seguida, no primeiro poço, obteve-se uma concentração inicial de cada extrato de 1000,0 µg/mL pela transferência de 100,0 µL das soluções-estoque (1:10). A partir do primeiro poço, realizaram-se diluições seriadas, homogeneizando e transferindo 100,0 µL do primeiro poço para o segundo, do segundo para o terceiro e assim sucessivamente até o sétimo poço, o qual teve uma concentração final de 15,625 µg/mL.

Volumes de 5,0 µL das suspensões de micro-organismos preparadas como descrito no acima foram adicionados em todos os poços. As microplacas foram encubadas em estufa a 37 °C por 24 h para bactérias e até 5 dias para o fungo filamentoso a 28 °C.

Determinação da Concentração Bactericida (CBM):

Subculturas dos poços onde ocorreu inibição do crescimento microbiano e dos poços controle dos micro-organismos foram semeadas com alça calibrada de 10,0 μL em placas de Petri com capacidade para 15,0 mL de ágar Müller Hinton. As placas foram incubadas em estufa a 37 °C por 24 h. As CBMs foram definidas como a menor concentração que produziu somente uma colônia ou que não houve crescimento microbiano (NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS- NCCLS, 2004).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS SÓLIDAS E DO LEITO FIXO

Com intuito de realizar modelagem matemática do processo de extração supercrítica do trabalho, foi necessário realizar algumas análises de caracterização das partículas sólidas do material vegetal.

3.8.1 Determinação da Porosidade das Partículas (ϵ_p)

Para a determinação da porosidade das partículas, uma amostra com massa conhecida foi submetida a um ensaio de intrusão de mercúrio visando a determinação da porosidade e tamanho de poros através da aplicação de pressão usando-se o equipamento Aminco Modelo 5000 psi – USA, com pressão máxima de 5000 psi. A análise foi feita no laboratório do CCDM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Paralelamente a análise de intrusão de mercúrio, foi feita no mesmo laboratório, um ensaio de picnometria com hélio utilizando-se o equipamento

Ultracycrometer 1000 da Quantachrome. Esta análise permite obter o valor da densidade real da partícula (ρ), e desta forma, com o auxílio das equações abaixo, foi possível calcular a porosidade da partícula e massa específica da partícula ρ_s .

$$\varepsilon_p = \frac{V_{poros}}{V_{total}} \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{Hg}}{V_{poros} + V_{amostra}} \text{ sendo, } V_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{\rho} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{Hg}}{V_{Hg} + \frac{m_{amostra}}{\rho}} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_s}{\rho} \quad (3.8)$$

Em que,

ε_p = porosidade da partícula

ρ = densidade real

ρ_s = massa específica

3.8.2 Determinação da Porosidade do Leito (ε)

A densidade aparente de um leito de partículas sólidas é definida como a relação entre a massa de partículas do leito e o volume ocupado pelo leito, isto é:

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_{leito}} \quad (3.9)$$

Em que,

m_s = massa de sólidos no leito (g)

V_{leito} = volume do leito (cm³)

ρ_a = densidade aparente do leito (g/cm^3)

Uma vez conhecida a densidade aparente do leito, cujo valor experimental é simples de se obter, e sendo conhecida também a massa específica da partícula porosa, torna-se possível calcular a porosidade do leito de partículas sólidas através da relação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3.10)$$

3.8.3 Determinação da Velocidade Superficial do CO_2

A vazão de CO_2 encontrada experimentalmente em cada corrida é a vazão medida em condições de trabalho. Portanto, para obter a velocidade superficial basta usar a relação:

$$u = 4Q/\pi d^2 \quad (3.11)$$

Em que,

Q = vazão volumétrica do solvente nas condições de operação (m^3/s)

d = diâmetro interno da célula de extração (m)

u = velocidade superficial do CO_2 no leito (m/s)

3.8.4 Determinação da Velocidade Intersticial do CO_2

A velocidade intersticial é dada pela equação abaixo

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (3.12)$$

Em que,

v = velocidade intersticial do solvente no leito de partículas (m/s)

ε = porosidade do leito de partículas

3.8.5 Determinação da Viscosidade do CO₂

A viscosidade do CO₂, nas condições de temperatura e pressão empregadas, foi calculada pela correlação de Vesovic et al. (1990). Na correlação de Vesovic et al. (1990), a viscosidade do fluido em qualquer densidade e temperatura é calculada com referência a seus limites de gás diluído, η° , em termos da viscosidade excesso, $\Delta\eta$, e da contribuição crítica, $\Delta\eta^c$, próxima a região crítica, dada pela equação (3.14).

$$\eta(\rho, T) = \eta^\circ(T) + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta^c(\rho, T) \quad (3.13)$$

Em que,

T = Temperatura

ρ = densidade

CAPÍTULO 4 - MODELO MATEMÁTICO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se a formulação matemática do problema físico considerado e o método de solução utilizado. O problema físico considerado aqui envolve um leito fixo poroso unidimensional, encontrado em condições de temperatura e pressão pré-determinadas. O modelo matemático utilizado para a solução do problema direto foi o modelo de Batista (2004) apud Moreira (1998), que está baseado na integração do balanço de massa diferencial para a fase fluida e fase sólida e foi empregado para modelar as curvas cinéticas de extração experimental.

4.1.1 Problema Físico Direto -Unidimensional e Formulação Matemática.

O processo de extração é considerado ocorrer do seguinte modo:

- a) O óleo contido na matriz sólida está em equilíbrio com aquele contido nos poros internos da mesma. Portanto, existe uma relação de equilíbrio entre as concentrações.
- b) O óleo contido nos poros, migra por difusão para a fase bulk.
- c) A fase bulk move-se de cima para baixo, enriquecendo-se de óleo recebido do volume do poro das partículas, por difusão.
- d) Existe também um fenômeno de difusão mássica oposta ao deslocamento, dentro da fase bulk, já que ela é mais concentrada na medida que desce pela extensão do leito fixo.
- e) Continuamente o óleo abandona a matriz sólida e transfere-se para a fase bulk.

Observa-se na Figura 4.1, o esquema sucinto idealizado para o processo. O esquema físico representativo baseia-se em condições já desenvolvidas por outros

pesquisadores que estudaram o fenômeno de extração (KARNOFSKY, 1986; ABRAHAM; HRON; KOLTINS, 1988)

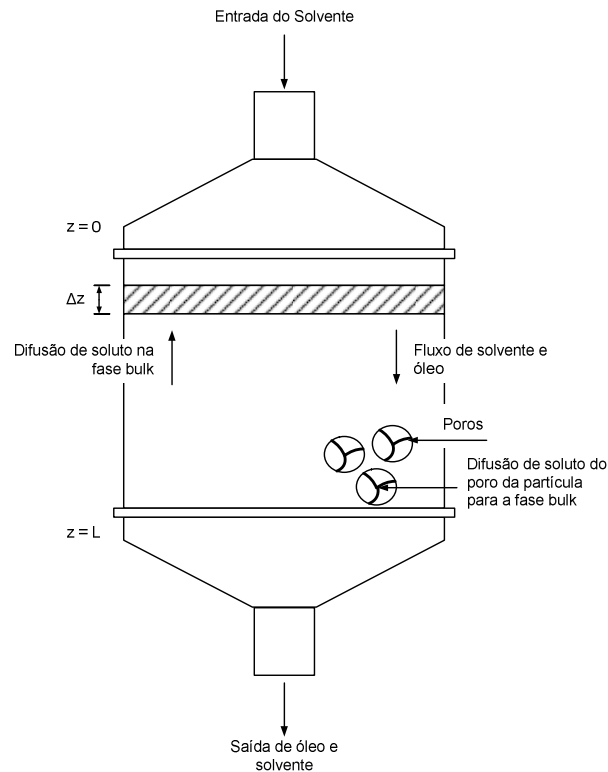


Figura 4. 10 Esquema sucinto do processo de extração a baixas pressões.

A Figura 4.2, representa uma partícula sendo submetida ao processo de extração. Os fenômenos importantes que deverão ser considerados já estão delineados no próprio esquema físico e são:

- Estado de equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida estacionária nos poros. Obviamente este é um equilíbrio dinâmico, pois o poro, perdendo óleo, tenta repor sua concentração através da drenagem do mesmo da fase sólida, que tem assim sua concentração reduzida e estabelecendo assim um novo estado de equilíbrio em outro patamar.
- A difusão entre as fases líquidas (ocorrida entre o volume do poro e a fase bulk, no seio da fase bulk)



Figura 4. 2 Esquema ampliado da partícula submetida à extração a baixas pressões.

Para a aplicação no desenvolvimento do modelo proposto foram assumidas as seguintes considerações:

- O óleo é considerado um componente simples, e a parede celular foi totalmente rompida;
- O sólido tem grande extensão de poros onde está o óleo (soluto). Este soluto é totalmente e instantaneamente dissolvido quando entra em contato com o solvente;
- Em qualquer seção do leito e no tempo, a transferência do óleo ocorre do volume do poro para a fase bulk devido ao gradiente de concentração;
- Na fase bulk existe um gradiente de concentração em sentido oposto ao fluxo da fase fluida;
- Não existem gradientes de concentração radiais na fase bulk;
- A fração de vazio é constante e uniforme;
- Existe simetria em relação ao eixo vertical;
- A porosidade da partícula é constante e uniforme;
- A temperatura é constante e uniforme;
- No processo de extração não é gerado calor de mistura;
- A relação de equilíbrio é dada por experimentação.

Adotando-se as hipóteses já listadas e desenvolvendo um balanço de massa para o soluto na fase fluida obtém-se a seguinte EDP representativa do processo:

Equação da conservação das espécies na fase fluida:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_S \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_P K_f (C_P - C) \quad (4.1a)$$

Sujeita as seguintes condições iniciais e de contorno

$$t = 0 \Rightarrow C = C_0 ; C_P = C_{P_0} \quad (4.1b)$$

$$z = 0 \Rightarrow D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} = V_S (C - C_0) \quad (4.1c)$$

$$z = L \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 ; \left(\frac{\partial C_P}{\partial z} = 0 \right) \quad (4.1d)$$

Equação da conservação do soluto na fase sólida

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = - \frac{a_P}{[\varepsilon_P + (1-\varepsilon_P)E_d]} k_f (C_P - C) \quad (4.2a)$$

Sujeita a seguinte condição inicial

$$C_P = C_{P_0} \quad \text{para } t=0 \quad (4.2b)$$

Em que

ε_P = porosidade das partículas

E_d = coeficiente de equilíbrio entre as fases.

C = é a concentração mássica de soluto na fase bulk

V_S = é a velocidade constante do solvente (m/s)

D_{ax} = coeficiente de dispersão axial (m²/s)

z = distância axial (m)

t = tempo

ε_b = fração vazia do leito

a_p = área superficial da partícula contida na unidade de volume (1/m)

k_f = coeficiente de transferência de massa (m/s)

C_p = é a concentração mássica de soluto no volume do poro

L = Altura total do leito (m)

C_{po} = Concentração mássica inicial no volume do poro

C_o = Concentração mássica inicial na fase bulk

Definindo-se os seguintes grupos adimensionais:

$$\theta = \frac{C - C_o}{C_{po}}, \quad \theta_p = \frac{C_p - C_{po}}{C_{po}}, \quad Z = \frac{z}{L}, \quad \tau = \frac{V_s t}{L}, \quad P_e = \frac{V_s L}{D_{ax}}, \quad S_h = \frac{K_f d_p}{D_{ab}}, \quad w_o = \frac{C_o}{C_{po}},$$
$$\varphi = 1 - w_o, \quad \alpha = \frac{a_p K_f L}{V_s}, \quad \gamma = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) E_d \quad (4.3 \text{ a-j})$$

Os quais são aplicados nas eqs. (4.1a e 4.2a) da fase fluida e sólida respectivamente para dar o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial Z} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \alpha (\theta_p - \theta + \varphi) \quad (4.4a)$$

$$\frac{\partial \theta_p}{\partial \tau} = -\frac{\alpha}{\gamma} (\theta_p - \theta + \varphi) \quad (4.4b)$$

$$\tau = 0 \quad \rightarrow \quad \theta = \theta_p = 0 \quad (4.5a)$$

$$Z = 0 \quad \rightarrow \quad -\frac{\partial \theta}{\partial Z} + P_e \theta = 0 \quad (4.5b)$$

$$Z = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \theta}{\partial Z} = 0, \quad \left(\frac{\partial \theta_p}{\partial Z} = 0 \right) \quad (4.5c)$$

4.1.2 Metodologia de Solução (Transformada Integral Generalizada)

A Técnica da Transformada Integral Generalizada, é uma técnica matemática híbrida numérico-analítica derivada da Técnica da Transformada Integral Clássica (MIKHAILOV; ÖZISIK, 1984), desenvolvida em problemas lineares em difusão de calor e massa (LUIKOV, 1973; ÖZISIK, 1980), com o objetivo de minimizar o custo computacional e seus erros. Esta técnica permite alcançar soluções mais baratas computacionalmente mais precisas e de maior envolvimento analítico que os métodos numéricos clássicos (CARDOZO, 2010).

Ao longo das duas últimas décadas, após o trabalho pioneiro de (ÖZISIK; MURRAY, 1974), esta metodologia de solução foi amplamente estendida para permitir soluções analíticas aproximadas em uma vasta gama de problemas não-transformáveis, como mostrado nos trabalhos de Cotta e Mikhailov (1990 e 1993).

Com a finalidade de se maximizar o tratamento analítico de problemas, essa técnica torna-se útil devido a possibilidade de se obter informações físicas do problema, além de reduzir o esforço computacional. O primeiro passo para se resolver um problema empregando essa metodologia consiste em escolher um problema de autovalor que seja apropriado ao problema original, e em seguida desenvolver o par transformada-inversa do problema. Posteriormente, faz-se a transformação integral do problema diferencial parcial para se obter um sistema diferencial ordinário acoplado infinito. Finalmente trunca-se a expansão com uma ordem suficientemente grande para atender a precisão desejada, e assim o sistema diferencial ordinário é solucionado numericamente por algoritmos computacionais estabelecidos. (CARDOZO, 2010).

4.1.2.1 Determinação dos Problemas Auxiliares

Devido às características homogêneas das condições de contorno, os problemas auxiliares estão descritos abaixo:

Problema auxiliar para o potencial θ :

$$\frac{d^2\psi_i}{dz^2} + \mu_i^2\psi_i = 0 \quad (4.6a)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$z = 0 \rightarrow \frac{d\psi_i}{dz} - Pe \psi_i = 0 \quad (4.6b)$$

$$z = 1 \rightarrow \frac{d\psi_i}{dz} = 0 \quad (4.6c)$$

O qual é resolvido analiticamente para fornecer as auto-funções, auto-valores e norma, respectivamente:

$$\psi_i(z) = \cos[\mu_i(1 - z)] \quad (4.6d)$$

$$\mu_i \sin(\mu_i) = Pe \cos(\mu_i) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.6e)$$

$$N_i = \frac{1}{2} \frac{\mu_i^2 + Pe^2 + Pe}{\mu_i^2 + Pe^2} \quad (4.6f)$$

Em que ψ_i , μ_i e N_i , são respetivamente as auto-funções, auto-valores e a integral de normalização do problema (4.6), o qual satisfaz a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 \widetilde{\psi}_i \widetilde{\psi}_j dz = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (4.6g)$$

Em que $\widetilde{\psi}_i$ é a auto-função normalizada dada por:

$$\widetilde{\psi}_i = \frac{\psi_i}{\sqrt{N_i}} \quad (4.6h)$$

A condição de contorno (4.6b) do problema auxiliar para θ tenderá para o caso de potencial prescrito quando Peclet tender ao infinito. No caso do processo de extração Peclet é um número elevado e, portanto, pode-se usar tanto a condição (4.6b) como a condição $\psi_i(0) = 0$

- Problema auxiliar para o potencial θ_p :

Como é observado da eq. (4.4.b) a EDP para θ_p não apresenta nenhum termo difusivo. No entanto, em $Z = 0$ para $\tau > 0$ a concentração no volume do poro tende rapidamente a zero, i.e., $\theta_p = 0$. No final do extrator, $Z = 1$, como o potencial θ_p está em equilíbrio dinâmico com o potencial θ , a condição de contorno apropriada para θ_p nesta posição segue a do potencial θ , ou seja, $\frac{\partial \theta_p}{\partial Z} = 0$. Desta forma, define-se o seguinte problema de autovalor:

$$\frac{d^2 \Gamma_i}{dZ^2} + \lambda_i^2 \Gamma_i = 0 \quad (4.7a)$$

Com as condições de contorno:

$$\Gamma_i = 0 \text{ em } Z = 0 \quad (4.7b)$$

$$\Gamma_i' = 0 \text{ em } Z = 1 \quad (4.7c)$$

O qual é resolvido analiticamente para fornecer, respectivamente, as auto-funções, auto-valores e norma.

$$\Gamma_i(Z) = \text{sen}(\lambda_i Z) \quad (4.7d)$$

$$\lambda_i = \frac{(2i-1)\pi}{2}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.7e)$$

$$M_i = 1/2 \quad (4.7f)$$

Em que, Γ_i , λ_i e M_i são respectivamente as auto-funções, auto-valores e a norma do problema (4.7), o qual satisfaz a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 \tilde{\Gamma}_i \tilde{\Gamma}_j dZ = \{0 \text{ se } i \neq j; 1 \text{ se } i = j\} \quad (4.7g)$$

e $\tilde{\Gamma}_i$ é a auto-função normalizada dada por:

$$\tilde{\Gamma}_i = \frac{\Gamma_i}{\sqrt{M_i}} \quad (4.7h)$$

4.1.2.2 Determinação dos Pares Transformada-Inversa

O problema (4.6), permite a definição do seguinte par transformada-inversa para o potencial θ :

$$\tilde{\theta}_i(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(z) \theta(z, \tau) dz ; \text{ transformada} \quad (4.8a)$$

$$\theta(z, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_i(z) \tilde{\theta}_i(\tau) ; \text{ inversa} \quad (4.8b)$$

O problema (4.7), permite a definição do seguinte par transformada-inversa para o potencial θ_p :

$$\tilde{\theta}_{p,i}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\Gamma}_i(z) \theta_p(z, \tau) dz ; \text{ transformada} \quad (4.9a)$$

$$\theta_p(z, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Gamma}_i(z) \tilde{\theta}_{p,i}(\tau) ; \text{ inversa} \quad (4.9b)$$

4.1.2.3 Transformação Integral do Sistema de Equações

O processo de transformação integral do sistema de equações diferenciais parciais que representa o problema, se inicia com a aplicação do respectivo operador integral nas equações diferenciais, com o auxílio das condições de contorno originais e com o uso das propriedades de ortogonalidade e das fórmulas de inversão, resultando no sistema de equações diferenciais ordinárias para os potenciais $\tilde{\theta}_i(\tau)$ e $\tilde{\theta}_{p,i}(\tau)$.

4.1.2.4 Equação da Fase Fluida para o Potencial θ e Fase Solida para o Potencial θ_p

Multiplicando a EDP (original) por $\tilde{\psi}_i(Z)$ e integrando no domínio $Z = 0$ até $Z = 1$, a seguir:

$$\int_0^1 \tilde{\psi}_i(Z) \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \alpha [\theta_p - \theta + \varphi] \right\} dz \quad (4.10a)$$

$$\int_0^1 \tilde{\psi}_i(Z) \left\{ \frac{\partial \theta_p}{\partial \tau} = -\frac{\alpha}{\gamma} [\theta_p - \theta + \varphi] \right\} dz \quad (4.10b)$$

Resulta no sistema diferencial ordinário acoplado e infinito para $\tilde{\theta}_i(\tau)$

$$\frac{d\tilde{\theta}_i}{d\tau} + \sum_{j=1}^{\infty} A1_{ij} \tilde{\theta}_j = \frac{-\mu_i^2}{Pe} \tilde{\theta}_i + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \alpha [\tilde{\theta}_{pi} - \tilde{\theta}_i + \varphi H_i] \quad (4.10c)$$

$$\frac{d\tilde{\theta}_{pi}}{d\tau} = -\frac{\alpha}{\gamma} [\tilde{\theta}_{pi} - \tilde{\theta}_i + \varphi H_i] \quad (4.10d)$$

Sujeito a seguinte condição inicial:

$$\tau = 0 \quad \rightarrow \quad \tilde{\theta}_i = \tilde{\theta}_{pi} = 0 \quad (4.10c)$$

Em que, os coeficientes acima são determinados analiticamente através das seguintes integrais:

$$H_i = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(z) dz \quad (4.10d)$$

$$A1_{ij} = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(z) \tilde{\psi}_j'(z) dz \quad (4.10e)$$

Conforme visto anteriormente, para a solução do modelo matemático aplicou-se a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) nas equações diferenciais parciais unidimensional (com V constante). Para este fim foram desenvolvidos códigos computacionais em linguagem Fortran 90/95, os quais foram executados em um microcomputador Core i5 2.67 GHz do Laboratório de Simulação de Processos da FEQ/UFPA.

Para a solução do sistema diferencial ordinário utilizou-se a subrotina IVPAG da biblioteca IMSL (1989) com tolerância de 10^{-7} . Esta subrotina é apropriada para a solução de problemas de valor inicial com característica de rigidez, como é o caso do sistema diferencial ordinário encontrado no presente estudo.

4.1.3 Problema Inverso

O problema de transferência de calor e massa em meios porosos capilares, formulado pelas equações de Luikov (1966), é dito um problema direto quando as condições iniciais e de contorno, os termos-fonte de energia e as propriedades físicas que aparecem na formulação, são conhecidos. Problemas diretos são matematicamente classificados como bem-postos que, segundo os critérios de Hadamard, (1923) significa que a solução do problema existe, é única e estável com relação a perturbações nos dados de entrada. (DANTAS, 2000).

Por outro lado, um problema é considerado inverso se as condições de contorno/iniciais, ou ainda os parâmetros que aparecem na formulação do problema são desconhecidos, e envolvem a estimativa de funções e/ou dos parâmetros desconhecidos. Desta forma, segundo Dantas, (2000) podemos considerar problemas inversos de (i) condições iniciais; (ii) condições de contorno; (iii) termos-fonte; e (iv) propriedades físicas do meio.

O presente trabalho desenvolverá a solução do problema inverso de estimativa de parâmetros a partir de medidas transientes de massa extraída acumulada na saída do extrator. Para o problema inverso de interesse deste estudo, os parâmetros, Equilíbrio de fases (E_d), Dispersão axial (D_{ax}) e Concentração mássica inicial no volume do poro (C_{po}) são considerados desconhecidos. Então, para estimar tais parâmetros considera-se disponível as medidas transientes de massa extraída acumulada Y_i tomadas na saída do extrator. O subscrito i refere-se ao tempo em que as medidas são tomadas, isto é, τ_i , para $i = 1, \dots, I$. Observe que as medidas de massa extraída podem conter erros randômicos, mas todas as outras quantidades que aparecem na formulação do problema físico dado pelas equações da fase fluida e sólida são consideradas conhecidas.

A presente demonstração que se segue para a solução do problema inverso está baseada nos trabalhos de Dantas, (2000) e Macedo, (1998).

Utilizando-se as hipóteses de que os erros experimentais são aditivos e não-correlacionados, com distribuição normal de média zero e desvio-padrão constante e conhecido, a função objetivo que resulta em estimativas com variância mínima é a norma dos mínimos-quadrados (BARD, 1974; BECK e ARNOLD, 1977) que pode ser escrita como:

$$S(P) = \sum_{i=1}^I [Y(i) - X(i, P)]^2 \quad (4.11)$$

Em que,

$P=[P_1, P_2, \dots, P_L]$: vetor com os parâmetros desconhecidos.

$S(P)$: norma dos mínimos-quadrados

$Y(i)$: Massa extraída acumulada medida na saída do extrator e no tempo i

$X(i, P)$: Massa extraída acumulada estimada na saída do extrator e no tempo i

L : número de parâmetros desconhecidos

I : número de medidas no tempo

Para tornar a análise a mais geral possível, considera-se que L parâmetros ou propriedades físicas constantes serão estimados, ou seja, $P_l, l=1,2,\dots, L$.

As variáveis estimadas $X(i, P)$, são obtidas da solução do problema direto, dado pelas eqs. diretas, para massa extraída acumulada estimada na saída do extrator, e no tempo i , utilizando estimativas para os parâmetros desconhecidos.

