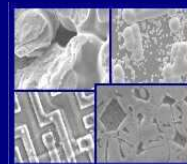




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO SOBRE PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE  
*Achyrocline satureioides* (LAM) DC. E SUA POTENCIALIDADE NA  
PERFUMARIA**

**MÁUREAN SALLI TAVARES BARROSO**  
ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

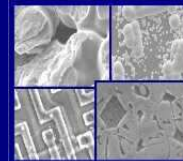
**Porto Alegre  
Dezembro, 2011**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO SOBRE PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE  
*Achyrocline satureioides* (LAM) DC. E SUA POTENCIALIDADE NA  
PERFUMARIA**

**MÁUREAN SALLI TAVARES BARROSO**

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CASSEL

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Dezembro, 2011**

*Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.*

*(São Francisco de Assis)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Hermenegildo e Alexandra, aos meus avôs Joaquim e Josefa e ao meu irmão Wildziley que estiveram sempre ao meu lado, oferecendo-me amor, apoio e orientação em todos os momentos que precisei.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ter me dado a vida e iluminado o meu caminho até aqui.

Aos meus pais e meus avôs, pelo carinho, apoio e confiança a mim dedicados em todos os momentos que precisei. A minha prima e amiga Leini, pelo apoio incondicional em todos os momentos ao longo dessa jornada. Aos meus amigos Abdulay, Tamara, Hélia, Kendra, Jackson, Germano e Vanessa pela amizade e companheirismo.

A todos os colegas do Laboratório de Operações Unitárias (LOPE), principalmente a Aline, Guilherme e Roberto, pelos constantes auxílios nas extrações e nas análises.

Ao professor Dr. Arnaldo Bandoni pelo apoio na realização das análises olfatométricas.

Ao meu orientador Dr. Eduardo Cassel e meu co-orientador Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas, pela disposição e paciência durante suas orientações. Aos professores e colaboradores do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologias de Materiais, PGTEMA, em especial a professora Eleani Maria da Costa pela oportunidade. A CAPES pela bolsa concedida e a todos que de alguma forma contribuíram para construção desse trabalho.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	4
AGRADECIMENTOS .....	5
SUMÁRIO .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE SÍMBOLOS .....	11
RESUMO .....	12
ABSTRACT .....	13
1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	16
2.1. Objetivos Específicos .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Plantas Aromáticas .....	17
3.2. <i>Achyrocline satureioides</i> (Lam.) DC.....	18
3.2.1. Características Gerais .....	19
3.2.2. Principais aplicações .....	20
3.3. Óleos Essenciais.....	21
3.4. Processos de extração .....	22
3.4.1. Arraste a vapor .....	23
3.4.2. Extração com fluidos supercríticos .....	23
3.4.2.1. Fluidos supercríticos (SCF) .....	25
3.5. Análises dos extratos .....	28
3.6. Modelagem Matemática .....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
4.1. Material vegetal .....	35
4.2. Arraste a vapor .....	35
4.4. Extração supercrítica.....	39
4.5. Análise Olfatométrica .....	44

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>45</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>59</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>60</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Flores de <i>Achyrocline satureioides</i> (Lam) DC.....	19
Figura 3.2. Diagrama de fases destacando a região supercrítica para uma substância pura.....	26
Figura 4.1. Equipamento de destilação por arraste a vapor em escala piloto, situado no LOPE.....	36
Figura 4.2. Unidade Piloto de Extração Supercrítica.....	40
Figura 4.3. Diagrama esquemático do dispositivo experimental para extração supercrítica. ....	42
Figura 5.1. Curva da quantidade de massa de OE de marcela extraído em função do tempo: dados experimentais ( $\diamond$ P = 1,0 bar; $\blacksquare$ P = 1,5 bar; $\Delta$ P = 2,0 bar; $\times$ P = 2,5 bar; $\times$ P = 3,0 bar) e modelo matemático (--- P = 1,0 bar; --- P = 1,5 bar; --- P = 2,0 bar; --- P = 2,5 bar; --- P = 3,0 bar). ....	47
Figura 5.2. Curva da quantidade de massa de OE de marcela extraído em função do tempo a 303,15 K: dados experimentais ( $\diamond$ P = 90 bar; $\Delta$ P = 100 bar; $\times$ P = 110 bar; $\times$ P = 120 bar) e modelo matemático (--- P = 90 bar; --- P = 100 bar; --- P = 110 bar; --- P = 120 bar). ....	53
Figura 5.3. Curva da quantidade de massa de OE de marcela extraído em função do tempo a 313,15 K: dados experimentais ( $\diamond$ P = 90 bar; $\blacksquare$ P = 100 bar; $\Delta$ P = 110 bar; $\times$ P = 120 bar) e modelo matemático (--- P = 90 bar; --- P = 100 bar; --- P = 110 bar; --- P = 120 bar). ....	53