Para casos envolvendo medidas com desvio-padrão variável, que não é o caso deste trabalho, a minimização da norma de mínimos quadrados dada pela eq. (4.11) não resulta em estimativas com variância mínima. Nestes casos, deve-se utilizar a norma de mínimos quadrados modificada (BARD, 1974; BECK e ARNOLD, 1977), que é dada pela equação a seguir:

$$S(P) = \sum_{i=1}^I \frac{[Y-X(P)]^2}{\sigma_i^2} \quad (4.12)$$

Em que,

I = número de medidas no tempo

X = Massa extraída acumulada estimada na saída do extrator e no tempo i

Y = Massa extraída acumulada medida na saída do extrator e no tempo i

σ_i = desvio-padrão da medida E_{exp}

Então a equação (4.12) pode ser reescrita na forma matricial como:

$$S(P) = [Y - X(P)]^T W [Y - X(P)] \quad (4.13)$$

Em que,

T = vetor transposto

O vetor $[Y - X(P)]^T$ é dado por

$$[Y - X(P)]^T \equiv [(\bar{Y}_1 - \bar{X}_1), (\bar{Y}_2 - \bar{X}_2), \dots, (\bar{Y}_I - \bar{X}_I)] \quad (4.14)$$

em que, $(\bar{Y}_i - \bar{X}_i)$, $i = 1, \dots, I$ é um vetor linha contendo as diferenças entre as variáveis medidas e estimadas no tempo t_i , isto é,

$$(\bar{Y}_i - \bar{X}_i) = [Y_1 - X_1, Y_2 - X_2, \dots, Y_I - X_I] \quad (4.15)$$

A matriz W contém o inverso das variâncias das medidas em sua diagonal e pode ser escrita como:

$$W = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_{11}^2} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma_{22}^2} & & \cdot \\ \cdot & & \frac{1}{\sigma_{33}^2} & \cdot \\ 0 & \cdot & 0 & \frac{1}{\sigma_{II}^2} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Para minimizar o resíduo da norma de mínimos quadrados modificada, dada pela equação (4.11) e (4.12), é necessário diferenciá-la com relação a cada um dos parâmetros e igualar as expressões obtidas a zero:

$$\frac{\partial S(P)}{\partial P_1} = \frac{\partial S(P)}{\partial P_2} = \dots = \frac{\partial S(P)}{\partial P_N} = 0 \quad (4.17)$$

Na forma matricial é:

$$\frac{\partial S(P)}{\partial P} = 2 \left[-\frac{\partial X^T(P)}{\partial P} \right] W[Y - X(P)] = 0 \quad (4.18)$$

Em que,

$$\frac{\partial X^T(P)}{\partial P} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial P_1} \\ \frac{\partial}{\partial P_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial P_N} \end{bmatrix} [\vec{X}_1 \ \vec{X}_2 \ \dots \ \vec{X}_I] \quad (4.19)$$

e,

$$\vec{X}_i = [X_1, X_2, \dots, X_I] \text{ para } i = 1, \dots, I$$

A Matriz de Sensitividade ou Matriz Jacobiana é definida como a transposta da equação (4.19), isto é:

$$J(P) = \left[\frac{\partial X^T(P)}{\partial P} \right]^T \quad (4.20)$$

Ou então escrita como:

$$J(P) = \left[\frac{\partial X^T(P)}{\partial P} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial \bar{X}_1^T}{\partial P_1} & \frac{\partial \bar{X}_1^T}{\partial P_2} & \frac{\partial \bar{X}_1^T}{\partial P_3} & \cdots & \frac{\partial \bar{X}_1^T}{\partial P_N} \\ \frac{\partial \bar{X}_2^T}{\partial P_1} & \frac{\partial \bar{X}_2^T}{\partial P_2} & \frac{\partial \bar{X}_2^T}{\partial P_3} & \cdots & \frac{\partial \bar{X}_2^T}{\partial P_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \bar{X}_I^T}{\partial P_1} & \frac{\partial \bar{X}_I^T}{\partial P_2} & \frac{\partial \bar{X}_I^T}{\partial P_3} & \cdots & \frac{\partial \bar{X}_I^T}{\partial P_N} \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

Em que, N é o número de parâmetros e I é o número total de medidas no tempo.

Os elementos da Matriz de Sensitividade são chamados Coeficientes de Sensitividade, que são definidos como a primeira derivada da variável estimada, com relação ao parâmetro desconhecido.

$$J_{kj} = \frac{\partial X_k}{\partial P_j} \quad (4.22)$$

Na equação (4.22) o índice “ k ” relaciona a linha da Matriz de Sensitividade com a posição e o tempo de medida. O índice é dado por:

$$k = (i - 1) \quad (4.23)$$

Em que, os índices $i = 1, \dots, I$ correspondem ao tempo.

Usando a definição da Matriz de Sensitividade dada pela equação (4.20), a equação (4.18) torna-se

$$-2J^T(P)W[Y - X(P)] = 0 \quad (4.24)$$

Aproximando o vetor com as massas extraídas estimadas por uma série de Taylor em torno da solução P^k na iteração k , temos:

$$X(P) = X(P^k) + J(P - P^k) \quad (4.25)$$

Substituindo a equação (4.25) na equação (4.24), obtêm-se o seguinte processo iterativo para estimativa do vetor de parâmetros P

$$P^{k+1} = P^k + (J^T W J)^{-1} J^T (Y - X(P)) \quad (4.26)$$

O processo iterativo dado pela equação (4.26) é chamado Método de Gauss. Na verdade, tal método é uma aproximação para o Método de Newton, ou Newton-Raphson. Deve-se notar que para implementar o processo iterativo do método de Gauss a matriz $J^T W J$ deve ser não singular, ou seja:

$$|J^T W J| \neq 0 \quad (4.27)$$

Em que, $|\cdot|$ é o determinante da Matriz.

A equação (4.27) representa a condição de Identifiabilidade, isto é, se o determinante de $J^T W J$ é zero, ou mesmo muito pequeno, os parâmetros $P_j = j = 1, \dots, N$ não podem ser estimados usando-se o método de Gauss dado pela equação (4.26)

Problemas satisfazendo $|J^T W J| \approx 0$ são denominados mal condicionados. Esta condição é satisfeita quando os coeficientes de sensibilidade são relativamente pequenos em magnitude ou quando as colunas da matriz de sensibilidade são linearmente dependentes. Portanto, uma análise criteriosa dos coeficientes de sensibilidade é necessária para verificar se todos os parâmetros podem ser estimados simultaneamente, assim como, para a escolha do intervalo de tempo para tomar-se medidas experimentais. De um modo geral, o objetivo desta análise preliminar é o projeto de experimentos ótimos, de forma que $|J^T W J|$ seja maximizado.

O método de Levenberg-Marquardt, Levenberg, (1944) tem por objetivo reduzir as dificuldades encontradas na solução de problemas mal condicionados. O processo iterativo deste método é dado por:

$$P^{k+1} = P^k + (J^T W J + \mu^k \Omega^k)^{-1} J^T W (Y - X(P^k)) \quad (4.28)$$

Em que, μ^k é um escalar positivo e Ω^k é uma matriz diagonal.

O objetivo do termo $\mu^k \Omega^k$ introduzido na equação (4.28) é reduzir as oscilações na solução devido ao fato do problema ser mal condicionado, fazendo seus componentes grandes quando comparados aos componentes de $J^T W J$. O fator μ^k assume valores grandes no início do processo iterativo, quando o problema é de um modo geral

mal condicionado na vizinhança do chute inicial o qual pode estar bem afastado dos parâmetros exatos. A medida que tal processo progride e o problema torna-se melhor condicionado, o valor de μ^k é gradualmente reduzido. Diversas implementações para o método de Levenberg-Marquardt estão disponíveis em pacotes computacionais comerciais, incluindo a subrotina MRQMIN do Numerical Recipes (PRESS et al, 1992) e a subrotina do DBCLSJ do IMSL (IMSL Library, 1989). Na subrotina MRQMIN a matriz Ω^k é obtida da diagonal de $J^T W J$. Por outro lado, na subrotina DBCLSJ, Ω^k é a matriz identidade.

A matriz de variância-covariância dos parâmetros estimados para o caso envolvendo a minimização da equação (4.11) é dada por Beck e Arnold, (1977) na forma:

$$\text{cov}(P) = (J^T W J)^{-1} \quad (4.29)$$

que por definição é:

$$\text{cov}(P) = \begin{bmatrix} \sigma_{P1}^2 & \text{cov}(P_1, P_2) & \cdots & \text{cov}(P_1, P_N) \\ \text{cov}(P_2, P_1) & \sigma_{P2}^2 & \cdots & \text{cov}(P_2, P_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(P_N, P_1) & \text{cov}(P_N, P_2) & \cdots & \sigma_{PN}^2 \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

Logo, comparando-se as equações (4.29) e (4.30) pode-se obter o desvio padrão σ_{Pi} da diagonal de $\text{cov}(P)$ para cada um dos parâmetros estimados P_i , $i = 1, \dots, N$. O intervalo de confiança para cada um dos parâmetros estimados é dado, para o nível de 99% de confiança, por:

$$P_i \pm 2.576 \sigma_{Pi} \quad (4.31)$$

Similarmente, regiões de confiança podem ser obtidas para a estimativa conjunta de todos os parâmetros (BECK e ARNOLD, 1977).

Após a análise do comportamento dos coeficientes de sensibilidade e de $|J^T W J|$ serão usadas aqui medidas experimentais simuladas com o computador, a fim de se verificar a precisão das estimativas obtidas para os parâmetros, utilizando-se o Método de Levenberg Marquardt. Tais medidas simuladas são obtidas da solução do

problema direto utilizando-se um valor pré-estabelecido para as propriedades de transporte do material vegetal em questão. Obviamente, usando-se as medidas simuladas como dados de entrada para o problema inverso, estes valores das propriedades devem ser obtidos como estimativas. Medidas contendo erros experimentais são simuladas adicionando à solução do problema direto um termo de erro na forma:

$$Y_i = Y_{ex,i} + \lambda \sigma_i$$

Em que,

$Y_{ex,i}$ é a medida exata, solução do problema direto

Y_i é a medida contendo erros experimentais

σ_i é o desvio padrão das medidas

λ é uma variável randômica com distribuição normal, média zero e desvio padrão unitário. É obtida com a subrotina DRNNOR do IMSL, para o intervalo de confiança de 99%: $-2.576 < \lambda < 2.576$.

4.2 PARAMETROS UTILIZADOS NO MODELO MATEMÁTICO

4.2.1 Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial (D_{ax})

O coeficiente de dispersão axial utilizado neste trabalho foi estimado pela correlação proposta por Tan e Liou (1989) para o escoamento em leitos fixos utilizando CO_2 supercrítico.

$$D_{ax} = 0,085 V_i^{0,914} d_p^{0,388} \rho_r^{0,725} \mu_r^{0,676} \quad (4.32)$$

Em que,

V_i = velocidade intersticial do solvente (m/s)

d_p = diâmetro da partícula (m)

ρ_r = densidade reduzida

μ_r = viscosidade reduzida

4.2.2 Determinação do Coeficiente Binário de Difusão

Para calcular o valor do coeficiente binário de difusão entre o óleo essencial e os solventes, foi utilizada a correlação de Wakao e Kaguei (1982).

$$D_{AB}/\varepsilon = D_{ax}/(20 + 0,5 Re Sc) \quad (4.33)$$

Em que,

D_{AB} = coeficiente de difusão binária (m²/s)

ε = porosidade do leito

D_{ax} = coeficiente de dispersão axial (m²/s)

Re = número de Reynolds para a partícula = $\frac{d_p v \rho}{\mu}$

Sc = número de Schmidt = $\frac{\mu}{\rho D_{AB}}$

4.2.3 Estimativa do Coeficiente de Transferência de Massa (K_f)

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula utilizou-se a correlação de Wakao e Kaguei (1982).

$$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (4.34)$$

Em que,

$$Re = \text{número de Reynolds para a partícula} = \frac{d_p v \rho}{\mu}$$

$$Sc = \text{número de Schmidt} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

$$Sh = \text{número de Sherwood} = \frac{K_f d_p}{D_{AB}}$$

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados experimentais referentes as técnicas de extrações utilizadas para obtenção do extrato vegetal: Hidrodestilação, e extração com CO₂ pressurizado, composição química, cinética de extração e análise biológica dos extratos.

5.1 MOAGEM E GRANULOMETRIA DO MATERIAL

Conforme mencionado no capítulo 3, a distribuição do tamanho das partículas foi realizada em uma série de peneiras padrão Tyler. Verificada a facilidade de extração do óleo em qualquer condição experimental empregada, optou-se por trabalhar com o diâmetro médio de partículas. Os resultados da granulometria estão apresentados na Tabela 5.1, e o valor do diâmetro médio calculado para a partícula foi de 0,72 mm.

Tabela 5.1. Resultado da análise granulométrica para o cálculo do diâmetro médio da partícula.

A	B	C	D	E	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	G	H	I	J
10	1,68	1,68-2,00	0,32	563,84	578,69	578,33	578,08	576,43	576,3	576,21	576,16	576,16	12,32	0,32	6,28	0,02
20	0,84	0,84-1,68	0,84	524,45	623,52	621,05	620,19	620,7	620,33	618,95	618,84	618,79	94,34	0,84	48,09	0,40
32	0,50	0,5-0,84	0,34	450,6	455,55	452,59	453,16	451,23	451,18	451,27	451,23	451,24	0,64	0,34	0,33	0,00
42	0,35	0,35-0,5	0,15	452,12	493,63	498	497,53	499,62	499,67	500,3	500,34	500,35	48,23	0,15	24,59	0,04
65	0,210	0,21-0,35	0,140	419,07	435,22	434,74	434,83	434,6	434,75	434,94	434,94	434,92	15,85	0,14	8,08	0,01
80	0,177	0,177-0,210	0,033	432,29	437,01	437,27	437,25	437,21	437,14	437,21	437,21	437,21	4,92	0,033	2,51	0,00
0	Fundo	0,00-0,177	0,177	507,7	524,19	525,66	526,31	526,99	527,13	527,56	527,56	527,56	19,86	0,177	10,12	0,02

Onde, A é o Tyler, B é a abertura (mm), C é a classe granulométrica, D é o intervalo de abertura da malha (mm), E é o peso da peneira (g), F é o peso da peneira mais o material (g), G é a massa retida (g), H é o intervalo de abertura, I é a percentagem retida, J é a dimensão granulométrica média (mm)

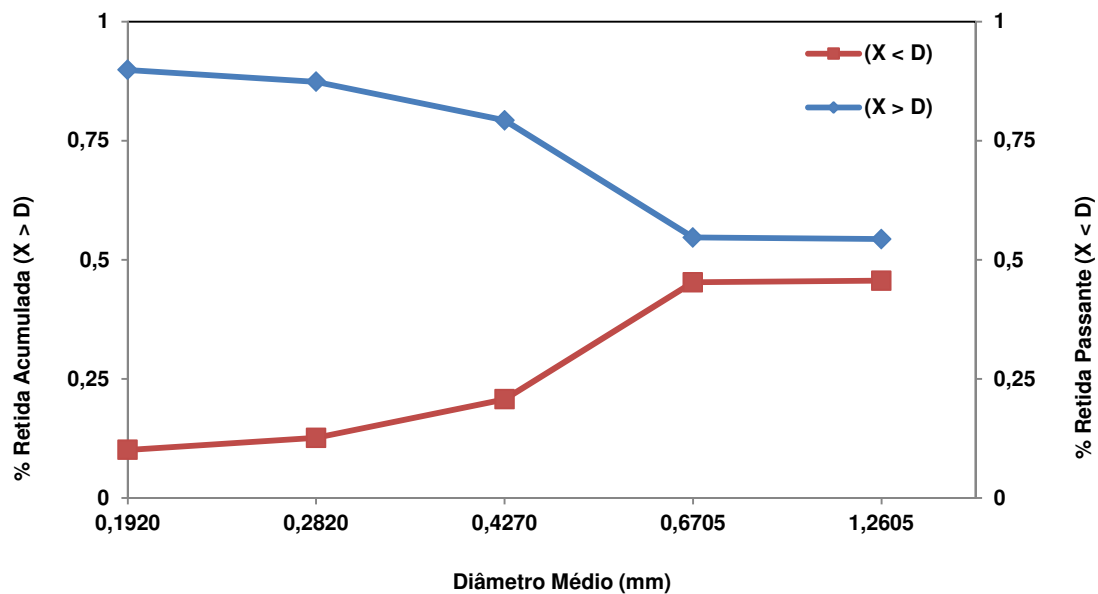


Figura 5.1 Percentagem retida x Diâmetro médio, proveniente da análise granulométrica da pripiroca.

Do gráfico da Figura 5.1, nota-se que devido ao uso de somente sete peneiras e da lógica de cálculo, são mostrados apenas cinco pontos intermediários ao menor e ao maior valor do diâmetro médio sem ocorrer o encontro das curvas. Todavia nota-se uma tendência de encontro das mesmas no valor de 50 % e tal encontro poderá ser comprovado, se for feito uma extrapolação das referidas curvas, constatando assim o bom levantamento de dados da análise granulométrica.

5.2 UMIDADE ABSOLUTA.

O valor obtido para a umidade absoluta foi de 52,37%

5.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO EXTRATO DE PRIPRIOCA

A análise cromatográfica do óleo essencial de priprioca (*C. articulatus* var. *articulatus*), realizada por cromatografia gasosa, levou à identificação dos compostos principais do óleo. Na Figura 5.2, encontra-se o cromatograma de uma das amostras de óleo obtida na etapa de extração com CO₂.

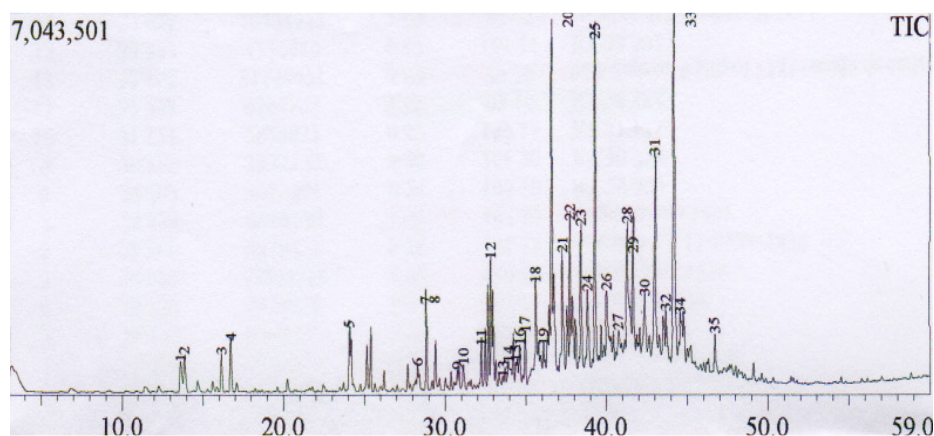


Figura 5.2 Cromatograma de íon-totais do extrato de priprioca obtida na condição de extração de 50 °C e 250 bar.

Neste trabalho todos os componentes identificados e não identificados no extrato de priprioca, obtidos nas diferentes condições experimentais, foram relacionados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultado cromatográfico dos extratos de priprioca obtidos por FSC em diferentes condições experimentais.

Substâncias	Tempo de Retenção	% Área				Hidrodestilação
		C1	C2	C3	C4	
α -pineno	6.318					10,09
tuja 2,4(10)-dieno	6.896					4,14
β -pineno	7.584					5,21
NI	8.463					1,52
para-cimeno	9.255					3,33
para-cimeneno	11.647					1,69
trans-pinocarveol	13.730					7,45
NI	14.158					0,37
Pinocarvona	14.775					3,58
terpinen-4-ol	15.392					0,57
para-cimen-8-ol	15.692					0,67
α -terpineol	15.958					0,83
Mirtenol	16.259	1,13	1,83			5,17
Verbenona	16.825	1,99	3,49	4,89	7,86	4,01
trans-carveol	17.192					0,59
α -copaeno	24.219	1,86	2,67	3,35	5,62	1,58
Cipereno	25.296	0,85	1,29	1,64		1,10
NI	25.500				3,88	
NI	25.508	2,02	2,19	3,47		
NI	25.525					1,73
Rotundeno	27.817		0,63			
eudesma-2,4,11-trieno	28.424	1,41				1,77
β -selineno	28.970	2,25	2,97	5,38	6,08	2,56
NI	29.517	2,16	2,12	3,42		
NI	29.527					2,26
α -bulneseno	29.792					0,88
trans-calameneno	30.492					0,74
NI	30.850		0,75			
NI	30.867	0,74				
NI	30.885					1,93
NI	30.967		0,76			
NI	30.975	0,92				
NI	32.350		0,61			
NI	32.358	0,61				
NI	32.365					0,91
NI	32.592					0,47
NI	32.767	0,94				
NI	32.860					1,35
óxido de cariofileno	32.955	1,32	1,05			2,89
NI	33.067		0,91			
NI	33.075	1,05				
NI	33.327	1,33	2,38	5,41	6,27	
epóxido de humuleno II	34.025					0,97
Patchulenona	34.492					0,65
NI	34.725					0,55
NI	35.042		0,86			
NI	35.050	0,91				
NI	35.325					0,77
NI	35.717		1,21			
NI	35.725	1,04				
NI	35.741					2,85
NI	36.192					1,45
NI	36.425					0,74
NI	36.517		0,48			
NI		0,57				

Tabela 5.2. Continuação.

Substâncias	Tempo de Retenção	% Área				Hidrodestilação
		C1	C2	C3	C4	
Mustacona	36.666	11,00	12,75	19,92	21,19	8,27
NI	36.825		1,51			
NI	36.833	1,36				
Ciperotundona	37.371	2,63	2,88	3,81		2,34
NI	37. 658		0,90			
NI	37.667	0,98				
NI	37.822		3,95			
NI	37.853	3,92		6,20		4,01
Ciperenal	37.817				5,87	
NI	37. 975	1,59				
Rotundona	38.058					0,99
NI	38.167	0,86				
NI	38.500		3,46	3,82		
NI	38.508	3,31				
NI	38.525					0,93
NI	38.917		2,43			
NI	38.925	2,49				
NI	38.958					0,82
α -ciperona	39.367	10,59	12,35	18,52	19,45	5,26
NI	39.733	0,80	0,71			
NI	39.742					
NI	40.133	1,78	1,70			
NI	40.142					
NI	40.275					
NI	40.492					
NI	40.825					
NI	41. 283		2,31			
NI	41.300	2,58				
NI	41.308					
NI	41.400		1,78			
NI	41.408	1,90				
NI	41.417					
NI	41.542	0,88				
NI	41.558					
NI	41.667		4,94	3,21		
NI	41.675	4,23				
NI	41.683					
NI	41.692					
NI	41.917					
NI	42.092					
NI	42.383					
NI	42.400		1,43			
NI	42.417	1,69				
NI	42.425					
Isocorimbolona	43.064	5,44	5,45	4,49	5,46	
NI	43.608	1,38				
NI	43.617					
NI	43.750	1,35				
Corimbolona	44.189	15,40	15,26	12,46	18,32	
NI	46.733	0,72				
Total		100	100	100	100	100

NI = Não identificado, C1, C2, C3, C4 = condições experimentais por FSC

Para investigar extratos que contenham compostos voláteis e semi-voláteis, o método de análise deve ser seletivo, sensível e eficiente; pois a análise para tais compostos requer a separação e identificação de um grande número de substâncias de diferentes classes de compostos. Sob este enfoque, a cromatografia gasosa CG é atualmente, o método mais apropriado de separação, pois permite a análise de muitos compostos voláteis na mesma amostra. E estando o CG acoplado a um espectrômetro de massas EM, constitui-se no mais completo sistema de separação e identificação de substâncias. (MALAMAN et al., 2011).

A composição de extratos de produtos naturais é extremamente rica em compostos de diferentes classes químicas. Esta característica é muito particular e depende do material estudado (MALAMAN et al., 2011).

Monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados, foram as classes de substâncias identificadas no extrato de *prurioca* deste trabalho. Os sesquiterpenos oxigenados encontrados nas diferentes condições experimentais apresentaram a maior percentagem de área relativa (variando de 39 a 70%) quando comparados as outras substâncias detectadas no extrato de *prurioca*, indicando a predominância de compostos mais pesados para uma faixa de substâncias de C10 a C15.

A ausência de α -pineno e β -pineno nas amostras de óleo obtidas por extração supercrítica deste trabalho, diferiu dos tipos citados na literatura, apresentando um novo perfil químico. Todavia, estas substâncias foram identificadas no óleo obtido por hidrodestilação, apresentando um valor percentual em área inferior aos valores do trabalho de Zoghbi et al. (2008) e superior aos valores apresentados por Moura et al. (2009). Mustacona, α -ciperona, corimbolona e o óxido de cariofileno, foram os constituintes que tiveram identificação neste trabalho, bem como nos trabalhos de Moura et al. (2009) e/ou Zoghbi et al. (2008). Alto teor de mustacona foi identificado nas amostras obtidas por extração supercrítica deste trabalho, bem como por hidrodestilação conduzida por Zoghbi et al. (2008). Entre as substâncias mencionadas acima, a α -ciperona e o óxido de cariofileno foram identificados em todos os trabalhos apresentados até então na literatura; e o alto teor de óxido de cariofileno, (juntamente

com α -pineno, e mustacona) foi relatado ser característico de óleo essencial de *C. articulatus* cultivados no Pará (ZOGHBI, 2006).

5.3.1 Abordagem Estatística dos Resultados Cromatográficos

Com o intuito de apresentar a confiabilidade dos resultados cromatográficos, neste trabalho fez-se utilização de parâmetros estatísticos. Analisando as observações para cada substância ao longo das diferentes condições experimentais, pode-se notar a formação de um conjunto de séries onde pode-se criar medidas que sume a variabilidade de cada série de valores e permita, por exemplo, comparar os conjuntos diferentes de valores. O critério utilizado para essa comparação foi a concentração dos dados em torno de sua média, e duas medidas foram utilizadas: o desvio padrão e o coeficiente de variação.

Utilizando-se o software Statistic 8.0® fez-se tratamento estatístico para aquelas substâncias constante na Tabela 5.2, que foram identificadas, e tiveram valor significativo (de área percentual) em pelo menos uma condição experimental. Para efeito de cálculo, considerou-se somente os extratos obtidos por meio de ESC, uma vez que diferentes condições experimentais foram realizadas com o uso de CO₂ pressurizado, e os resultados estão mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados estatísticos para os diferentes compostos identificados no extrato de priprica obtido por ESC

Substâncias	Média	Intervalo de Confiança [%]		Coef. de Variação	*Des Pad
		- 95,00	+95,00		
Mirtenol	0,74000	0,510407	3,35942	121,7567	0,900999
Verbenona	4,55750	1,416174	9,32104	54,8527	2,499912
alfa-copaeno	3,37500	0,915361	6,02477	47,8770	1,615849
Cipereo	0,94500	0,401116	2,64008	74,9283	0,708073
Rotundeno	0,15750	0,178444	1,17449	200,0000	0,315000
eudesma 2,4,11-trieno	0,35250	0,399375	2,62863	200,0000	0,705000
beta-selineno	4,17000	1,046530	6,88810	44,3020	1,847395
óxido de cariofileno	0,59250	0,392567	2,58382	116,9591	0,692983
Mustacona	16,21500	2,882612	18,97291	31,3818	5,088553
Ciperotundona	2,33000	0,925756	6,09318	70,1372	1,634197
Ciperenal	1,46750	1,662647	10,94329	200,0000	2,935000
alfa-ciperona	15,22750	2,500619	16,45869	28,9886	4,414237
Isocorimbolona	5,21000	0,271954	1,78996	9,2144	0,480069
Corimbolona	15,36000	1,355761	8,92341	15,5812	2,393268

*calculado em relação a amostra.

O intervalo de confiança é calculado sobre a média e sobre o desvio padrão, o desvio padrão indica o afastamento dos valores observados em relação à média aritmética da amostra, e o coeficiente de variação indica quanto o desvio é alto ou baixo em relação a média. Os resultados indicam um desvio padrão elevado para as diferentes condições experimentais de extração, confirmando assim que as diferentes condições de extração experimentais realizadas são seletivas a alguns compostos de interesse, ou seja, a partir dos resultados obtidos é possível extrair e fracionar o óleo em uma só operação unitária.

5.4 EXTRAÇÃO POR HIDRODESTILAÇÃO

O volume de óleo obtido após a extração foi de 1 ml. Com o auxílio de um capilar apropriado para o cálculo da densidade do óleo (0,267 g/ml) pode-se então encontrar o rendimento em massa do óleo obtido, que foi 0,27 %.

A destilação à vapor (hidrodestilação e arraste a vapor) é um método para separação e purificação de compostos orgânicos. Estes, são geralmente líquidos à temperatura ambiente, embora vários sólidos com baixo ponto de fusão podem ser

destilados em altas temperaturas, (por exemplo acima de 150 celcius); contudo, muitas substâncias orgânicas decompõem-se nestas temperaturas. Todavia, conduzindo-se a destilação em baixa pressão (1 torr), o material ebule em baixas temperaturas e a decomposição é minimizada. (MILES; SMILE, 2002).

Óleos essenciais que são isolados de compostos orgânicos voláteis presentes em plantas e animais, por meio de destilação à vapor, tem uma longa e rica história na medicina. Tipicamente misturas complexas de compostos orgânicos, óleos essenciais, têm sido usados para tratar uma variedade de doenças por centenas de anos. Em alguns casos estes óleos essenciais tem utilidade terapêutica nos modernos padrões médicos. (MILES; SMILE, 2002).

Os tubérculos e rizomas da priprioca utilizados neste trabalho foram submetidos à uma hidrodestilação com a motivação de se comparar o rendimento e o perfil cromatográfico em relação ao processo de extração supercrítico em que se utilizou o CO₂. As classes de substâncias detectadas na hidrodestilação (Tabela 5.2) foram: Monoterpenos hidrocarbonetos, monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados indicando a obtenção de óleo essencial, com os compostos variando de C10 a C15.

Atualmente o processo comercial (utilizado por algumas empresas nacionais, ex. a Natura) para obtenção do óleo essencial de priprioca é via arraste a vapor, cuja aplicação do óleo, tem se intensificado nos últimos anos para a elaboração de novos produtos, expandindo assim a cadeia comercial de novas fragrâncias e cosméticos. Embora a literatura especializada relate que ao longo dos anos, a utilização de óleos provenientes de produtos naturais tem sido intensificada para o bem estar do ser humano, não se encontrou nenhuma referência na literatura nacional mencionando qualquer aplicação do óleo essencial de priprioca para a utilização de fármacos na cadeia produtiva das empresas nacionais.

5.5 ANÁLISE BIOLÓGICA

5.5.1 Atividade Antioxidante

Conforme mencionado no capítulo 3, as amostras de óleo de priprioca obtidas por extração supercrítica foram testadas por dois métodos de análise, conforme mostram as Tabelas 5.4 e 5.5, a seguir.

Tabela 5.4. Atividade antioxidante do extrato de priprioca (obtido por FSC) encontrada pelo método de DPPH

Cond. Exp.	Amostras	Conc. [µg/mL]	Inibição [%]
C1	3	55,56	0,00
		111,11	0,00
		222,22	3,60
		444,44	6,80
		888,89	11,00
C2	4	55,56	0,00
		111,11	0,00
		222,22	0,00
		444,44	1,05
		888,89	10,45
C3	5	55,56	0,00
		111,11	0,00
		222,22	0,00
		444,44	0,90
		888,89	5,20
C4	6	55,56	0,00
		111,11	0,00
		222,22	0,00
		444,44	0,00
		888,89	0,00

Resultado: Todas as frações não apresentaram atividade antioxidante pelo método DPPH.

Vários métodos são utilizados para determinar a atividade antioxidante em extratos e substâncias isoladas. Um dos mais utilizados consiste em avaliar a atividade sequestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila – DPPH, de coloração púrpura. Por ação de um antioxidante ou uma espécie radicalar o DPPH, é reduzido formando difenil-picril-hidrazina, de coloração amarela, com consequente desaparecimento da absorção, podendo a mesma ser monitorada pelo decréscimo da

absorbância. A partir dos resultados obtidos determina-se a porcentagem de atividade antioxidante ou sequestradora de radicais livres e/ou a porcentagem de DPPH remanescente no meio reacional (BRAND-WILLIAMS et al., 1995)

Na Tabela 5.4, estão apresentados os resultados da atividade antioxidante (método DPPH (% de inibição)) dos extratos de pripioca obtidas nas diferentes condições experimentais. A atividade antioxidante apresentada (baixa atividade) é referente a maior concentração final de extrato testada que foi de 888,89 µg/mL.

Tabela 5.5 Atividade antioxidante do extrato de pripioca (obtido por FSC) encontrada pelo método β -caroteno.

Condição Experimental	Amostras	Inibição [%]
C2	4	24,04
C3	5	16,60
C4	6	7,00

Resultado: As amostras não apresentaram atividade antioxidante por este método. A amostra 3 não foi testada pois a quantidade do óleo não foi suficiente para o teste.

Um método que se destaca para a determinação da atividade antioxidante *in vitro* é o sistema de co-oxidação do β -caroteno/ácido linoléico, que avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoléico.

A co-oxidação de substratos, trata-se de um ensaio espectrofotométrico baseado na descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos da degradação oxidativa de um ácido graxo (ex: ácido linoléico). A determinação é efetuada a 470 nm, na presença e na ausência de um antioxidante.

É um método simples, sensível, mas não específico (substâncias oxidantes ou redutoras interferem no ensaio). A co-oxidação do β -caroteno é normalmente efetuada num meio emulsionado, o que origina muitas vezes falta de reprodutibilidade dos valores de absorvência medidos. Acresce ainda a dificuldade de interpretação dos resultados devida à interação do β -caroteno com o oxigênio.

Apesar dos inconvenientes referidos, o método é amplamente usado. Como não recorre a altas temperaturas, permite a determinação do poder antioxidante de

compostos termo-sensíveis e a avaliação qualitativa da eficácia antioxidante de extratos vegetais. Neste caso, procede-se à separação dos respectivos constituintes por cromatografia em camada fina ou cromatografia em camada fina de alta resolução, seguida de pulverização com uma mistura de β -caroteno/ácido linoléico, e posterior exposição à luz do dia ou à radiação UV. Após descoloração do fundo amarelo, a persistência de manchas com essa cor indica a presença de compostos com atividade antioxidante (SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A., 1999).

5.5.2 Atividade Antifúngica e Antibacteriana

Os resultados para a inibição da germinação de esporos de *Cladosporium sphaerospermum* ATCC 4464, e germinação de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 estão apresentados segundo as Tabelas 5.6 e 5.7, a seguir.

Tabela 5.6. Atividade antifúngica do extrato de priprioca (obtido por FSC) contra a germinação de esporos de *Cladosporium sphaerospermum* ATCC 4464.

Condição Experimental	Amostras	CIM
C1	3	> 1000 $\mu\text{g/mL}$
C2	4	> 1000 $\mu\text{g/mL}$
C3	5	> 1000 $\mu\text{g/mL}$
C4	6	= 1000 $\mu\text{g/mL}$

Resultado: A amostra 6 inibiu a germinação de esporos à concentração de 1000 $\mu\text{g/mL}$.

Tabela 5.7. Atividade antibacteriana do extrato de priprioca (obtido por FSC) contra a germinação de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Condição Experimental	Amostras	CIM	CBM
C1	3	*Não testado	*Não testado
C2	4	= 1000 $\mu\text{g/mL}$	= 1000 $\mu\text{g/mL}$
C3	5	= 1000 $\mu\text{g/mL}$	= 1000 $\mu\text{g/mL}$
C4	6	> 1000 $\mu\text{g/mL}$	> 1000 $\mu\text{g/mL}$

*Pouca quantidade de material para o teste.

Resultado: As amostras 4 e 5 mostraram atividade antibacteriana na concentração de 1000 $\mu\text{g/mL}$.

Como indicativo para classificar a atividade antimicrobiana e antifúngica dos extratos de *priprioca*, foi utilizado o seguinte critério: os extratos que apresentaram CIM (concentração mínima inibitória) menor que 100 µg/mL foram considerados com forte atividade antimicrobiana; os que apresentaram CIM entre 100 e 500 µg/mL foram considerados moderadamente ativos, os que apresentaram CIM entre 500 e 1000 µg/mL foram considerados com atividade fraca e quando a CIM foi maior que 1000 µg/mL o extrato foi considerado inativo (HOLETZ et al., 2002).

A atividade antibacteriana dos extratos de *priprioca* foi detectada nas amostras obtidas nas condições experimentais C2 e C3. De acordo com a Tabela 5.7, pode-se observar que tais extratos apresentaram atividade contra as bactérias Gram-positivas comprovando assim estudos já apresentados na literatura (MONGELLI et al., 1995). Mesmo que os resultados das referidas atividades tenham sido fracas, é importante observar que a atividade está relacionada a uma ou a um grupo de substâncias seletivas ao CO₂, sendo justificável investigar o fracionamento destes extratos para analisar se haverá aumento no percentual de inibição. Da Tabela 5.6, nota-se que a atividade antifúngica foi relacionada à condição experimental C4, sendo também justificável investigar o fracionamento desse extrato para sabermos se haverá aumento no potencial de atividade.

Na literatura, as atividades antifúngicas e antibacterianas, até o momento, não foram relacionadas diretamente a um composto particular ou a um grupo de substâncias presentes no óleo. Além disso, até o momento são poucos os trabalhos da literatura que fazem menção à alguma atividade relacionada aos compostos presentes no mesmo. A atividade alelopática tem sido comprovada ao limoneno, alfa-ciperona e ciperotundona (FISCHER, 1991; KOMAI et al., 1991). Atividade alelopática para inibir a germinação e o desenvolvimento das espécies *Mimosa Pudica* e *Senna Obtusifolia* foi suposta à presença de mustacona, corimbolona, isocorimbolona e alfa-ciperona presentes no extrato hexânico de *C. articulatus* (SOUZA FILHO et al., 2008). Atividade anti-plasmódica foi relacionada a dois sesquiterpenos (Mustacona e Corimbolona), por Rukunga et al., (2008), onde o potencial de atividade atribuído a mustacona foi dez vezes maior que o potencial atribuído a corimbolona. Neste trabalho, um teor significativo de mustacona e corimbolona foi detectado em todas as corridas

experimentais; todavia, como não houve análise da atividade anti-plasmódica, sugere-se para trabalhos futuros, uma investigação desta atividade nos referidos óleos e possivelmente um fracionamento dos extratos.

Simões et al. (1999) publicaram um estudo mostrando uma síntese de várias classes de compostos fenólicos com suas respectivas atividades biológicas. O trabalho correlaciona os números de carbono das estruturas dos fenóis a alguma propriedade biológica que cada classe pode vir apresentar. Como alguns extratos deste trabalho apresentaram atividade biológica, mas os mesmos não apresentaram qualquer substância fenólica, não se pode ter uma relação direta que pudesse referendar as atividades encontradas neste trabalho. Todavia, é importante ressaltar que, os terpenos e os compostos fenólicos são dois grandes grupos de metabólitos secundários. Os terpenos derivam do ácido mevalônico (no citoplasma) ou do piruvato e 3-fosfoglicerato (no cloroplasto). Os compostos fenólicos tem por precursores os ácido chiquímico e o ácido mevalônico. Portanto, seria importante investigar se os terpenos encontrados neste trabalho e os compostos fenólicos descritos por Simões et al. (1999) são derivados do ácido mevalônico (pela via do melavonato), para assim comprovar a relação estreita entre terpenos e compostos fenólicos.

5.6 POROSIDADE DAS PARTÍCULAS (ϵ_p)

Com base na seção 3.8.1 o valor obtido para a porosidade da partícula foi de 0,333 e a massa específica foi 0,907 g/cm³.

5.7 POROSIDADE DO LEITO (ϵ)

Na Tabela 5.8, encontra-se para cada experimento, os valores da porosidade do leito, calculado conforme descrito na seção 3.8.2.

Tabela 5.8. Porosidade do leito calculada para as corridas experimentais.

Corrida	Massa de sólidos (g)	Densidade aparente do Leito (g/cm ³)	Porosidade do Leito (ε)
C1	76,30	0,4190	0,4620
C2	77,40	0,4250	0,4686
C3	80,87	0,4441	0,4896
C4	82,88	0,4551	0,5018

De posse da massa específica da partícula e da densidade aparente do leito foi possível calcular a porosidade do leito conforme a equação (3.8) descrita na seção 3.8.2. Os valores calculados da porosidade do leito são necessários à etapa de simulação matemática do processo de extração do óleo de priprioca, e Nei et al. (2008) o analisou como parâmetro de processo influenciador do rendimento da extração supercrítica.

5.8 VELOCIDADE SUPERFICIAL E INTERSTICIAL DO SOLVENTE

Na Tabela 5.9, encontram-se os valores da velocidade superficial e intersticial do solvente utilizado nos experimentos.

Tabela 5.9. Velocidade Superficial e Intersticial do CO₂ no Leito Fixo.

Corrida	Velocidade Superficial (m/s)	Vazão de solvente (cm ³ /min)	Velocidade Intersticial (m/s)
C1	$7,800 \times 10^{-5}$	3,0	$1,688 \times 10^{-4}$
C2	$7,800 \times 10^{-5}$	3,0	$1,665 \times 10^{-4}$
C3	$7,800 \times 10^{-5}$	3,0	$1,593 \times 10^{-4}$
C4	$7,800 \times 10^{-5}$	3,0	$1,554 \times 10^{-4}$

A velocidade superficial é investigada comumente nos fenômenos de transferência de massa, pois influencia significativamente o coeficiente de transferência e o comportamento cinético da extração. Os valores das velocidades são dependentes da

vazão do solvente conforme descrito na equação (3.9) e os valores apresentados na Tabela acima mostraram-se satisfatórios para a etapa de simulação matemática, uma vez que utilizou-se valores de vazão de solvente que evitou altos ou muito baixos tempos de residência, e o suficiente para garantir a melhor taxa de transferência de massa num tempo de extração mais reduzido possível. Segundo Mukhopadhyay (2000), altas vazões aumentam a taxa de extração e reduz o tempo de extração, mas a transferência de massa é baixa devido ao baixo tempo de residência do solvente; por outro lado, vazões muito baixas aumentam consideravelmente o tempo de extração e aumenta os custos de fabricação unitária do produto.

5.9 CURVAS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO USANDO CO₂ PRESSURIZADO.

Os experimentos C1, C2, C3, C4, da Tabela 5.10, são referentes aos pares de temperatura (T) e pressão (P) investigados experimentalmente. Os valores do fator acêntrico para o CO₂, bem como a densidade e viscosidade para cada condição de T, P utilizada estão mostrados na referida Tabela. De acordo com o procedimento da seção 3.8.6, estimou-se a viscosidade para o CO₂, e os valores da densidade foram obtidos da literatura (Angus, Armstrong, Reuk (1976))

Tabela 5.10. Valores de temperatura e pressão utilizados nos experimentos com seus respectivos valores de densidade e viscosidade.

Experimento	Solvente	T(C)	P(bar)	ρ (g/mL)	μ (cp)	Ω
C1	CO ₂	40	250	0,880	0,082	0,22362
C2	CO ₂	50	250	0,835	0,075	
C3	CO ₂	60	250	0,788	0,069	
C4	CO ₂	60	130	0,507	0,040	

Para a seleção das condições de temperatura e pressão foi levado em consideração as limitações do equipamento de extração, como por exemplo, a resistência à altas pressões e medidas de transição de fases obtidas por meio do trabalho de Moura et al. (2009). Uma vez fixadas as condições de pressão, as temperaturas foram escolhidas de modo a permitir uma variação da densidade dos solventes e, consequentemente do poder de solvatação dos mesmos. Além disto, nas temperaturas de 40 e 50 °C e nas pressões inferiores a 100 bar são as frequentemente recomendadas e usualmente suficientes para se obter uma boa solubilidade para óleo essencial (SOVOVA et al., 2001).

Moura et al. (2009), realizaram medidas de equilíbrio de fases para o sistema binário *C. articulatus* (priprioca)/CO₂ em altas pressões, utilizando uma célula de equilíbrio de volume variável sob o método estático-sintético de equilíbrio. Dados foram obtidos na escala de composição global de 0,101 a 0,995 em fração mássica de CO₂ trabalhando-se de 40 a 60 °C em pressões de até 30 MPa. Para este sistema, os dados experimentais revelaram transições de fases líquido-líquido e líquido-vapor, e uma modelagem termodinâmica foi realizada utilizando-se a equação de Peng-Robison com a regra de mistura quadrática de van der Waals e dois parâmetros ajustáveis.

Nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, dados experimentais de equilíbrio para o sistema *C. articulatus* (priprioca)/CO₂ oriundos do trabalho de Moura et al. (2009) são mostrados. Os dados de equilíbrio para um determinado sistema norteiam o experimentalista para as regiões onde pode-se obter os melhores rendimentos da etapa de extração. Baseado no diagrama de fases, na região rica em CO₂, encontra-se pontos de solubilização do óleo. Essa região é considerada como região de uma fase, podendo-se esperar melhor rendimentos de óleo na etapa de extração devido a uma facilitada transferência de massa quando comparada a uma região de duas ou três fases em equilíbrio.

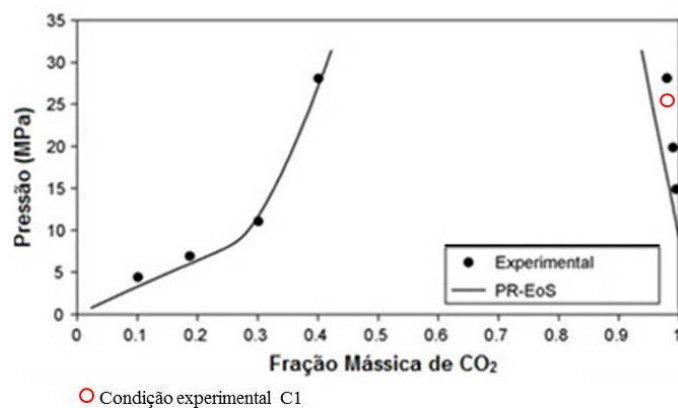


Figura 5.3. Diagrama P-x-y do sistema CO₂/Extrato de piprioca a 40 °C.

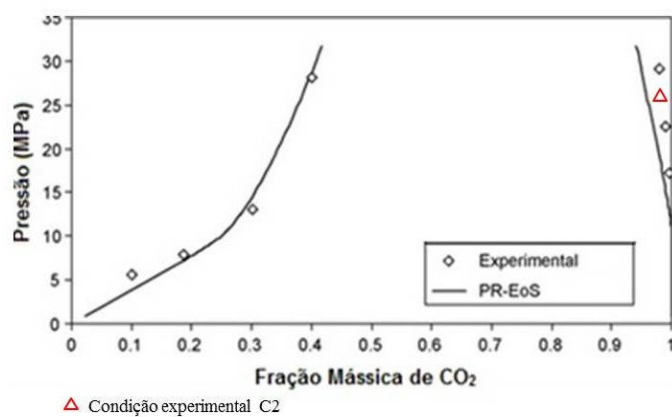


Figura 5.4. Diagrama P-x-y do sistema CO₂/Extrato de piprioca a 50 °C

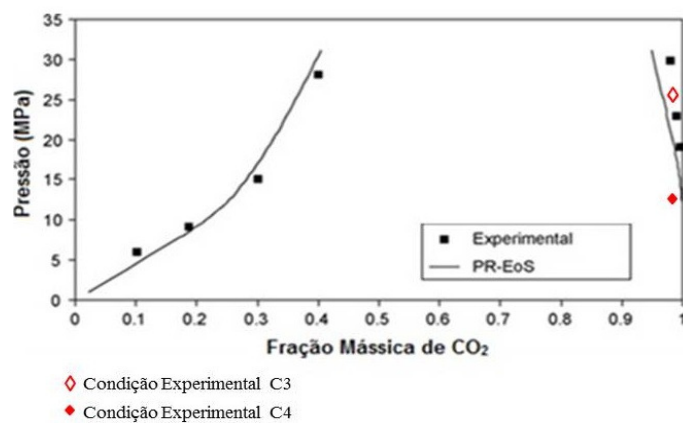


Figura 5.5. Diagrama P-x-y do sistema CO₂/Extrato de piprioca a 60 °C.

Na Figura 5.6, estão apresentadas as curvas cinéticas de extração supercrítica da piprioca. Usando o método dinâmico (onde o soluto é continuamente

removido pelo fluido) pôde-se determinar as curvas de extração que são obtidas através da relação entre a quantidade de massa de óleo extraída versus o tempo de extração, mantendo constante a vazão do solvente. A Figura 5.7, mostra os rendimentos percentuais de cada condição experimental quando utilizou-se CO₂. A Tabela 5.11, apresenta os valores das variáveis envolvidas em cada corrida experimental com seus respectivos rendimentos percentuais de óleo.

Tabela 5.11. Dados experimentais da extração do óleo de priprioca utilizando o CO₂ pressurizado.

Experimento	T(°C)	P (bar)	Solvente	sólido seco (g)	Tempo de Extração (min)	Massa total extraída (g)	Massa de solvente gasta (g)	Vazão média do solvente (mL/min)	Rendimento (%)
C1	40	250	CO2	76,3	110	2,39	290,2	3,0	3,13
C2	50	250	CO2	77,4	120	2,60	283,1	3,0	3,36
C3	60	250	CO2	80,9	140	2,77	303,4	3,0	3,42
C4	60	130	CO2	82,9	120	1,02	182,5	3,0	1,24

O rendimento obtido em cada condição experimental é definido como a relação entre a massa total de óleo extraída e a massa de sólido seco utilizada em cada condição experimental multiplicada por 100, segundo a equação abaixo.

$$\text{Rendimento} = [\text{massa total extraída (g)} / \text{massa de sólido seco (g)}] \times 100 \quad (5.1)$$

Preliminarmente aos casos experimentais levantados neste trabalho, foram realizados alguns outros experimentos de extração trabalhando-se com diâmetro de partícula conhecido para testar algumas granulometrias com relação ao rendimento. Verificada a facilidade de extração do óleo, optou-se trabalhar com o diâmetro médio de partículas, porque não se tinha até o momento nenhum estudo na literatura que comparasse rendimentos de diferentes processos de extração, incluindo a extração supercrítica.

Os efeitos da temperatura, pressão e vazão do solvente foram avaliados para o processo de extração, e com base neles, os parâmetros de transferência de massa, bem

como os números adimensionais que descrevem o processo, necessários à etapa de modelagem, foram calculados.

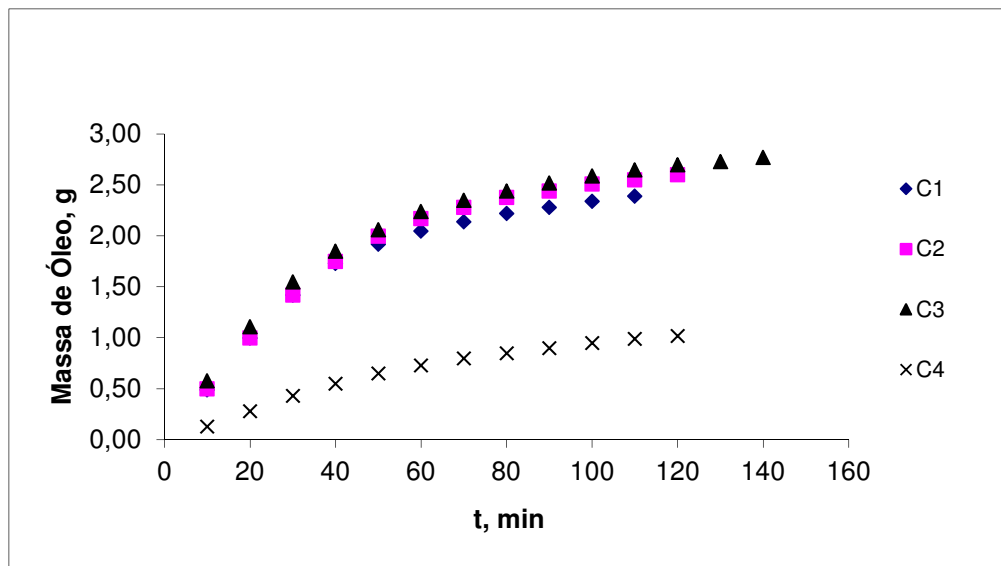


Figura 5.6. Cinéticas de extração da praprioca utilizando CO₂.

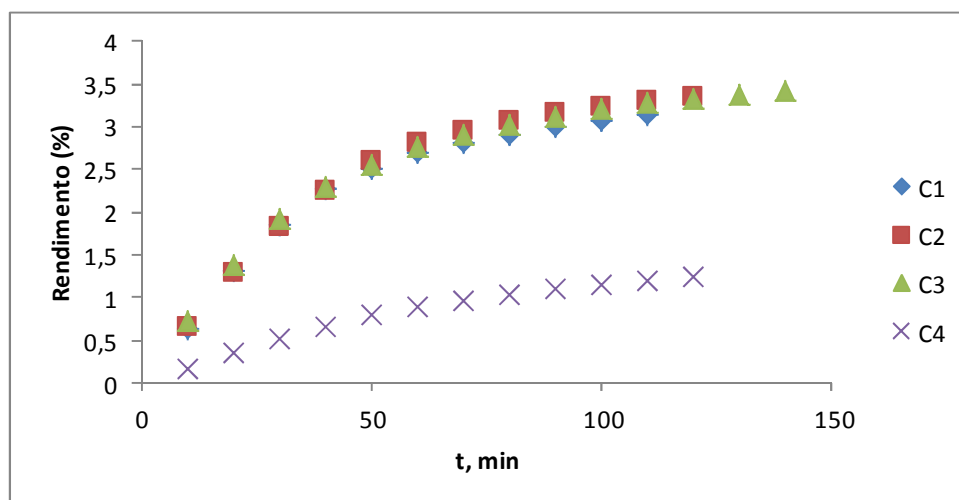


Figura 5.7. Curvas de rendimento global das condições C1, C2, C3 e C4., utilizando CO₂

O comportamento das curvas na Figura 5.7, indicou uma similaridade do comportamento de extração até 50 minutos para as condições experimentais C1, C2, e C3. Como o comportamento se mostrou similar na faixa até 50 min, para efeito de

redução de custos operacionais aconselha-se trabalhar em condições moderadas de temperatura para atingir uma faixa de rendimento em torno de 2,5% o que corresponde a aproximadamente 73% da etapa total de extração, sendo justificável o interrompimento da etapa de extração, neste tempo. Na condição experimental C4 nota-se um rendimento bem inferior em extrato quando compara-se às condições C1, C2 e C3; esse comportamento justifica-se por tratar de condição experimental que se processa na região de equilíbrio de fases (duas fases em equilíbrio) conforme mostrado no diagrama de fases das Figuras 16, 17 e 18, onde já esperava-se rendimento inferior à etapa de extração conduzida na região de uma única fase.

Os tempos de extração do óleo de priprioca não foram idênticos nas corridas experimentais, o tempo final para cada corrida, foi definido a partir da condição em que a massa de óleo extraída não apresentava uma variação significativa. Para a comparação dos rendimentos foi escolhido o tempo de estabilização, no qual se verificou a taxa de extração mais rápida. No caso do CO₂ o tempo corresponde a 110 minutos.

Na Tabela 5.12, são mostrados os valores de densidade do CO₂ e as diferentes condições de temperatura e pressão utilizadas, bem como seus respectivos rendimentos de extração.

Tabela 5.12. Condições de extração e rendimento utilizando o solvente CO₂ supercrítico para amostras de priprioca.

Experimento	Solvente	T(°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Densidade (g/mL)	Rendimento (%)
C1	CO ₂	40	250	110	0,880	3,13
C2	CO ₂	50	250	110	0,835	3,30
C3	CO ₂	60	250	110	0,788	3,28
C4	CO ₂	60	130	110	0,507	1,19

Os valores apresentados na Tabela 5.12, indicaram que com o aumento da pressão de 130 para 250 bar, a uma temperatura constante de 60 °C ocorre um aumento na densidade do gás. Contudo, um aumento da temperatura de 40 a 60 °C a uma pressão constante de 250 bar, há um decréscimo na densidade, consequentemente diminuindo a solubilidade. Quando ocorreu um aumento de pressão e diminuição da temperatura

(corridas C4 e C2 / C4 e C1) também ocorreu um aumento no rendimento. O efeito da temperatura na taxa de extração, a uma pressão constante, é devido a dois mecanismos: um aumento na temperatura do processo aumenta a solubilidade devido ao aumento da pressão de vapor do soluto e reduz a solubilidade devido à diminuição da densidade do solvente. Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido supercrítico são antagônicos, a influência da temperatura é considerada complexa (JAHN, 2004). Portanto na extração do extrato de priprioca com CO₂, a condição que teve melhor rendimento de massa foi no experimento C2 com a maior pressão, temperatura moderada, e segunda maior densidade de solvente, tendo rendimento de 3,30%.

Tabela 5.13. Rendimento em óleo essencial de priprioca em função do diâmetro das partículas de rizomas, obtido do trabalho de Faria Junior, 2008

Corrida (nº)	m (g)	dp (mm)	V ₀ (mL)	Rd (%)
1	618	14,31	0,7	0,113
2	600	7,14	2,0	0,600
3	600	3,55	4,5	0,750
4	655	1,78	5,0	0,764
5	600	0,89	3,7	0,608
6	608	0,295	3,0	0,490

Em que, m é a massa de amostra, dp é o diâmetro da partícula, Vo é o volume de óleo essencial obtido e Rd é o rendimento percentual.

Faria Junior (2008) realizou um trabalho de extração para obtenção de óleo de priprioca (*C. articulatus*,) a partir dos rizomas da planta, (com partículas de diâmetro médio na faixa de 295 µm a 14,31 mm), utilizando um protótipo de extrator de óleo essencial de plantas aromáticas, em escala de bancada, construído em aço inoxidável, com capacidade para processar até 3 kg de matéria prima por batelada. A extração ocorreu por meio de arraste a vapor d'água saturado, proveniente de um gerador de vapor, com aquecimento efetuado por meio de resistências elétricas. Os rendimentos obtidos nas seis corridas experimentais variaram de 0,113 a 0,764% conforme mostrado na Tabela 5.13. Corumba (2009) trabalhou com uma matriz de experimentos para avaliação estatística dos resultados do rendimento de óleo essencial de priprioca por meio da técnica de superfície de resposta. Os dados experimentais foram obtidos

utilizando o aparato experimental usado no trabalho de Faria Junior (2008) trabalhando com diâmetros de partícula variando de 0,61 a 2,58 mm e obteve rendimentos na faixa de 0,448 a 0,8%. Observando o rendimento da hidrodestilação realizada neste trabalho nota-se que o mesmo está na faixa de valores encontrados por Faria Junior (2008) e inferior ao menor rendimento encontrado por Corumba (2009). Comparando-se, o rendimento percentual obtido na melhor condição de extração deste trabalho com o maior valor percentual em óleo dos trabalhos citados anteriormente nota-se um ganho percentual em extrato superior a 100%, mostrando a melhor eficácia da tecnologia supercrítica para a extração do referido óleo.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA – PROBLEMA DIRETO.

6.1 VERIFICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Para a verificação do modelo proposto, fez-se uma confirmação da reprodutibilidade do software desenvolvido e aplicado no modelo de Batista (2004) apud Moreira (1998). A fim de ilustrar o comportamento da taxa de convergência da série solução da concentração da fase fluida e da fase sólida. São ilustrados nas Tabelas a seguir os resultados da convergência. Esta convergência foi investigada para diferentes ordens de truncamento na solução do sistema diferencial ordinário resultante, onde foi verificada uma excelente taxa de convergência para todas as posições estudadas.

Tabela 6.1. Convergência da concentração de óleo na fase fluida (θ) para $\tau = 0.2$

	Este Trabalho	Este Trabalho	Batista
Z	NT=10	NT=20	NT=20
1/3	0,0535	0,0538	0,0538
2/3	0,0540	0,0538	0,0538
1	0,0537	0,0538	0,0538

Na Tabela 6.1, verifica-se que são requeridos poucos termos para a convergência na fase fluida para as posições $Z = 1/3$, $Z = 2/3$, $Z = 1$, observa-se para estes instantes que θ converge com NT entre 10 e 20 termos na série. Verifica-se, também, que as convergências para os três pontos são praticamente simultâneas. Estão, também, representados os valores obtidos por Batista (2004), que a exemplo deste trabalho, também utilizou a subrotina IVPAG na solução do sistema.

Comparando os valores obtidos, observa-se que não há diferença relativa entre os dados gerados.

Na Tabela 6.2, observa-se que para $Z = 1/3$, θ converge entre 10 e 20 termos, sendo que nessa posição não existe diferença entre as concentrações na fase fluida. Entretanto, para $Z = 2/3$, θ converge entre 20 e 30 termos, e para $Z = 1$ existe uma convergência com um número de termos menor que 10. Comparando-se os valores deste trabalho com os obtidos por Batista (2004), verifica-se que não há diferença relativa para a posição $Z = 1/3$, $Z = 2/3$ e $Z = 1$

Tabela 6.2. Convergência da concentração de óleo na fase fluida (θ) para $\tau = 1.0$

	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Batista
Z	NT=10	NT=20	NT=30	NT=80	NT=120	NT=140	NT=140
1/3	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
2/3	0,0385	0,0388	0,0389	0,0389	0,0389	0,0389	0,0389
1	0,0538	0,0538	0,0538	0,0538	0,0538	0,0538	0,0538

Na Tabela 6.3, observa-se uma taxa de convergência rápida para as três posições. Neste instante a fase porosa já está praticamente esgotada de modo que a concentração da fase miscela é muito pequena. Comparando-se os valores deste trabalho com os valores obtidos por Batista (2004), onde ambos usaram a subrotina IVPAG, com velocidade constante, observa-se que não há diferença relativa para as três posições $Z = 1/3$, $Z = 2/3$ e $Z = 1$.

Tabela 6.3. – Convergência da concentração de óleo na fase fluida (θ) para $\tau = 2.0$

	θ	θ	θ	θ	θ	θ	Batista
Z	NT=10	NT=20	NT=40	NT=60	NT=80	NT=100	NT=100
1/3	0,0010	0,0006	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2/3	0,0005	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0066	0,0063	0,0062	0,0062	0,0062	0,0063	0,0062

Na Tabela 6.4, pode-se observar que a convergência é mais lenta onde se observa que para o caso $V = \text{cte}$ θ_p começa a convergir em torno de 260 termos para $Z = 1/3$. Nota-se que para a posição $Z = 2/3$ θ_p começa a convergir em 210 termos. Verifica-se, ainda, que para $Z = 1$ a convergência se dá em torno de 180 termos. Pode-se observar que para $Z = 1/3$ não há uma diferença relativa, bem como para as posições $Z = 2/3$ e $Z = 1$.

Na Tabela 6.5, pode-se observar que a convergência também é lenta onde nota-se que para o caso $V = \text{cte}$, θ_p começa a convergir em torno de 250 termos para $Z = 1/3$, para a posição $Z = 2/3$ θ_p começa a convergir com 210 termos e para $Z = 1$ a convergência se dá em 160 termos, não havendo diferença relativa entre os valores deste trabalho e Batista (2004).

Na Tabela 6.6, para as posições $Z = 1/3$ e $Z = 2/3$, θ_p começa a convergir em 220 termos, enquanto que para a posição $Z = 1$ a convergência se dá entre 150 e 160 termos, não havendo diferença relativa entre os valores deste trabalho e Batista (2004) para as três posições consideradas.

Tabela 6.4. Convergência da concentração de óleo na fase sólida (θ_p) para $\tau = 0.2$

	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este trabalho	Batista
Z	NT=10	NT=50	NT=100	NT=180	NT=210	NT=250	NT=260	NT=260
1/3	0,0491	0,0527	0,0539	0,0539	0,0539	0,0538	0,0537	0,0537
2/3	0,0514	0,0536	0,0536	0,0539	0,0539	0,0538	0,0538	0,0538
1	0,0580	0,0545	0,0541	0,0539	0,0539	0,0539	0,0539	0,0539

Tabela 6.5. Convergência da concentração de óleo na fase sólida (θ_p) para $\tau = 1.0$

	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Batista
Z	NT=10	NT=50	NT=160	NT=170	NT=210	NT=250	NT=250
1/3	0,0031	0,0002	0,0010	0,0007	0,0011	0,0010	0,0010
2/3	0,0389	0,0416	0,0417	0,0418	0,0419	0,0418	0,0418
1	0,0581	0,0546	0,0539	0,0539	0,0539	0,0539	0,0539

Tabela 6.6. Convergência da concentração de óleo na fase sólida (θ_p) para $\tau = 2.0$

	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Batista
Z	NT=10	NT=50	NT=150	NT=160	NT=210	NT=220	NT=220
1/3	0,0051	0,0012	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
2/3	0,0031	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
1	0,0122	0,0084	0,0078	0,0077	0,0077	0,0077	0,0077

Na Figura 6.1, são apresentados os resultados para θ (concentração de óleo na fase fluida) em função de τ , para $Z = 1/3$, $Z = 2/3$ e $Z = 1$, considerando os resultados apresentados por Batista (2004) e os valores reproduzidos neste trabalho. Nota-se uma excelente concordância entre os resultados, não havendo diferença significativa entre os valores deste trabalho e aqueles apresentados por Batista (2004).

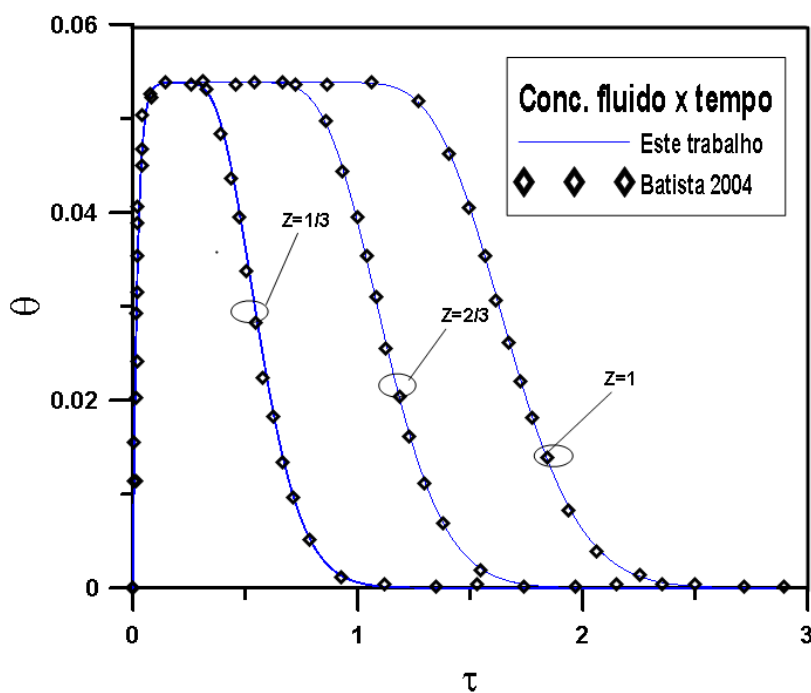


Figura 6.1. Comparação da concentração de óleo na fase fluida (θ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Batista (2004), utilizando 140 termos.

Na Figura 6.2, está apresentado uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho e dados de Batista (2004) para θ_p (concentração de óleo na fase sólida) em função de τ para $Z = 1/3$, $Z = 2/3$ e $Z = 1$, considerando $V = \text{cte}$. Nota-se que os resultados são graficamente iguais em todas as posições consideradas, não havendo diferença significativa entre os valores deste trabalho e aqueles apresentados por Batista (2004).

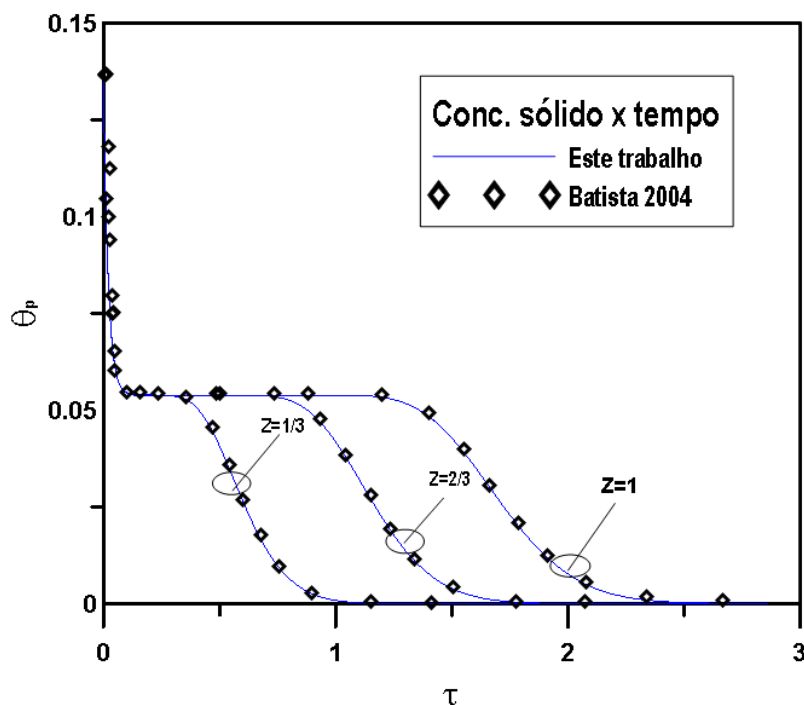


Figura 6.2. Comparação da concentração de óleo na fase sólida (θ_p) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Batista (2004), utilizando 260 termos.

6.2 RESULTADOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.

Para as simulações efetuadas, os valores da concentração mássica inicial no volume do poro (C_{po}), do coeficiente de dispersão axial (D_{ax}), do coeficiente binário de difusão (D_{ab}) e do coeficiente de transferência de massa (K_f), foram otimizados segundo o procedimento de tentativa e erro observando-se sempre o comportamento das curvas

de extração para a melhor aproximação aos dados experimentais. Os valores iniciais dos parâmetros de transporte utilizados como “initial guess” foram obtidos das correlações mencionadas no capítulo 4 e tais valores encontram-se no apêndice deste trabalho.

Após a análise de convergência para os dados de saída do programa, com a utilização de 200 termos na solução do sistema de EDO's para os casos C1, C2, e C3 e de 450 termos para o caso C4, simulou-se o processo de extração supercrítica para todos os casos experimentais considerados. Os valores otimizados utilizados na simulação do processo encontram-se nas Tabelas 6.7 a 6.10. Sendo que os valores de E_d foram obtidos tomando-se os primeiros 30 minutos de extração para a realização de um ajuste linear no software Grafer 8.0, onde os pontos experimentais apresentavam comportamento linear.

Tabela 6.7. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C1

$L = 0,28560 \text{ (m)}$	$d_p = 0,72 \times 10^{-3} \text{ (m)}$	$a_p = 6/ d_p \text{ (1/m)}$	
$d_L = 0,285 \times 10^{-1} \text{ (m)}$	$Q_{fsc} = 0,50 \times 10^{-7} \text{ (m}^3/\text{s)}$	$E_d = 0,1760 \times 10^{-1}$	
$C_o = 0$	$C_{po} = 0,560 \times 10^{-1} \text{ (Kg óleo/Kg CO}_2\text{)}$	$\varepsilon_b = 0,4620$	$\varepsilon_p = 0,333$
$A_{st} = 8333,33 \text{ m}^2$	$\rho_{fsc} = 880 \text{ Kg/m}^3$	$\mu_{fsc} = 0,082 \text{ cpoise}$	
$D_{ab} = 0,7792 \times 10^{-3} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_{ax} = 0,360 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$K_f = 0,762 \times 10^{-2} \text{ (m/s)}$	
$m \text{ (sólido seco)} = 0,763 \times 10^{-4} \text{ Kg}$	$t \text{ (tempo extração)} = 110 \text{ min}$		

Tabela 6.8. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C2

$L = 0,28560 \text{ (m)}$	$d_p = 0,72 \times 10^{-3} \text{ (m)}$	$a_p = 6/ d_p \text{ (1/m)}$	
$d_L = 0,285 \times 10^{-1} \text{ (m)}$	$Q_{fsc} = 0,50 \times 10^{-7} \text{ (m}^3/\text{s)}$	$E_d = 0,1840 \times 10^{-1}$	
$C_o = 0$	$C_{po} = 0,620 \times 10^{-1} \text{ (Kg óleo/Kg CO}_2\text{)}$	$\varepsilon_b = 0,4686$	$\varepsilon_p = 0,333$
$A_{st} = 8333,33 \text{ m}^2$	$\rho_{fsc} = 835 \text{ Kg/m}^3$	$\mu_{fsc} = 0,075 \text{ cpoise}$	
$D_{ab} = 0,4994 \times 10^{-3} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_{ax} = 0,234 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$K_f = 0,595 \times 10^{-2} \text{ (m/s)}$	
$m \text{ (sólido seco)} = 0,774 \times 10^{-4} \text{ Kg}$	$t \text{ (tempo extração)} = 120 \text{ min}$		

Tabela 6.9. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C3

$L = 0,28560 \text{ (m)}$	$d_p = 0,72 \times 10^{-3} \text{ (m)}$	$a_p = 6/ d_p \text{ (1/m)}$
$d_L = 0,285 \times 10^{-1} \text{ (m)}$	$Q_{fsc} = 0,50 \times 10^{-7} \text{ (m}^3/\text{s)}$	$E_d = 0,2050 \times 10^{-1}$
$C_o = 0$	$C_{po} = 0,640 \times 10^{-1} \text{ (Kg óleo/Kg CO}_2\text{)}$	$\varepsilon_b = 0,4896$ $\varepsilon_p = 0,333$
$A_{st} = 8333,33 \text{ m}^2$	$\rho_{fsc} = 788 \text{ Kg/m}^3$	$\mu_{fsc} = 0,069 \text{ cpoise}$
$D_{ab} = 0,2390 \times 10^{-3} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_{ax} = 0,117 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$K_f = 0,391 \times 10^{-2} \text{ (m/s)}$
$m \text{ (sólido seco)} = 0,809 \times 10^{-4} \text{ Kg}$	$t \text{ (tempo extração)} = 140 \text{ min}$	

Tabela 6.10. Parâmetros utilizados na simulação para o caso C4

$L = 0,28560 \text{ (m)}$	$d_p = 0,72 \times 10^{-3} \text{ (m)}$	$a_p = 6/ d_p \text{ (1/m)}$
$d_L = 0,285 \times 10^{-1} \text{ (m)}$	$Q_{fsc} = 0,50 \times 10^{-7} \text{ (m}^3/\text{s)}$	$E_d = 0,1000 \times 10^{-1}$
$C_o = 0$	$C_{po} = 0,328 \times 10^{-1} \text{ (Kg óleo/Kg CO}_2\text{)}$	$\varepsilon_b = 0,5018$ $\varepsilon_p = 0,333$
$A_{st} = 8333,33 \text{ m}^2$	$\rho_{fsc} = 507 \text{ Kg/m}^3$	$\mu_{fsc} = 0,040 \text{ cpoise}$
$D_{ab} = 0,1943 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_{ax} = 0,975 \times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$K_f = 0,937 \times 10^{-3} \text{ (m/s)}$
$m \text{ (sólido seco)} = 0,829 \times 10^{-4} \text{ Kg}$	$t \text{ (tempo extração)} = 120 \text{ min}$	

Nas Figuras 6.3 a 6.6, são mostrados os resultados obtidos pela simulação computacional para a evolução da massa acumulada de óleo extraído em função do tempo de extração para as corridas experimentais C1 a C4.

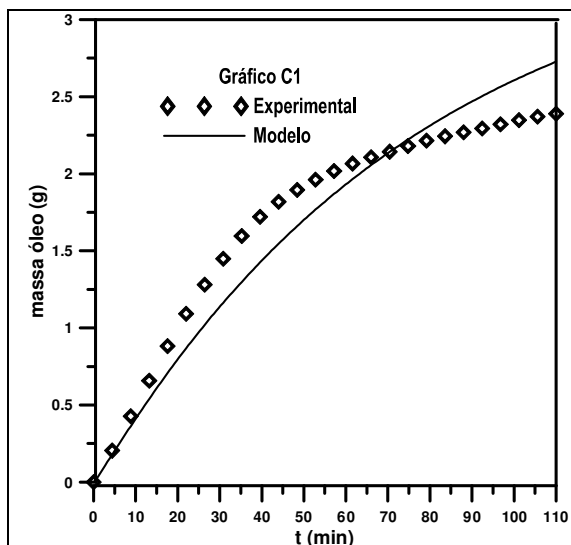


Figura 6.3. Cinética de extração para o caso C1.

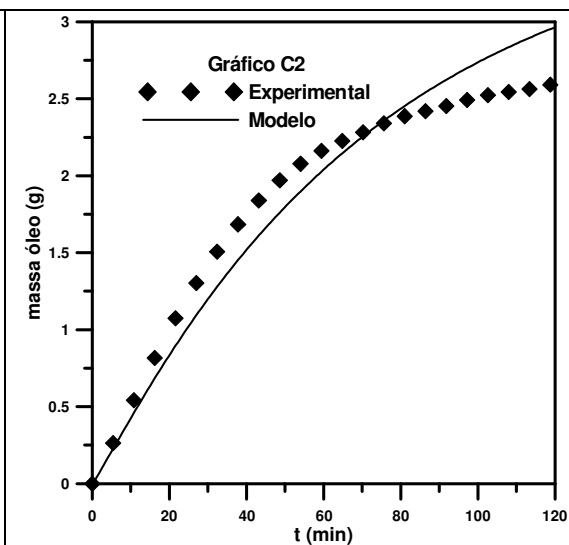


Figura 6.4. Cinética de extração para o caso C2.

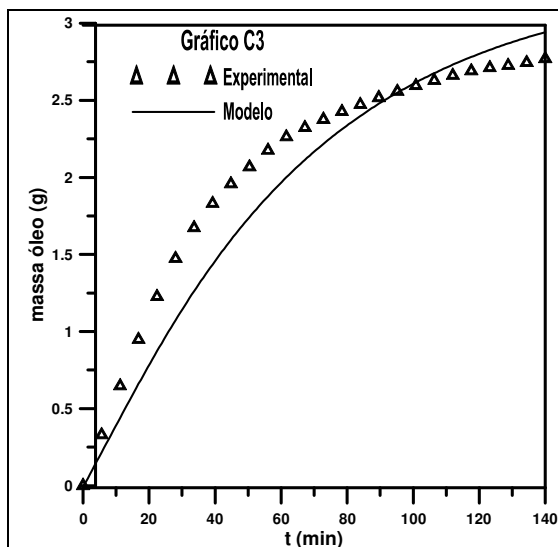


Figura 6.5. Cinética de extração para o caso C3.

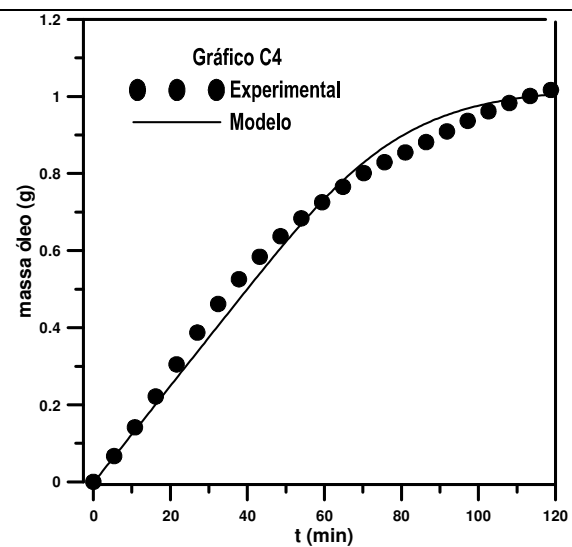


Figura 6.6. Cinética de extração para o caso C4.

Onde a massa extraída e acumulada, obtida pelo software, foi calculada segundo a equação (6.1) a seguir.

$$E = Q \int_0^t y \Big|_{h=H} dt \quad (6.1)$$

Em que:

E = massa acumulada (g)

Q = vazão do solvente (g/s)

Ao observar o comportamento das curvas que foram simuladas, nota-se que o modelo matemático simula com melhor aproximação os dados experimentais da condição C4. Vale salientar que o caso experimental C4 corresponde ao processo de

extração nas condições de equilíbrio enquanto as demais estão fora das condições de equilíbrio.

Um modelo será capaz de generalizar ou simular os resultados experimentais da ESC com maior precisão, quando sua equação ou sistema de equações puderem descrever mais precisamente o fenômeno de transferência de massa no processo de extração, contendo nas referidas equações de ambas as fases, o maior número de parâmetros de transferência ajustáveis.

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

Já tem sido relatado na literatura que o comportamento da extração de produtos naturais é imensamente complicado, uma vez que tais produtos não têm características químicas e físicas uniformes no interior de suas partículas sólidas, que são de natureza puramente celular. Além disso, a destruição parcial da estrutura celular ocorre no processo de corte e moagem (ou outro método de pré-tratamento) do material. Então, não se pode considerar qualquer modelo matemático rigoroso o suficiente para representar precisamente a transferência de massa em torno ou no interior do material sólido (MUKHOPADHYAY, 2000). Contudo, percebe-se que o modelo matemático investigado fica limitado para descrever o processo de extração supercrítica na região fora do equilíbrio de fases, onde ocorre maior rendimento em massa e consequentemente maior transferência de massa.

Considerando as condições C1 a C3 observamos que aproximadamente até os trinta primeiros minutos de extração, a diferença entre a massa obtida experimentalmente e a massa obtida pelo modelo matemático é mais significativa; varia de 12 a 38% em C1; de 14 a 40% em C2; e de 26 a 56% em C3. De trinta até

aproximadamente 60 minutos de extração, os valores de massa obtidos pelo modelo foram inferiores em 5 a 19 % para C1; em 5 a 15 % para C2; e em 12 a 25 % para C3.

Na condição C4, nota-se que até um período de 30 minutos os dados simulados são um pouco inferiores em 1 a 31%, bastantes aproximados aos dados experimentais (com exceção do primeiro ponto que apresentou 31% de diferença), e para o restante da curva, os dados tiveram boa aproximação, com uma menor diferença na região de 40 a 58 minutos e na região de 114 a 120 minutos. Nota-se ainda, que o modelo proposto não conseguiu reproduzir as mais acentuadas inclinações iniciais das curvas de extração das condições C1, C2 e C3, mesmo aplicando-se o método de tentativa e erro nos parâmetro investigados, tornando então mais que necessária o ajuste de parâmetros para se investigar se há algum parâmetro responsável por produzir maior ou menor inclinação dessas curvas.

O modelo matemático aqui investigado apresenta um número de parâmetros de transferência satisfatório para tentar reproduzir o processo de transferência de massa da extração supercrítica, a exemplo do que mostra vários modelos matemáticos encontrados na literatura. Contudo a abordagem física do processo de extração tomada no interior da partícula bem como na fase fluida, aparece de forma simplificada quando comparada a abordagem da transferência de massa de modelos mais robustos Nei et al., (2008) e Sovová (2005).

O modelo de Nei et al., (2008) considera o balanço de massa na fase sólida ao longo de todo o raio da partícula, enquanto que o modelo de Sovová (2005) simula o processo de extração em dois períodos distintos da extração: o primeiro período governado pelo equilíbrio de fases e o segundo período governado pela difusão interna nas partículas.

Existem, predominantemente, dois tipos de cinética de transferência de massa relatado para extração de substrato sólido que ocorre em produto natural usando CO₂ supercrítico. Particularmente, para um material natural com alto conteúdo inicial de extraíveis, tal como óleo de sementes, a taxa de extração (em um leito fixo de sólidos) no período inicial permanece constante em uma condição de processo constante após o período do tempo de residência do fluxo solvente. Contudo, após certo tempo de

extração o carregamento de extrato na corrente solvente SC declina, indicando uma queda da taxa de extração. Por outro lado, para material natural contendo relativamente muito menos quantidade de extraíveis (tal como grãos de café), o carregamento de extrato no solvente SC começa declinar do começo do processo de extração (MUKHOPADHYAY, 2000).

A seguir são mostrados os gráficos (Figuras 6.7 a 6.10) obtidos da simulação para o comportamento da concentração adimensional (na fase fluida e sólida) em função do tempo de extração. No caso da fase fluida, para os casos experimentais C1, C2, C3 e C4, o valor da concentração adimensional cresce com o tempo e fica com um máximo compreendido entre 0,25 e 0,30, permanece constante num pequeno intervalo de tempo. Depois decrescem com o tempo, tendo comportamento físico concordante com trabalhos publicados na literatura. Nota-se que para os três primeiros casos, as curvas simuladas (em $Z = 1/3$, $2/3$ e 1) estão muito próximas uma das outras, devido a um afastamento significativo dos valores levantados experimentalmente. Contrariamente, para o caso C4, as curvas nas três posições do extrator estão mais afastadas uma das outras, o patamar de valores constantes de concentração é bem mais significativo e a tendência de concentração diminuir a zero nas três posições de z é bem mais acentuada.

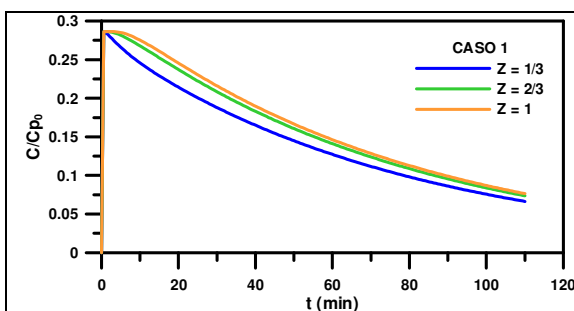


Figura 6.7. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C1.

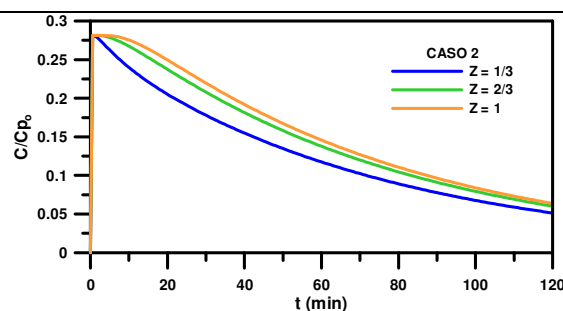


Figura 6.8. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C2.

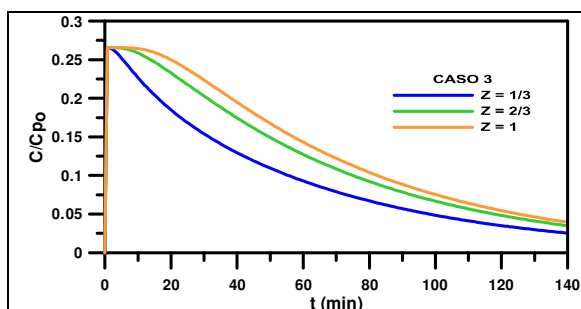


Figura 6.9. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C3.

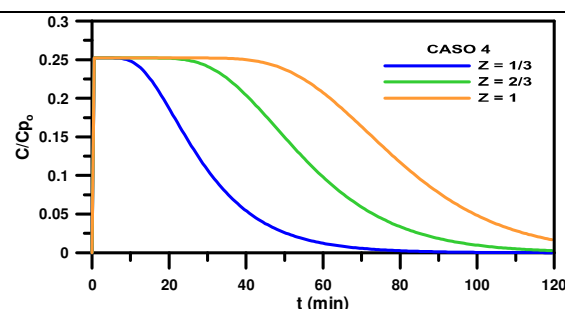


Figura 6.10. Perfil de concentração adimensional da fase fluida com o tempo para o caso C4.

Para a fase sólida (Figuras 6.11 a 6.14), os casos C1, C2, C3 tem comportamento semelhante. Existe um decréscimo considerado nos primeiros instantes da extração nas três posições do extrator, após existe um pequeno patamar constante de valores com o tempo e novamente um decréscimo com o tempo. De modo geral o comportamento está concordando com trabalhos publicados na literatura.

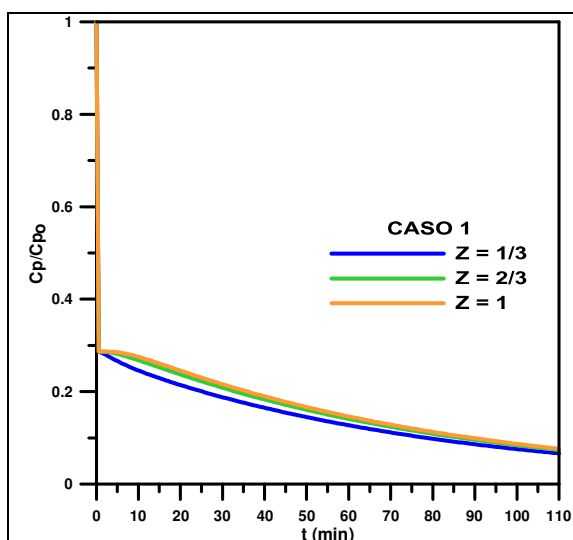


Figura 6.11. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C1.

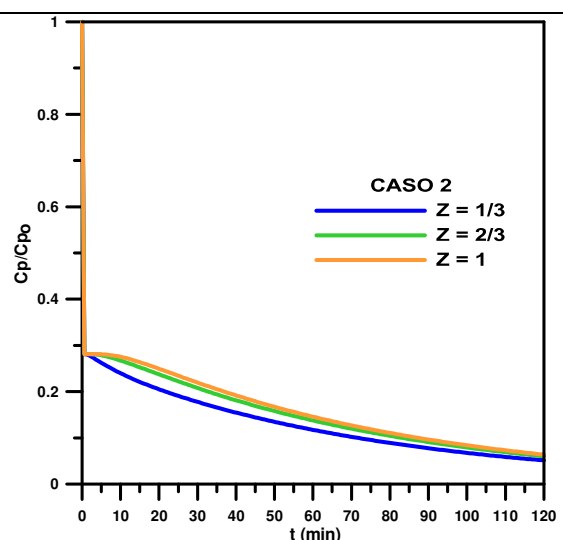


Figura 6.12. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C2.

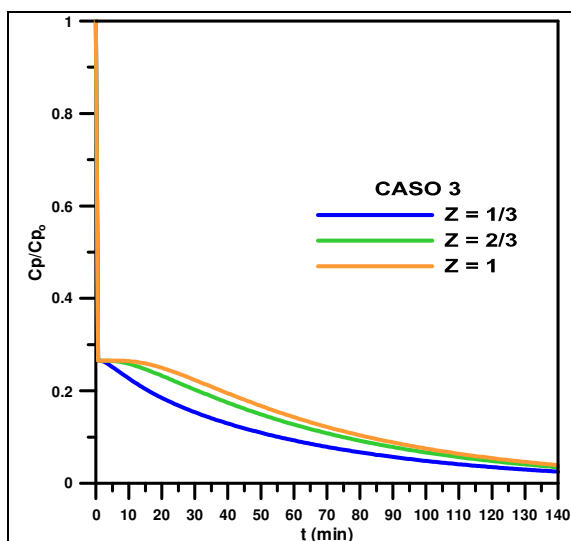


Figura 6.13. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C3.

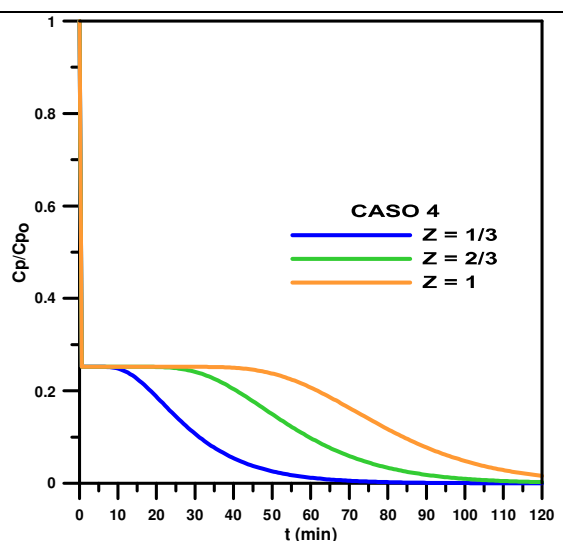


Figura 6.14. Perfil de concentração adimensional da fase sólida com o tempo para o caso C4.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROBLEMA INVERSO.

No estudo anterior foram realizados uma análise de sensibilidade em tentativa e erro sobre quatro parâmetros do modelo (concentração mássica inicial no volume do poro C_{p0} , coeficiente de dispersão axial D_{ax} , coeficiente binário de difusão D_{ab} e constante de equilíbrio entre as fases fluida e sólida E_d), para investigar a ação destes sobre a variável de resposta (curva de extração). Desta análise preliminar observou-se que o parâmetro D_{ab} não apresentou nenhuma contribuição na simulação do perfil de extração calculado pelo modelo matemático. Contudo, é necessário uma investigação mais detalhada do problema inverso de estimativa de parâmetros. Inicialmente iremos realizar uma análise dos coeficientes de sensibilidade (J_{kj}) com relação a cada parâmetro acima mencionado.

Os coeficientes de sensibilidade são definidos como a primeira derivada da variável medida (Extração – E , Concentração – C) com relação ao parâmetro desconhecido, ou seja são as medidas da sensibilidade da variável de resposta (E ou C) com respeito a pequenas variações no parâmetro P_j . Um valor pequeno de J_{kj} indica que

grandes variações em P_j provocam pequenas mudanças em E ou C . Quando J_{kj} são pequenos ou linearmente dependentes o problema é bastante sensível a erros de medida. Os coeficientes de sensibilidade devem ser linearmente independentes e possuírem os maiores valores possíveis para que a estimativa simultânea de todos os parâmetros seja possível.

A derivada primeira da definição do coeficiente de sensibilidade foi obtida por diferenças finitas, dado por:

$$JE_{kj} = \frac{\partial E_k}{\partial P_j} \cong \frac{E(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_N) - E(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_N)}{\Delta P_j} \quad (6.2)$$

$$JC_{kj} = \frac{\partial C_k}{\partial P_j} \cong \frac{C(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_N) - C(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_N)}{\Delta P_j} \quad (6.3)$$

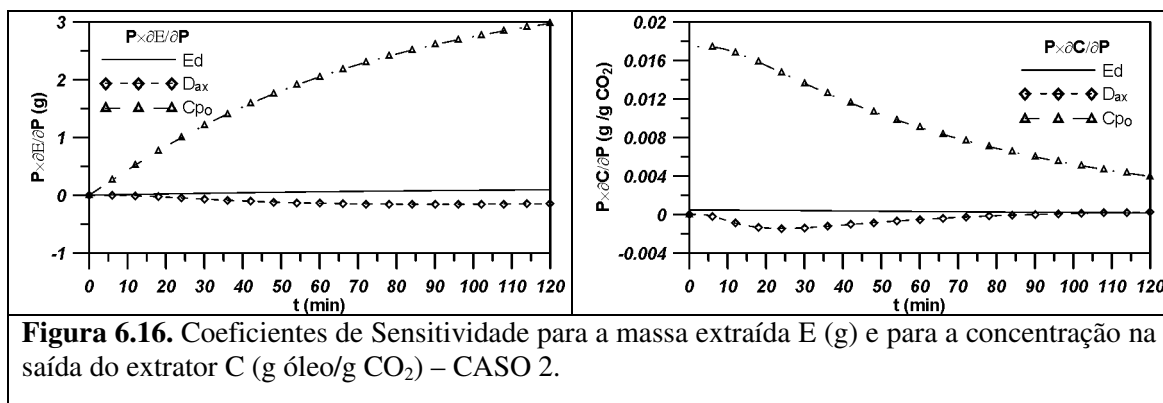
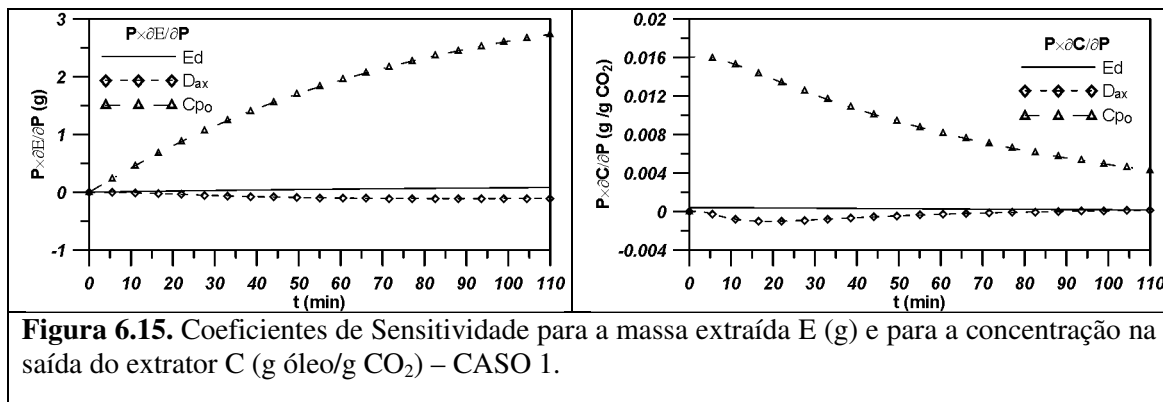
Em que, $\Delta P_j = 10^{-4} P_j$.

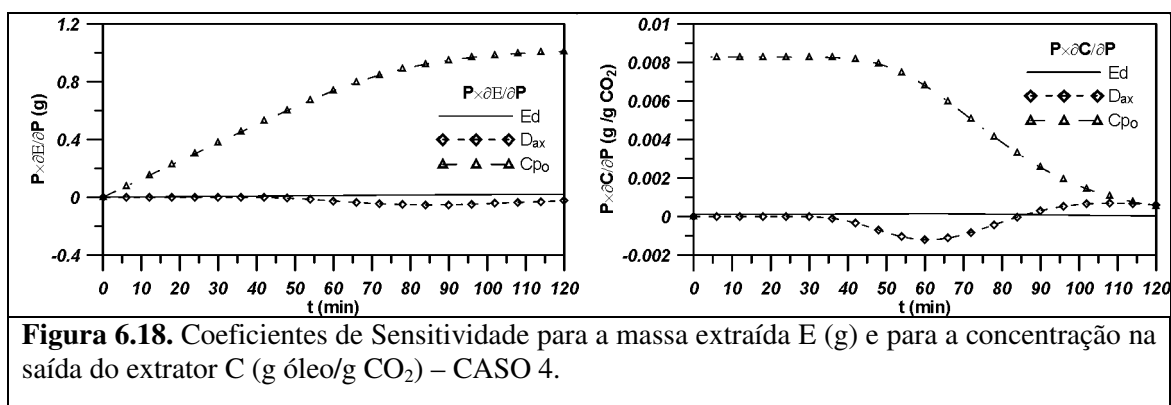
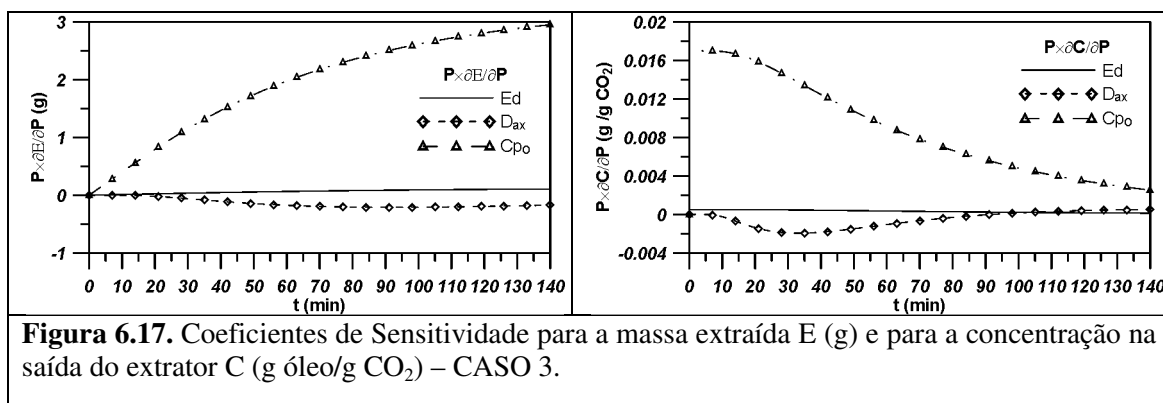
Para problemas envolvendo parâmetros com diferentes ordens de grandeza a análise dos coeficientes de sensibilidade é mais conveniente de ser realizado em termos do coeficiente relativo de sensibilidade, definido a seguir:

$$JE_{kj} = P_j \frac{\partial E_k}{\partial P_j} \quad (6.4)$$

Nas Figuras 6.15 a 6.18, são apresentados os coeficientes de sensibilidade relativo com respeito aos parâmetros do modelo (C_{po} , D_{ax} , E_d) para a curva de extração (E em gramas) e concentração na fase fluida C (em g óleo/g CO_2) na saída do extrator. Destas figuras pode-se observar: 1 – Os coeficientes para E_d são constantes e muito

próximos de zero; 2 – Os coeficientes para D_{ax} não são constantes mas são muito pequenos e 3 – Os coeficientes para C_{po} apresentam comportamento crescente e com valores significativos. Estas observações nos indicam que apenas um dentre os parâmetros desconhecidos pode ser estimado através da solução do problema inverso de estimativa. Portanto, somente o parâmetro C_{po} será estimado, os demais serão adotados da análise preliminar apresentados nas Tabelas 6.7 a 6.10. Vale ressaltar que E_d foi obtido a partir da derivada da curva de extração em relação ao tempo em $t \cong 0$.





Na Tabela 6.11, são apresentados os resultados do parâmetro estimado, assim como o desvio padrão e o intervalo de confiança de 99% da estimativa. Vários chutes iniciais foram testados (tomando-se como valor de referência os dados das Tabelas 6.7 a 6.10) e a solução do problema inverso converge para praticamente um mesmo valor em cada caso experimental. Nesta Tabela, adotou-se um tempo de simulação de 40 minutos a fim de se tentar estimar o parâmetro na região linear da curva de extração.

Tabela 6.11. Estimativa de C_{p0} com medidas experimentais de E (1).

C_{p0} (g / g CO_2)				
Tempo de medidas simuladas = 40 min				
Valor de Referência	Chute inicial	Valor Estimado	Desv. Pad. da Solução	Intervalo de Confiança (99%)
CASO 01				
0.0560	0.0280	0.06877	2.3305×10^{-3}	$0.06227 < C_{p0} < 0.07428$
0.0560	0.0560	0.06829	2.3305×10^{-3}	$0.06229 < C_{p0} < 0.07429$
0.0560	0.1120	0.06837	2.3305×10^{-3}	$0.06237 < C_{p0} < 0.07438$
CASO 02				
0.0620	0.0310	0.07310	1.8380×10^{-3}	$0.06837 < C_{p0} < 0.07784$
0.0620	0.0620	0.07311	1.8380×10^{-3}	$0.06837 < C_{p0} < 0.07784$
0.0620	0.1240	0.07312	1.8380×10^{-3}	$0.06838 < C_{p0} < 0.07785$
CASO 03				
0.0640	0.0320	0.08966	2.4048×10^{-3}	$0.08327 < C_{p0} < 0.09566$
0.0640	0.0640	0.08944	2.4048×10^{-3}	$0.08325 < C_{p0} < 0.09564$
0.0640	0.1280	0.08948	2.4048×10^{-3}	$0.08328 < C_{p0} < 0.09567$
CASO 04				
0.0328	0.0164	0.03681	1.0746×10^{-3}	$0.03405 < C_{p0} < 0.03958$
0.0328	0.0328	0.03682	1.0746×10^{-3}	$0.03405 < C_{p0} < 0.03959$
0.0328	0.0656	0.03677	1.0746×10^{-3}	$0.03400 < C_{p0} < 0.03954$

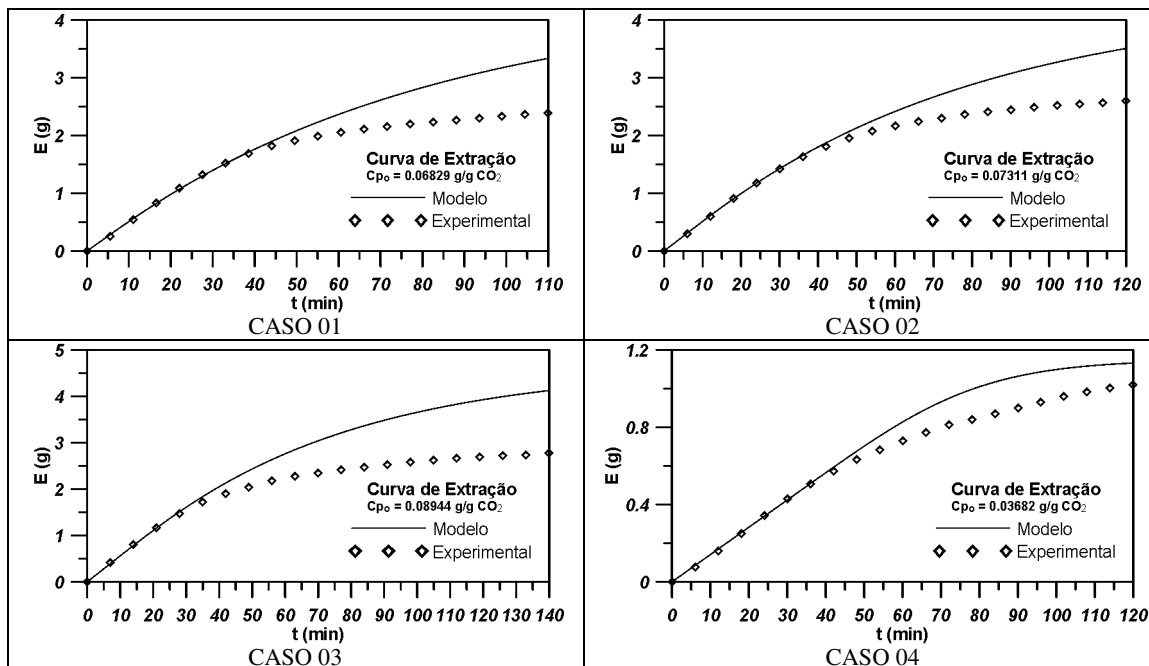


Figura 6.19 – Comparação da massa extraída E (g) obtida experimentalmente com a calculada com os parâmetros estimados (tempo de medidas simuladas = 40 min).

Com o objetivo de se avaliar a resposta do parâmetro no desempenho do modelo foram plotados os resultados do modelo (com o valor do parâmetro estimado, Tabela 6.11) e comparados com os dados experimentais. Observa-se das Figuras 6.19, que, como era esperado, o modelo se ajusta bem aos dados experimentais até aproximadamente o instante de 40 minutos, a partir deste instante o modelo não acompanha os dados experimentais.

Agora vamos avaliar, na solução do problema inverso, a influência do tempo de simulação igual ao tempo total do experimento, Na Tabela 6.12, são apresentados os resultados do parâmetro estimado, assim como o desvio padrão e o intervalo de confiança de 99% da estimativa. Os chutes iniciais foram os estimados na situação da Tabela 6.11. Observou-se que a solução do problema inverso convergiu para valores próximos aos valores de referência (Tabelas 6.7 a 6.10) o que era esperado. Portanto, o código computacional de estimativa foi devidamente verificado.

Tabela 6.12. Estimativa de C_{p_o} com medidas experimentais de E (2).

C_{p_o} (g /g CO₂)				
Tempo de medidas simuladas = Tempo do experimento				
Valor de Referência	Chute inicial	Valor Estimado	Desv. Pad. da Solução	Intervalo de Confiança (99%)
CASO 01				
0.0560	0.06829	0.05554	2.9180×10^{-4}	$0.05479 < C_{p_o} < 0.05630$
CASO 02				
0.0620	0.07311	0.06000	3.2366×10^{-4}	$0.05916 < C_{p_o} < 0.06083$
CASO 03				
0.0640	0.08944	0.06568	3.2351×10^{-4}	$0.06485 < C_{p_o} < 0.06652$
CASO 04				
0.0328	0.03682	0.03239	2.1259×10^{-4}	$0.03185 < C_{p_o} < 0.03294$

Com o objetivo de se avaliar a resposta do parâmetro no desempenho do modelo foram plotados os resultados do modelo (com o valor do parâmetro estimado, Tabela 6.12) e comparados com os dados experimentais. Observa-se da Figura 6.20, que, como era esperado, o modelo apresenta comportamento semelhante aos apresentados nas Figuras 6.3 a 6.6.

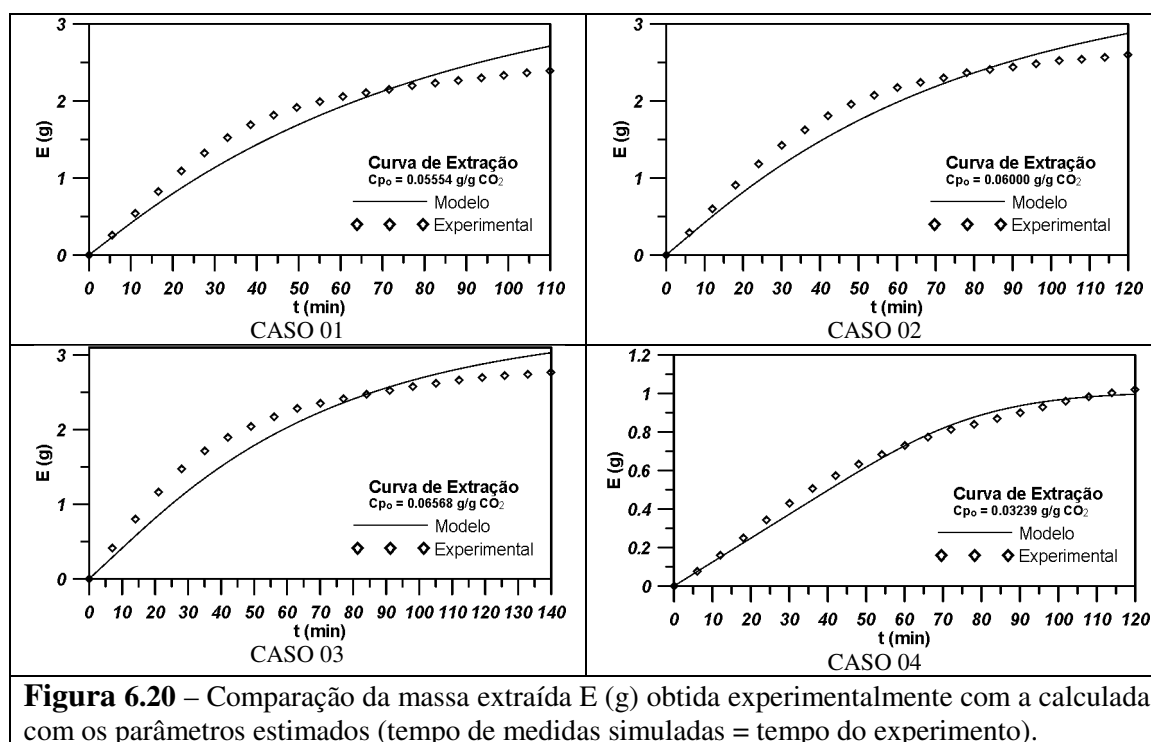


Figura 6.20 – Comparação da massa extraída E (g) obtida experimentalmente com a calculada com os parâmetros estimados (tempo de medidas simuladas = tempo do experimento).

De um modo geral o modelo não é adequado para reproduzir o processo de extração do material estudado neste trabalho (PROBLEMA DIRETO). Isto implicou diretamente na solução do problema inverso de estimativa de parâmetros. Outra observação importante é que o modelo matemático adotado fica limitado para descrever o processo de extração supercrítica na região fora do equilíbrio de fases. Para trabalhos futuros pode-se avaliar a performance das metodologias adotadas aqui nos seguintes modelos: i) Nei et al., (2008) - que considera o balanço de massa na fase sólida ao longo de todo o raio da partícula; ii) Sovová (2005) - que prevê o processo de extração em dois períodos distintos da extração (o primeiro período governado pelo equilíbrio de fases e o segundo período governado pela difusão interna nas partículas).

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

O processo de extração supercrítica do óleo de priprioca realizado neste trabalho mostrou-se mais eficiente que os processos de extração convencional (extração por solvente, extração por arraste de vapor) apresentados na literatura, (bem como para a hidrodestilação realizada neste trabalho) por apresentar maior rendimento em óleo em qualquer condição experimental estudada. Observando-se os resultados das condições experimentais de extração em C1, C2 e C3, recomenda-se conduzir as etapas de extração até 50 minutos para efeito de redução de custos operacionais, trabalhando-se em condições moderadas de temperatura para se atingir uma faixa de rendimento em torno de 2,5%. Ao se tomar como base para as etapas de extração os dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂/extrato de priprioca provenientes da literatura, concluiu-se que houve constatação do comportamento de fases do sistema CO₂/extrato de priprioca, uma vez que experimentos de extração, conduzidos nas mesmas condições de P e T na região de uma fase (do envelope de fases), mostraram maior rendimento percentual em óleo quando comparado aos valores de extração na região de duas fases.

Com base no resultado da análise cromatográfica, foi observado que o óleo extraído por ESC deste trabalho apresentou um novo perfil químico em comparação com os resultados da literatura, enquadrando-se como extrato, uma vez que a principal diferença entre o termo extrato vegetal e óleo essencial é o método de obtenção/extração. Os óleos essenciais apesar de não deixarem de ser considerados extratos vegetais, são obtidos somente pelo método de extração a vapor.

Os testes biológicos que foram realizados com os extratos de priprioca da variedade estudada, apresentaram baixa atividade para o fungo *Cladosporium sphaerospermum* e para a bactéria *Staphylococcus aureus*.

O modelo matemático aqui adotado fica limitado para descrever o processo de extração supercrítica na região fora do equilíbrio de fases.

CAPÍTULO 8 -SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Será bastante proveitoso conduzir um novo trabalho de extração supercrítica da priprioca, trabalhando-se com granulometria conhecida (sugere-se granulometria de 0,20 mm a 0,50 mm de diâmetro) para investigar o ganho de rendimento em relação ao maior valor de rendimento obtido neste trabalho, uma vez que estudos preliminares deste trabalho apontaram ganho de rendimento quando trabalhou-se na faixa de 0,20 mm a 0,50 mm de diâmetro. Neste trabalho, optou-se por trabalhar com o diâmetro médio da partícula devido a facilidade de extração que foi observada em qualquer condição de temperatura e pressão utilizadas e, também pensou-se somente promover uma comparação de rendimentos em relação aos outros métodos de extração, não levando-se em conta uma granulometria específica da priprioca.

Baseando-se nos resultados obtidos na análise biológica deste trabalho, e analisando-se os resultados das análises de trabalhos da literatura, estudos poderão ser conduzidos para investigar a possibilidade de formulação de um produto a base de óleo do gênero *cyperus* L. (priprioca) para defesa de certas culturas ao ataque do *Cladosporium sphaerospermum*, ou mesmo realizar o estreitamento dos estudos de alelopatia, cuja atividade já tem sido comprovada por alguns estudos da literatura.

A ideia inicial deste trabalho era aplicar a GITT ao modelo de Nei et al, (2008). Mas, devido ao tempo reduzido que se dispunha não foi possível explorá-lo. Então, seria muito oportuno escrever um novo trabalho de extração supercrítica e/ou artigo utilizando o referido modelo, aplicando a GITT; principalmente pelas particularidades que estão contidas no trabalho, quando o autor investiga três diferentes frações vazias de leite para verificar ganho de rendimento e, trata o fenômeno da transferência de massa de forma mais minuciosa quando comparado ao modelo discutido neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KOLTINS, S. P., “Modeling the solvent extraction of oil seeds”, **JAOCS**, vol. 65, Champaing, Jan., p. 129 -135, 1988.

ABUBAKAR, M. S.; ABDURAHMAN, E. M.; HARUNA, A. K. The repellent and antifeedant properties of *Cyperus articulatus* against *Trilobium castaneum* HSBT. **Phytother. Res.**, v. 14, p. 281-283, 2000.

ADAMS, C. D. Cyperaceae. In: DAVIDSE, G.; SOUSA, M.; CHATER, A.O. (Eds). **Flora mesoamericana**. México: Universidade Nacional Autónoma de Mexico, 1994. v.6. p. 402-484.

AMSTERDAM, D. Susceptibility testing of antimicrobials in liquid media. In: LORIAN, V. M. D. **Antibiotics in Laboratory Medicine**. 4th. ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1996, cap. 2, p. 52-111.

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

BARD, Y. B. **Nonlinear Parameter Estimation**. Acad. Press, New York. 1974

BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; HAWTHORNE, S. B.; LANGENFELD, J. J.; MILLER, D. J.; ROBINSON, R. A model for dynamic extraction using a supercritical fluid. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, p. 143-149, 1990.

BATISTA, C. S. **Extração em leito contínuo: Aplicação da técnica da transformada integral generalizada**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará. Belém.

BECK, J. V.; ARNOLD, K. J. **Parameter Estimation in Engineering and Science**, Wiley, New York. 1977

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: Aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas, **Química Nova**, v. 32, n . 3, p. 588-594, 2009.

BLOIS, M. S. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. **Nature**, v. 181, p. 1199-1200, 1958.

BOULOS, L.; EL-HADIDI, M. N. **Common Weeds in Egypt**. Cairo: Dar Al-Maaref Press, 1967. Plate 58.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie**, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRASIL. **Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio exterior** - .MIDIC 2006. Disponível em www.mdic.gov.br. Acesso em 09/08/2010.

BRUNNER, G. **Gas extraction**. New York: Springer, 1994a.

BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. 1.ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994b.

BULLEY, N. R., FATTORI, M., MEISEN, A., MOYLS, L. Supercritical Fluid Extraction of Vegetable Oil Seeds. **JAOCS**, vol. 61, nº 8, p. 1362-1365, 1984.

CARDOZO, S. A. **A técnica da transformada integral na modelagem e simulação de processos de separação de metais por membranas difusivas poliméricas** 2010. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, UFPA. Belém.

CARREIRA, L. M. M.; LUCAS, F. C. A.; SANTOS, S. F.; ANDRADE, E. H. A. QAspectos morfológicos de algumas espécies e variedades de *Cyperus* L. (Cyperaceae) conhecidas como pripioca. In: POTIGUARA, R. C. V., ZOGHBI, M. G. B. (Org.) **Pripioca um recurso aromático do Pará**. Belém, MPEG, UEPA, 2008. p. 53-76

CHORDIA, L; ROBEY, R. Industrial applications of supercritical fluids. In.: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCRITICAL FLUIDS, 5th. Atlanta, USA. 2000. **Proceedings...** Atlanta, USA: ISASF, 2000.

CORUMBA, L. G. **Otimização da extração do óleo essencial de pripioca (*Cyperus articulatus* L.) por arraste com vapor**, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará. Belém.

CORREA, M. P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1987. v. 2-3. p. 110; p. 35, 110.

COTTA, R M; MIKHAILOV, M. D. Unified integral transform method. **Journal Braz. Assoc. Mech. Sciences**, RBCM (Invited Paper), Vol. 12, p. 301-310, 1990.

COTTA, R M; MIKHAILOV, M.D. The integral transform method, **Appl. Math. Modeling**, Vol. 17. p. 156-161, 1993.

COUCHMAN, F. M.; PINDER, A. R.; BROMHAN, N. H.. Studies on the essential oil of *Cyperus articulatus* L. **Tetrahedron**, v. 20, p. 2037-2045, 1964.

DANTAS, L. B. **Comparação de técnicas de solução e estimativa de parâmetros para a formulação de Luikov em meios porosos capilares**, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro

DESMACHELIER, C.; MONGELLI, E.; COUSSIO, J.; CICCIA, G. Studies on the cytotoxicity, antimicrobial and DNA-binding activities of plants used by the Ese'ejas. **J. Ethnopharmacol.**, v. 50, p. 91-96, 1996.

DESMACHELIER, C.; REPETTO M.; COUSSIO J.; LLESUY S.; CICCIA G. Total reactive antioxidant potential (TRAP) and total antioxidant reactivity (TAR) of medicinal plants used in Southwest Amazon (Bolívia and Peru). **Int. J. Pharmacog.**, v. 35, p. 288-296, 1997.

ELISABETSKY, E. Etnofarmacologia como ferramenta na busca de substâncias ativas. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: UFRGS; Florianópolis:UFSC, 2003. cap.16, p. 91-103.

FARIA JUNIOR, L. J. G. **Influência da granulometria dos rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus* L.) no seu rendimento em óleo essencial obtido por arraste com vapor**, 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará. Belém.

FISCHER, N. H. Plant terpenoids as allelopathy agents. In: HARBONE, J. B.; TOMES-BARBERAN, F. A. (Eds). **Ecological chemistry and biochemistry of plant terpenoids**. Oxford: Claredon Press, 1991. p.377-399

FORTES, J. F. Micênico ku-pa-ro = PYC/CYP y los determinativos O, KU, PA y QA. **Faventia**, v. 22, p. 7-12, 2000.

FOUST, A. S.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios de operações unitárias**. 2ed. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 1982, pp 670.

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

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

GÓMEZ-LAURITO, J. Cyperaceae. In: HAMMEL, B. E.; GRAVUM, M. H.; HERRERA, C.; ZAMORA, N. (Eds). **Manual de plantas de Costa Rica II: Gimnospermas y Monocotiledóneas (Agavaceae-Musaceae)**. Missouri: Missouri Botanical Garden Press, 2003. p 458-551.

GOTO, M., SATO, M., HIROSE, T. Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 26, n. 4, p. 401-407, 1993.

HADAMARD, J. Lectures on Cauchy's Problem in Linear Differential Equations. Yale University, New Haven. 1923.

HAMBURGER, M.; HOSTETTMANN, K. 7. Bioactivity in plants: the link between phytochemistry and medicine. **Phytochemistry**, v. 30, n.2, p. 3864-3874, 1991.

HANNAY, J. B.; HOGARTH, J. On the solubility of solids in gases. **Proc. Roy. Soc.**, London, v. 29, p. 324-326, 1879.

HOLETZ, F. B.; PESSINI, G. L.; SANCHES, N. R.; CORTEZ, D. A. G.; NAKAMURA, C. V.; DIAS FILHO, B. P. Screening of some plants used in the Brazilian folk medicine for the treatment of infectious diseases. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 97, n. 7, p.1027-1031, 2002.

IMSL Library, Math/Lib., Houston, TX, 1989.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 42-43.

JAHN, G. B. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção defrações enriquecidas em γ - orizanol**. 2004. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

KANDIAH, M.; SPIRO, M. Extraction of ginger rhizomes: kinetic studies with supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 25. p. 328-338, 1990.

KARNOFSKY, G. Design of oil seed extraction”, **JAACS**, vol.63 nº 8, p.1011-1014, 1986.

KING, M. B.; BOTT, T. R. Extraction of natural products using near-critical solvents, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1993. 325p.

KOMAI, K.; TANG, C. S.; NISHIMOTO, R. K. Chemotypes of *Cyperus rotundus* in pacific rim and basis: distribution and inhibitory activities of their essential oils. **Journal of Chemical Ecology**, v. 17, p. 1-8, 1991.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least-squares. **Quart Appli. Math.** V. 2, p. 164-168, 1944

LUIKOV, A. V. **Heat and Mass Transfer in Capillary-Porous Bodies**, Pergamon Press, Oxford. 1966.

LUIKOV, A. V., **Heat and Mass Transfer**, Mir Publish, Moscow, 1973.

MAGALHAES, A. L. C. **Extração de óleo de grainha de uva com CO₂ supercríticos**, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Química. Universidade de Aveiro. Portugal.

MACEDO, E. N. **Simulação computacional e estimativa de propriedades termofísicas na combustão de troncos cilíndricos de madeira**, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

MALAMAN, F. S.; MORAES, L. A. B.; WEST, C.; FERREIRA, N. J.; OLIVEIRA, A. L. Supercritical fluid extracts from the Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.):

Relationship between the extracted compounds and the characteristic flavour intensity of the fruit. **Journal Food Chemistry**, v. 124, p. 85-92, 2011.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction: Principles and Practice**. Boston. Butterworth-Heinemann, 1994a.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction**, 2nd ed., Butterworth-Heinemann Series, MA, 1994b.

MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003). *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7, 321–330. 2003.

MEIRELES, M. A. A. **Extracting bioactive compounds for food products: theory and applications**. 1st ed., Boca Raton, CRC Press, 2009.

MIKHAILOV, M. D.; ÖZISIK, M. N. **Unified analysis and solutions of heat and mass diffusion**, John Wiley, New York, 1984.

MILES, W. H.; SMILE, P. M. Modeling the drug discovery process: The isolation and biological testing of eugenol from clove oil. **Journal Chemical Education**, v.79, n.1, p.90, 2002.

MONGELLI, E.; DESMARCHELIER C.; COUSSIO J.; et al. Antimicrobial activity and DNA interaction in medicinal plants from the Peruvian Amazon. **Rev. Argent. Microbiol.**, v. 27, p. 199-203, 1995.

MOREIRA L. G. **Modelagem matemática do processo de extração de óleo vegetal por solvente em extrator de leito fixo**, 1998. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Matemática). UNIJUI. Ijuí.

MOURA, L. S. **Obtenção por extração supercrítica do extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos e do equilíbrio de fases**, 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas.

MOURA, L. S.; FAVARETO R.; LEAL, P. F.; CORAZZA, M. L.; FILHO, L. C.; MEIRELES, M. A. A. Phase equilibrium measurements for CO₂ + piperioca extract at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, p. 126-130, 2009.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extract using supercritical carbon dioxide**. 1st ed., Florida, CRC Press LLC, 2000.

NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS-NCCLS. **Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts.** Approved Standard M27-A, NCCLS, Wayne, PA, 1997.

NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS - NCCLS **Performance standards for antimicrobial susceptibility testing: eight international supplement M100-S14**, NCCLS, Wayne, PA, 2004.

NEGBI, M. A sweetmeat plant, a perfume plant and their weedy relatives: a chapter in the history of *Cyperus esculentus* L. and *C. rotundus* L. **Econ. Botany**, v. 46, p. 64-71, 1992.

NEI, H. Z. N; FATEMI, S; MEHRNIA, M. R; SALIMI, A. Mathematical modeling and study of mass transfer parameters in supercritical fluid extraction of fatty acids from trout powder. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, p. 72-78, 2008.

NGO BUM, E; SCHMUTZ, M; MEYER, C; RAKOTONIRINA, A; BOPELET, M; PORTET, C; JEKER, A; RAKOTONIRINA, S. V.; OLPE, H.R.; HERRLING, P. Anticonvulsant properties of the methanolic extract of *Cyperus articulatus* (Cyperaceae). **J. Ethnopharmacol.**, v. 76, p. 145-150, 2001.

NGUYEN, K.; BARTON, P.; SPENCER, J. Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 4, p. 40-46, 1991.

NODARI, R. O.; GUERRA, M. P. Biodiversidade: aspectos biológicos, geográficos, legais e éticos. In.: SIMÕES, Claudia Maria Oliveira et al. (org.). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Porto Alegre: UFRGS, 1999.

NYASSE, B.; GHOGOMU, R.; SONDENGAM, TIH B.L.; MARTIN, M.T.; BODO, B. Mandassidione and other sesquiterpenic ketones from *Cyperus articulatus*. **Phytochemistry**, v.27, p.3319-3321, 1988a.

NYASSE, B.; GHOGOMU TIH, R.; SONDENGAM, B. L.; MARTIN, M. T.; BODO, B. Isolation of a-corymbolol, an eudesmane sesquiterpene diol from *Cyperus articulatus*. **Phytochemistry**, v.27, p.179-181, 1988b.

ÖZISIK, M.N; MURRAY, R. L. On the solution of linear diffusion problems with variable boundary conditions parameters, **Journal of Heat Transfer**, Vol. 96, pp.48-51, 1974.

ÖZISIK, M. N. **Heat Conduction**, John Wiley, New York, 1980.

PERRUT, M.; CLAVIER, J. Y.; POLETTO, M.; REVERCHON, R. Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO₂, **Ind. Eng. Chem. Res.** v.36, p. 430-435, 1997.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 39(12), 4531–4535, 2000.

POTIGUARA, R. C. V; SANTOS, P. P. Morfo-anatomia dos órgãos aéreos e subterrâneos de *Cyperus articulatus* L. (Cyperaceae Juss.). In: POTIGUARA, R. C. V., ZOGHBI, M. G. B. (Org.) **Priprioca um recurso aromático do Pará**. Belém, MPEG, UEPA, 2008. p. 25-41.

PRESS, W. H.; FLANNERY, B.; TEUKOLSKY, S. A.; WETTERLING, W. T. **Numerical Recipes**, Cambridge Press, New York, 1992.

RATES, S. M. K. Plants as source of drugs. *Toxicon: Official journal of the International Society on Toxicology*, Oxford, v. 39, n. 5, p. 603-613, 2001.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4. ed., New York , McGraw Hill, 1987. 681 p.

REVERCHON, E.; DAGHERO, J.; MARRONE, C.; MATTEA, M.; POLETTO, M. Supercritical fractional extraction of fennel seed oil and essential oil: experiments and mathematical modeling. **Ind. Eng. Chem. Res.** n. 38, p. 3069 - 3075, 1999.

REVERCHON, E.; DONSI, G.; SESTI OSSEO, L. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 32, p. 2721-2726, 1993.

REVERCHON, E.; KAZIUNAS, A.; MARRONE, C. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modeling. **Chem. Eng. Sci.** n. 55, p. 2195 - 2201, 2000.

REVERCHON, E.; MARCO, I. D. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, p. 146-166, 2006.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Supercritical Extraction of Clove Bud Essential Oil: Isolation and Mathematical Modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 3421-3428, 1997

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 19, p. 161-175, 2001.

ROCHA, A. E. S. As espécies de Cyperaceae *Juss.* conhecidas como Priprioca. In: POTIGUARA, R. C. V., ZOGHBI, M. G. B. (Org.) **Priprioca um Recurso Aromático do Pará**. Belém, MPEG, UEPA, 2008. p. 13-24.

RODRIGUES, R. M. **A flora da Amazônia**. Belém: Cultural CEJUP, 1989. p. 170-441.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 235-240, 2005.

ROY B. C.; GOTO M.; HIROSE T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35, p. 607-612, 1996.

RUKUNGA, G. M.; MUREGI, F. W.; OMAR, S. A.; GATHIRWA, J. W.; MUTHAURA, C. N.; PETER. M. G.; HEYDENREICH, M.; MUNGAI, G. M. Antiplasmodial activity of the extracts and two sesquiterpenes from *Cyperus articulatus*. **Fitoterapia**, v. 79 p. 188–190, 2008.

SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; PETROVICK, P. R. Produtos de origem vegetal e o desenvolvimento de medicamentos. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: UFRGS; Florianópolis:UFSC, 2003. cap.15, p. 371-400.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e de capacidade antioxidante. *Química Nova*, v. 22(1), 1999.

SILVA, A. B.; MOTA, M. G. C.; CONCEIÇÃO, C. C. C. Sistema de produção da priprioca (*Cyperus articulatus* L. var. *nodosus*) desenvolvido por pequenos produtores no Estado do Pará. In: POTIGUARA, R. C. V., ZOGHBI, M. G. B. (Org.) **Priprioca um recurso aromático do Pará**. Belém, MPEG, UEPA, 2008. p. 131-150.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; AULER MENTZ, J. C. P. M.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Ed. Universidade /UFRGS/ Ed. da UFSC: Rio Grande do Sul, Brazil, 1999.

SOUZA, A. Q. L.; SOUZA, A. D. L.; ASTOLFFI FILHO, S.; BELÉM PINHEIRO, M. L.; SARQUIS, M. I. M.; PEREIRA, J. O. Atividade antimicrobiana de fungos endofíticos isolados de plantas tóxicas da amazônia: *Palicourea longiflora* (Aubl.) Rich e *Strychnos cogensbentham*. **Acta Amazonica**, v. 34, 2004. p. 185- 195.

SOUZA FILHO, A. P. S. .; GUILHON, G. M. S. P.; ZOGHBI, M. G. B.; VILHENA, K. S. S. Atividade alelopática do óleo essencial e extratos dos tubérculos de *Cyperus articulatus* L. In: POTIGUARA, R. C. V., ZOGHBI, M. G. B. (Org.) **Priprioca um recurso aromático do Pará**. Belém: MPEG/ UEPA, 2008. p. 95-111.

SOVOVA, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, nº 3, p. 409-414, 1994.

SOVOVA, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 35-52, 2005.

SOVOVA, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. **Chem. Eng. Sci.**, 49, p. 2499-2505, 1994.

SOVOVA, H.; STATEVA, R. P.; GALUSHKO, A. A. Essential oils from seeds: solubility of limonene in supercritical CO₂ and how it is affected by fatty oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, p. 113-129, 2001.

TAN, C. S., LIOU, D. C. Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in Packed Beds. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 28, p. 1246-1250, 1989.

TEJA, A. S.; ECKERT, C. A. Commentary on supercritical fluids: research and applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.39, p.4442–4444. 2000.

THOMASON, T. B.; Modell, M. Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes. Harzardous Waste, **JAOCs**, v. 1, n. 4, p. 453-467, 1984.

VESOVIC, V.; WAKEHAM, W. A.; OLCOWY, G. A.; SENGERS, J. V.; WATSON, J. T. R.; MILLAT, J. The transport properties of carbon dioxide, **J. Phys. Chem. Ref. Data**. v. 19, n. 3, p. 763 , 1990

ZOGHBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; CARREIRA, L. M. M.; ROCHA, E. A. S. Comparison of the main components of the essential oils of “priprioca”: *Cyperus*

articulatus var. *articulatus* L., *C. articulatus* var. *nodosus* L., *C. prolixus* Kunth and *C. rotundus* L. **J. Essent. Oil Res.**, v. 20, p. 42-46, 2008.

ZOGHBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; OLIVEIRA, J.; CARREIRA, L. M. M.; GUILHON, G. M. S. P. Yield and chemical composition of the essential oil of the stems and rhizomes of *Cyperus articulatus* L. cultivated in the State of Pará, Brasil. **J. Essent. Oil Res.**, v. 18, p. 10-12, 2006.

ZOGHBI, M. G. B.; GUILHON, G. M. S. P.; ANDRADE, E. H. A.; VILHENA, K. S. S. Química das espécies de *Cyperus* conhecidas por Priprioca. In: POTIGUARA, R. C. V., ZOGHBI, M. G. B. (Org.) **Priprioca um recurso aromático do Pará**. Belém, MPEG, UEPA, 2008. p. 53-76.

WAKAO, N.; KAGUEI, S. **Heat and mass transfer in Packed Beds**, Gordon and Breach, New York, 1982.

APÊNDICE

VALORES INICIAIS (initial guess) DOS PARAMETROS DE TRANSPORTE DO PROBLEMA DIRETO.

Determinação do coeficiente de dispersão axial (Eq. 4.32).

Experimento	Dispersão Axial (D_{ax} (m ² /s))
C1	$2,04 \times 10^{-07}$
C2	$1,85 \times 10^{-07}$
C3	$1,58 \times 10^{-07}$
C4	$7,96 \times 10^{-08}$

Determinação do coeficiente binário de difusão (Eq. 4.33).

Experimento	Coef. Binário de Difusão (D_{ab} (m ² /s))
C1	$1,65 \times 10^{-09}$
C2	$1,27 \times 10^{-09}$
C3	$9,97 \times 10^{-10}$
C4	$-8,84 \times 10^{-10}$

Determinação do coeficiente de transferência de massa (Eq.4.34).

Experimento	Coef. de Transf. de Massa (K_f (m/s))
C1	$3,57 \times 10^{-04}$
C2	$3,51 \times 10^{-04}$
C3	$3,34 \times 10^{-04}$
C4	$3,16 \times 10^{-04}$

CERTIFICADO CPC10-000532

Cliente: Universidade Federal do Pará

Contato: Inaldo C. M. Silva

Endereço: Rua Augusto Corrêa, 01 Bairro: Campos Guamá

CEP: 66.075 – 110

Data de recebimento: 09/03/10.

OS: 924 / 1230 – 0

Período de Realização: 22/03/10 – 24/03/10.

**POROSIMETRIA DE MERCÚRIO E PICNOMETRIA EM AMOSTRA DE
RAIZ DE PLANTA**

1 – OBJETIVO

Caracterização de uma amostra de raiz de planta.

2 – INTRODUÇÃO

Foram realizadas análises de porosimetria por intrusão de Mercúrio e picnometria de gás Hélio em 01 amostra de raiz de planta recebida do cliente.

As identificações dadas à amostra estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1: Identificação da amostra.

Identificação do CCDM	Identificação do Cliente
CPC100285	Raízes de planta Priprioca

3 – METODOLOGIA

A distribuição de tamanho de poros por intrusão de Hg visa a determinação da porosidade e tamanho de poros por intrusão de mercúrio através da aplicação de pressão. Equipamento Aminco Modelo 5.000 psi – USA. Pressão máxima: 5.000 psi. Faixa de tamanho de poros 0.035 a 100 microns.

Na picnometria de gás hélio, a densidade real de materiais sólidos é obtida utilizando-se o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos, neste caso gás hélio. Para tal, foi utilizado o equipamento Ultrapycnometer 1.000 da Quantachrome.

4 – RESULTADOS

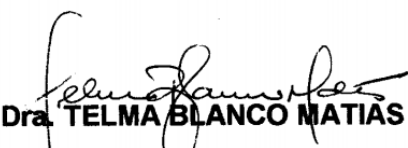
Tabela 2: Resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio.

Identificação do CCDM	Mercúrio retido (cm ³ /Hg)	Volume de Mercúrio Penetrado (cm ³ /Hg)	Diâmetro médio dos poros (µm)	80% dos poros entre (µm)
CPC100285	0,030	0,046	0,092	6,25 / 0,083

Tabela 3: Resultado de densidade real.

Identificação do CCDM	Densidade Real (g/cm ³)	Desvio Padrão
CPC100285	1,36	0,01

São Carlos, 24 de março de 2010.


Dra. TELMA BLANCO MATIAS
Supervisora
E-mail: telma@ccdm.ufscar.br

Fim do certificado

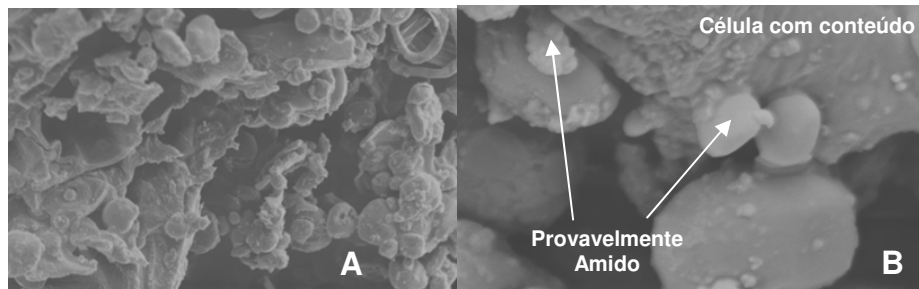
A reprodução deste certificado deve ser realizada na íntegra. O laboratório não é responsável em caso de interpretação ou uso indevido que se possa fazer deste documento.

Via Washington Luiz, km 235 – Caixa Postal 60
13560-971 – São Carlos – SP – Brasil
Fone (55) (16) 3351.8811 – Fax (55) (16) 3351.8812
E-mail: ccdm@ccdm.ufscar.br – www.ccdm.ufscar.br

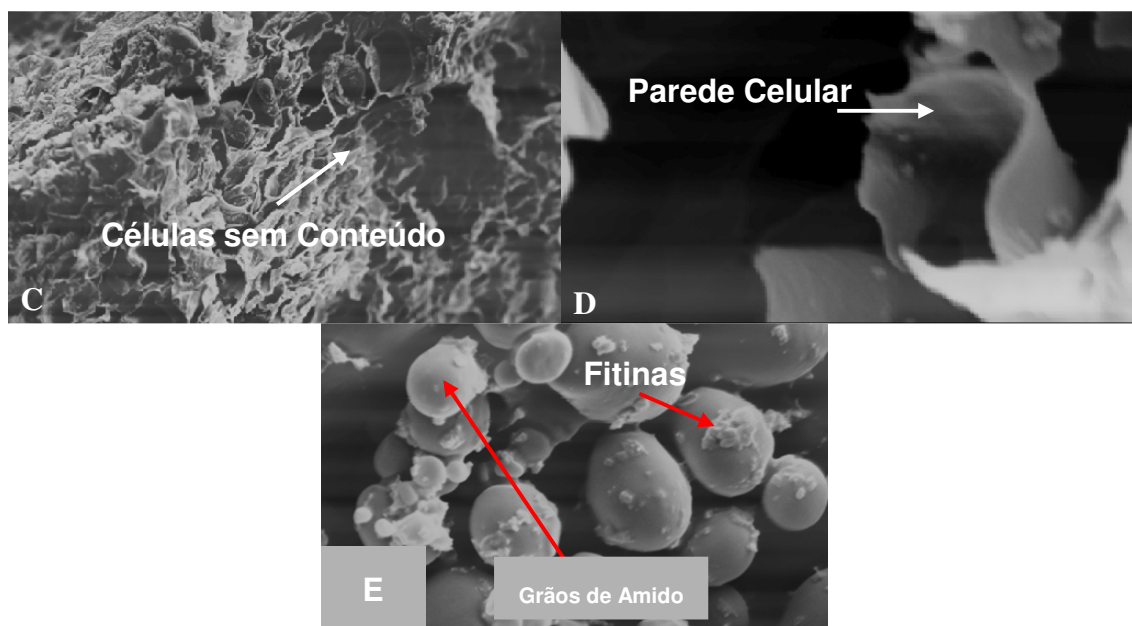
ANÁLISE MICROSCÓPICA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada para examinar superfícies. A amostra é seca (MEV convencional) ou congelada abaixo de -80°C (cryo-MEV). Uma camada espessa de metal (ouro), responsável pela condutividade elétrica, é pulverizada sobre a amostra para poder ser visualizada. As imagens geradas pela técnica de MEV possuem bom foco e intensidade e são relativamente fáceis de serem entendidas.

O MEV destina-se basicamente ao exame de superfície das amostras, sendo que as superfícies internas das amostras também podem ser visualizadas desde que a amostra seja fraturada e exposta. Ótimos resultados de fratura são conseguidos com o congelamento da amostra empregando-se nitrogênio líquido e posterior fratura manual. Uma ampla faixa de aumentos pode ser usada (20x-100.000x) e a MEV pode alcançar uma profundidade de campo aproximadamente 500 vezes maior que a microscopia ótica.

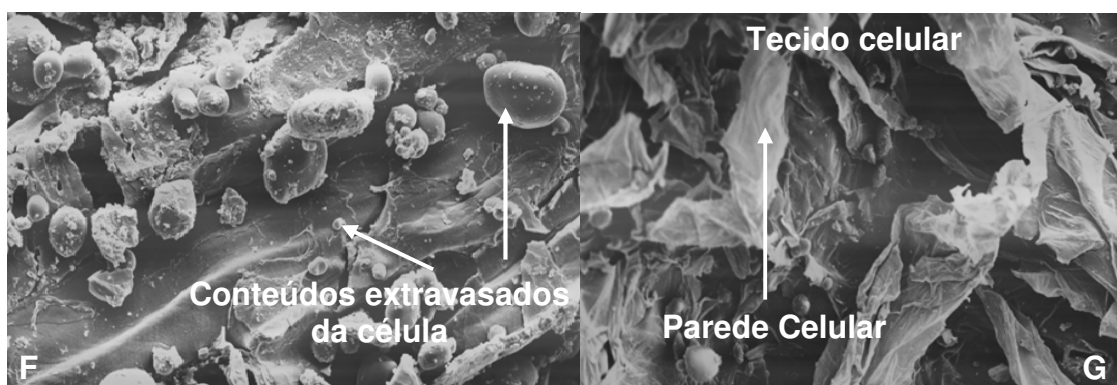


A e B - Tecido da parte subterrânea antes da extração supercrítica – tecido *in natura*.



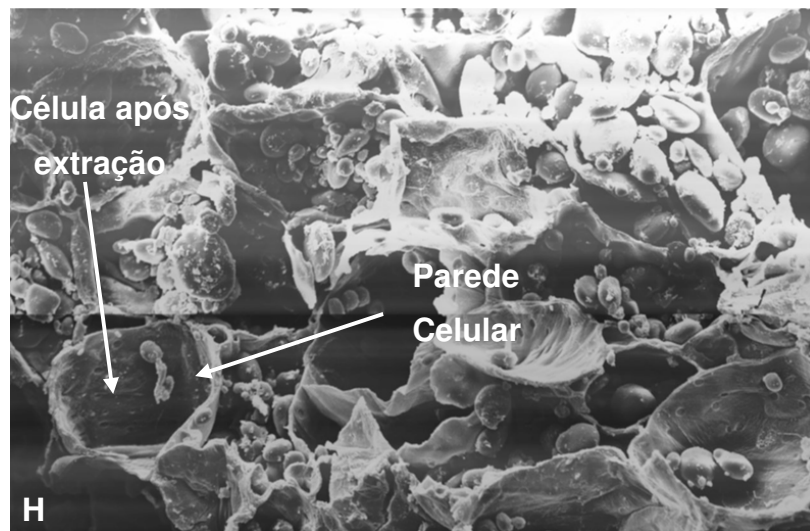
C, D – células sem conteúdo, obtidas após extração supercrítica sob condição C4.

E – conteúdo celular extravasado, após extração supercrítica sob condição C4.

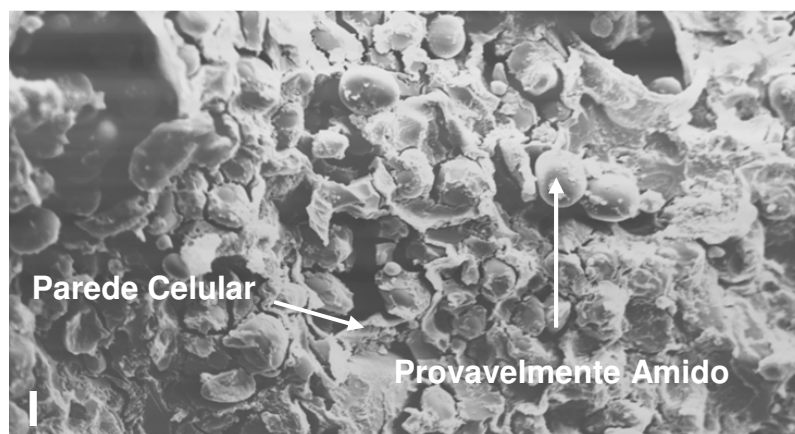


F – Célula com conteúdo celular extravasado, obtida após extração supercrítica sob condição C1.

G – Tecido celular, obtido após extração supercrítica sob condição C1.

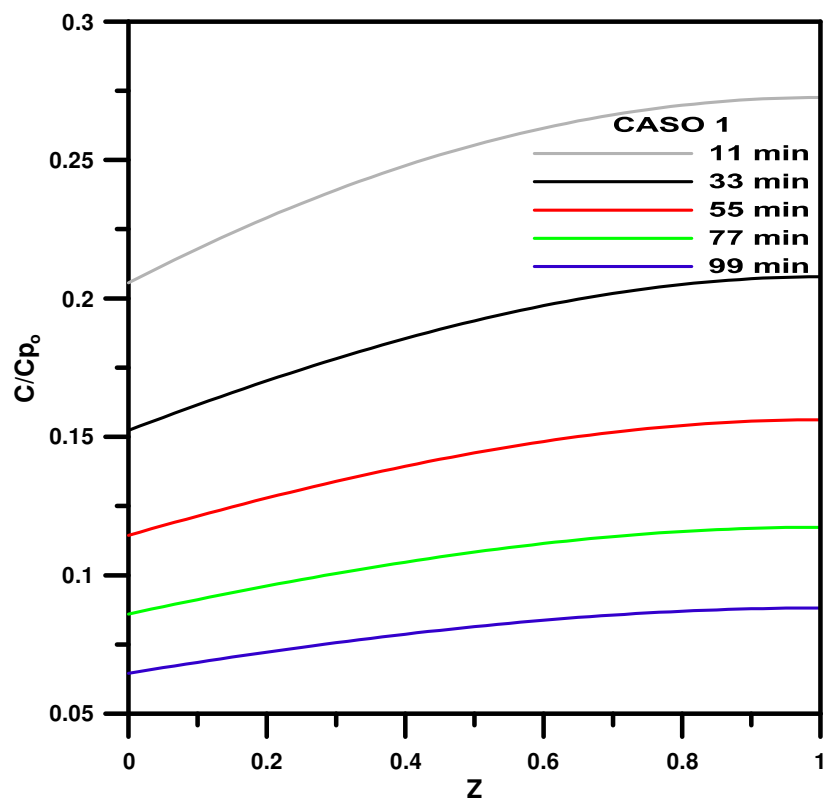


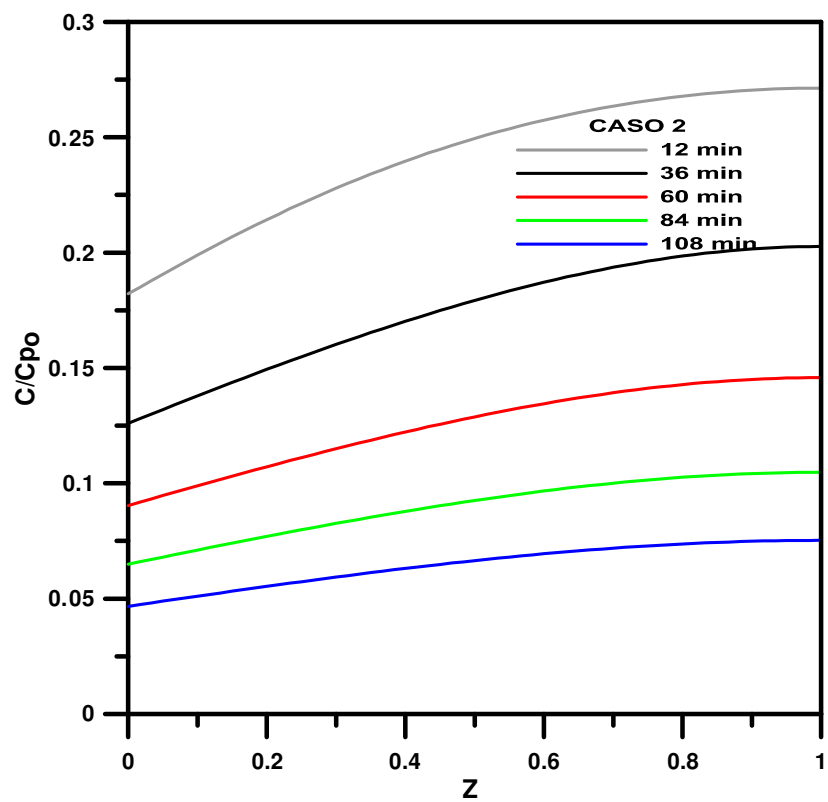
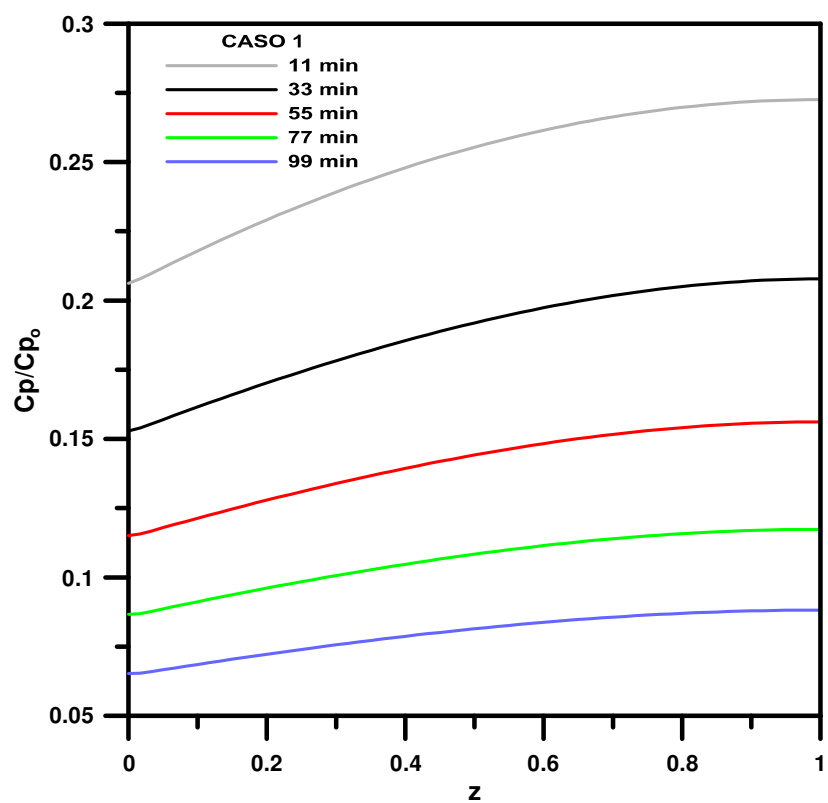
H - Tecido da parte subterrânea com pouco conteúdo celular sob extração supercrítica C2.

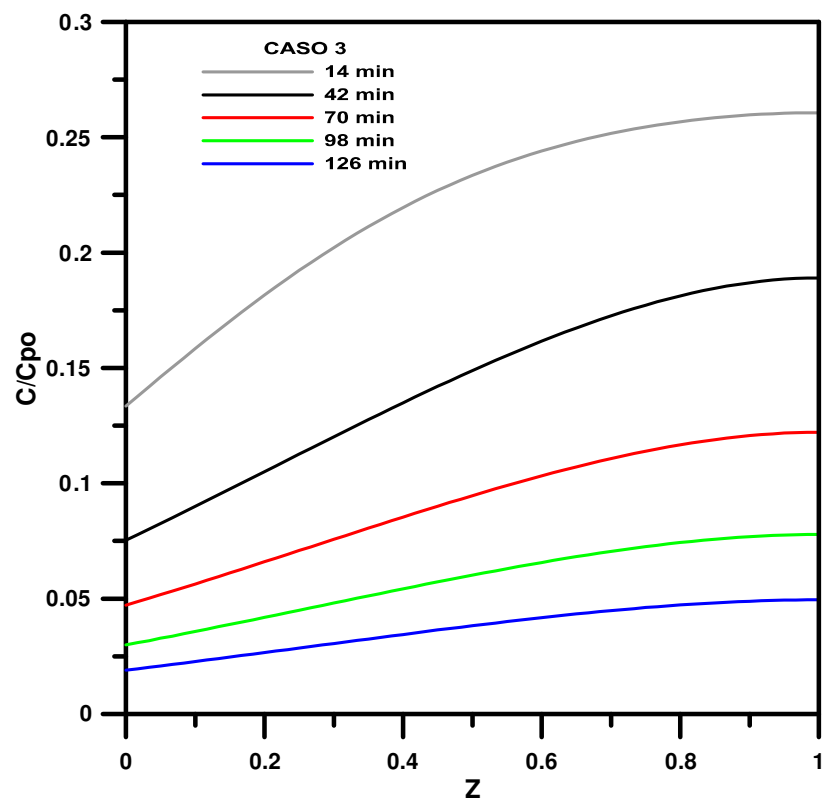
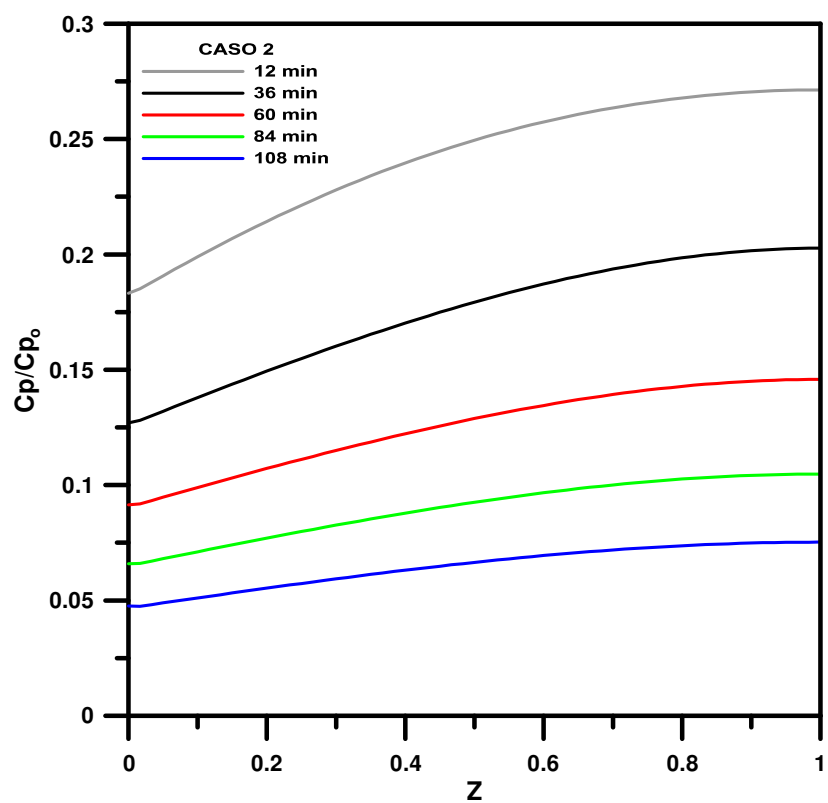


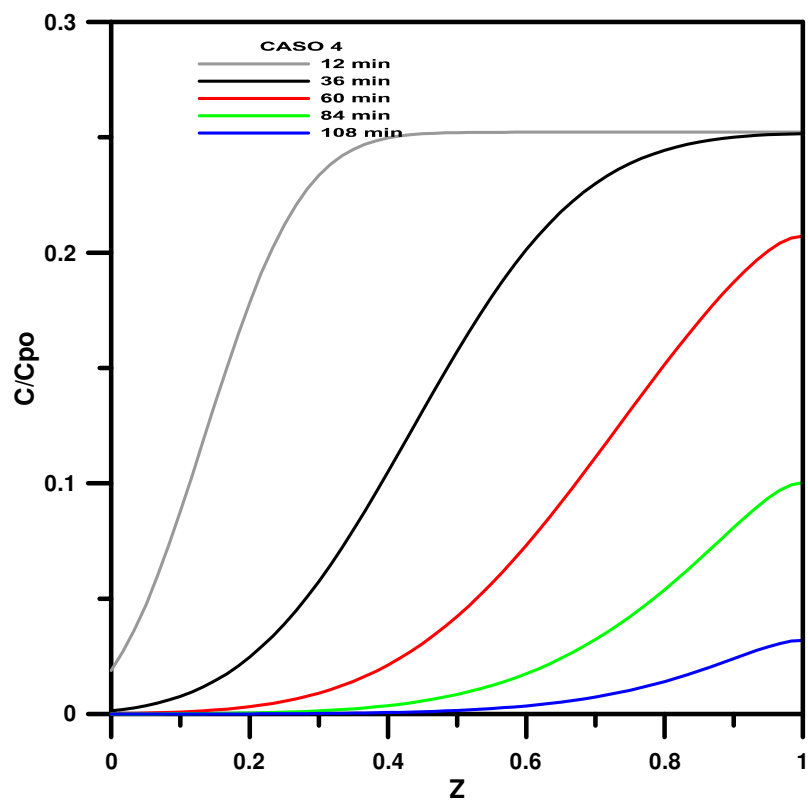
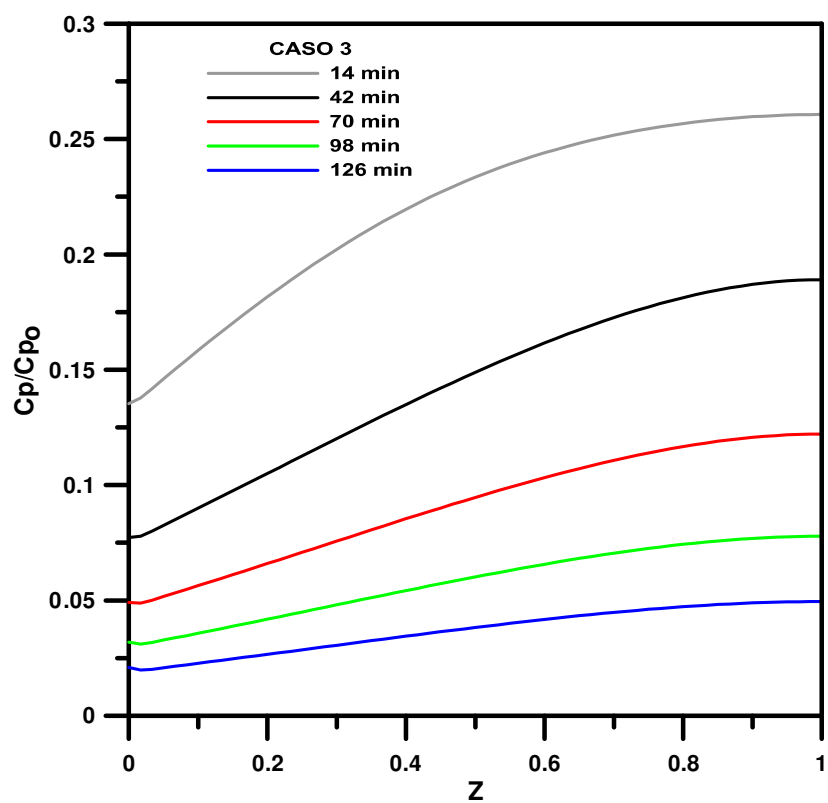
I - Tecido da parte subterrânea com conteúdo extravasado, após extração supercrítica sob condição C3.

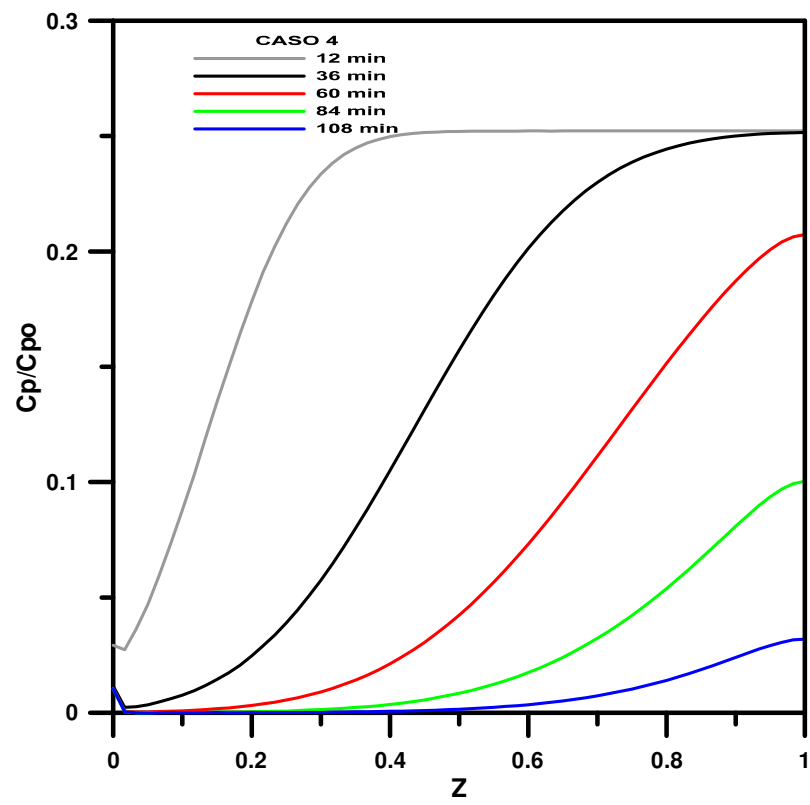
PERFIS DE CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL DA FASE FLUIDA E SOLIDA AO LONGO DO EXTRATOR OBTIDAS POR MEIO DA SIMULAÇÃO MATEMÁTICA PARA DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO.











PLANILHAS DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO

Extração com CO ₂ - (C1)										
tempo	tempo	Massa do Frasco	Volume da Bomba	Massa Extraída	Massa Pontual	Volume de CO ₂	Massa de CO ₂	Massa Oleo/Massa CO ₂	Vazão Média	Rendimento
(mim)	(mim)	(g)	(mL)	(g)	(g/mim)	(mL)	(g)	(g/g)	(mL/min)	(%)
10	10	30,1038	319,34	0,4907	0,049	33,0	29,1	0,02	3,3	0,64
20	10	30,6154	290,95	1,0023	0,051	28,4	25,0	0,04	2,8	1,31
30	10	31,0330	263,06	1,4199	0,042	27,9	24,5	0,06	2,8	1,86
40	10	31,3391	232,51	1,7260	0,031	30,6	26,9	0,06	3,1	2,26
50	10	31,5314	202,50	1,9183	0,019	30,0	26,4	0,07	3,0	2,51
60	10	31,6622	172,77	2,0491	0,013	29,7	26,2	0,08	3,0	2,69
70	10	31,7570	141,30	2,1439	0,009	31,5	27,7	0,08	3,1	2,81
80	10	31,8318	112,56	2,2187	0,007	28,7	25,3	0,09	2,9	2,91
90	10	31,8940	83,08	2,2809	0,006	29,5	25,9	0,09	2,9	2,99
100	10	31,9548	53,04	2,3417	0,006	30,0	26,4	0,09	3,0	3,07
110	10	32,0038	22,71	2,3907	0,005	30,3	26,7	0,09	3,0	3,13
Massa Total (g)				2,39			290,2			

Extração com CO ₂ - (C2)										
tempo	tempo	Massa do Frasco	Volume da Bomba	Massa Extraída	Massa Pontual	Volume de CO ₂	Massa de CO ₂	Massa Oleo/Massa CO ₂	Vazão Média	Rendimento
(mim)	(mim)	(g)	(mL)	(g)	(g/mim)	(mL)	(g)	(g/g)	(mL/min)	(%)
10	10	29,8992	423,39	0,5045	0,050	30,8	24,2	0,0208	3,1	0,65
20	10	30,3931	394,88	0,9984	0,049	28,5	22,4	0,0446	2,9	1,29
30	10	30,8107	365,82	1,4160	0,042	29,1	22,8	0,0620	2,9	1,83
40	10	31,1400	336,56	1,7453	0,033	29,3	23,0	0,0759	2,9	2,25
50	10	31,3968	304,55	2,0021	0,026	32,0	25,2	0,0796	3,2	2,59
60	10	31,5627	274,08	2,1680	0,017	30,5	23,9	0,0905	3,0	2,80
70	10	31,6785	244,01	2,2838	0,0116	30,1	23,6	0,0966	3,0	2,95
80	10	31,7722	214,15	2,3775	0,0094	29,9	23,5	0,1013	3,0	3,07
90	10	31,8393	183,79	2,4446	0,0067	30,4	23,9	0,1025	3,0	3,16
100	10	31,8998	153,39	2,5051	0,0060	30,4	23,9	0,1049	3,0	3,24
110	10	31,9492	122,38	2,5545	0,0049	31,0	24,4	0,1048	3,1	3,30
120	10	31,9936	93,95	2,5989	0,0044	28,4	22,3	0,1163	2,8	3,36
Massa Total (g)				2,60			283,1			

PLANILHAS DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO (Cont.)

Extração com CO ₂ - (C3)										
tempo	tempo	Massa do Frasco	Volume da Bomba	Massa Extraída	Massa Pontual	Volume de CO ₂	Massa de CO ₂	Massa Oleo/Massa CO ₂	Vazão Media	Rendimento
(mim)	(mim)	(g)	(mL)	(g)	(g/mim)	(mL)	(g)	(g/g)	(mL/min)	(%)
10	10	30,0200	415,10	0,5833	0,058	31,8	23,0	0,0253	3,2	0,72
20	10	30,5513	385,60	1,1146	0,053	29,5	21,4	0,0521	3,0	1,38
30	10	30,9836	355,79	1,5469	0,043	29,8	21,6	0,0716	3,0	1,91
40	10	31,2883	326,63	1,8516	0,030	29,2	21,1	0,0876	2,9	2,29
50	10	31,4986	297,70	2,0619	0,021	28,9	21,0	0,0983	2,9	2,55
60	10	31,6728	266,94	2,2361	0,017	30,8	22,3	0,1003	3,1	2,77
70	10	31,7897	237,58	2,3530	0,012	29,4	21,3	0,1105	2,9	2,91
80	10	31,8797	207,43	2,4430	0,009	30,2	21,9	0,1118	3,0	3,02
90	10	31,9591	177,20	2,5224	0,008	30,2	21,9	0,1151	3,0	3,12
100	10	32,0284	146,60	2,5917	0,007	30,6	22,2	0,1168	3,1	3,20
110	10	32,0857	116,96	2,6490	0,006	29,6	21,5	0,1233	3,0	3,28
120	10	32,1332	86,81	2,6965	0,005	30,2	21,9	0,1234	3,0	3,33
130	10	32,1691	57,27	2,7324	0,004	29,5	21,4	0,1276	3,0	3,38
140	10	32,2056	28,47	2,7689	0,004	28,8	20,9	0,1326	2,9	3,42
Massa Total (g)				2,77			303,4			

Extração com CO ₂ - (C4)										
tempo	tempo	Massa do Frasco	Volume da Bomba	Massa Extraída	Massa Pontual	Volume de CO ₂	Massa de CO ₂	Massa Oleo/Massa CO ₂	Vazão Media	Rendimento
(mim)	(mim)	(g)	(mL)	(g)	(g/mim)	(mL)	(g)	(g/g)	(mL/min)	(%)
10	10	29,8045	449,32	0,1317	0,013	28,5	14,5	0,0091	2,9	0,16
20	10	29,9560	420,40	0,2832	0,015	28,9	14,7	0,0193	2,9	0,34
30	10	30,1047	390,33	0,4319	0,015	30,1	15,2	0,0283	3,0	0,52
40	10	30,2226	360,07	0,5498	0,012	30,3	15,3	0,0358	3,0	0,66
50	10	30,3244	330,75	0,6516	0,010	29,3	14,9	0,0438	2,9	0,79
60	10	30,3988	301,12	0,7260	0,007	29,6	15,0	0,0483	3,0	0,88
70	10	30,4684	269,20	0,7956	0,007	31,9	16,2	0,0492	3,2	0,96
80	10	30,5252	238,67	0,8524	0,006	30,5	15,5	0,0551	3,1	1,03
90	10	30,5748	208,20	0,9020	0,005	30,5	15,4	0,0584	3,0	1,09
100	10	30,6213	177,43	0,9485	0,005	30,8	15,6	0,0608	3,1	1,14
110	10	30,6604	147,88	0,9876	0,004	29,6	15,0	0,0659	3,0	1,19
120	10	30,6976	117,81	1,0248	0,004	30,1	15,2	0,0672	3,0	1,24
Massa Total (g)				1,02			182,5			