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Solventes mais utilizados em processos de extração supercrítica.....	27
Tabela 4.1. Massa média de planta utilizada para extração por arraste a vapor do óleo essencial de marcela nas respectivas pressões. ....	36
Tabela 4.2. Condição de processo.....	41
Tabela 5.1. Dados de rendimento (massa) <i>versus</i> tempo, com os respectivos desvios padrão, de OE de marcela extraído por arraste a vapor em 05 diferentes condições de pressão.....	45
Tabela 5.2. Parâmetros do modelo matemático de difusão ajustados para o processo de extração por arraste a vapor do OE de marcela.....	46
Tabela 5.3. Valores dos coeficientes de correlação relativos às curvas de extração do OE de marcela por arraste a vapor nas 05 condições de pressão estudadas.....	46
Tabela 5.4. Rendimento do OE de marcela para processo de extração por arraste a vapor nas diferentes pressões. ....	47
Tabela 5.5. Composição química do OE de marcela extraído por arraste a vapor nas cinco diferentes condições de pressões. ....	48
Tabela 5.6. Dados experimentais do processo de extração supercrítica relativos à obtenção de extratos não voláteis de marcela a 303,15 K. ....	51
Tabela 5.7. Dados experimentais do processo de extração supercrítica relativos à obtenção de extratos não voláteis de marcela a 313,15 K. ....	52
Tabela 5.8. Parâmetros do modelo matemático ajustados para o processo de extração supercrítica dos extratos não voláteis de marcela a 303,15K. ....	51
Tabela 5.9. Parâmetros do modelo matemático ajustados para o processo de extração supercrítica dos extratos não voláteis de marcela a 313,15K. ....	52
Tabela 5.10. Valores dos coeficientes de correlação relativos às curvas de extração dos compostos não voláteis de marcela obtidos por extração supercrítica nas 08 condições de pressão e temperatura estudadas.....	54

Tabela 5.11. Análise sensorial olfativa dos extratos voláteis e não voláteis de <i>Achyrocline satureiodes</i> (LAM) DC. obtidos por arraste a vapor e extração supercrítica.....	55
---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS

a	Espessura da metade da placa	mm
$C_A$	Concentração mássica de soluto na partícula	$\text{gmol/m}^3$
$C_{A0}$	Concentração inicial do soluto	$\text{gmol/m}^3$
$C_{A\infty}$	Concentração do soluto no fluido	$\text{gmol/m}^3$
$C^*_A$	Concentração de equilíbrio da fase fluida	$\text{gmol/m}^3$
CG	Cromatografia gasosa	
D	Difusividade interna	
$D_i$	Coefficiente de difusão interna	$\text{m}^2/\text{s}$
EM	Espectrometria de massa	
F	Parâmetro relacionado ao equilíbrio entre as fases definido pela eq. 4.9	$\text{g/min}$
Kc	Coefficiente de transferência de massa	adimensional
L	Parâmetro definido associado ao modelo	adimensional
M(t)	Quantidade de massa extraída num determinado tempo	
$M_\infty$	Massa de extrato obtido para um tempo infinito de extração	
$\dot{m}_A$	Taxa de massa de soluto	$\text{g/h}$
$m_{\text{extrato}}$	Massa do extrato	g
$m_{\text{planta}}$	Massa da planta	g
$P_c$	Pressão crítica	bar
Q	Vazão volumétrica de solvente	$\text{g/h}$
Rend	Rendimento	adimensional
t	Tempo de extração	s
$T_c$	Temperatura crítica	$^\circ\text{C}$
V	Volume do extrator	$\text{m}^{-3}$
X	coordenada espacial	mm
Rend	Rendimento de extrato	adimensional
$\beta$	Parâmetro definido associado ao modelo	adimensional

## RESUMO

BARROSO, Máurean Salli Tavares. **ESTUDO SOBRE PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE *Achyrocline satureioides* (LAM) DC. E SUA POTENCIALIDADE NA PERFUMARIA.** Porto Alegre. 2011. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

*Achyrocline satureioides*, também conhecida como marcela é uma erva aromática muito usada no Brasil e em outros países da América do Sul, devido as suas propriedades medicinais. A marcela apresenta em sua composição substâncias fenólicas as quais se atribuem atividade antioxidante e componentes voláteis. Neste trabalho foram estudados os processos de destilação por arraste a vapor e extração supercrítica, visando avaliar o uso destas técnicas na obtenção dos extratos voláteis e não voláteis da marcela a partir de suas partes aéreas, a fim de se obter produtos com novas notas aromáticas. A extração do óleo essencial de marcela foi executada através do emprego da técnica de arraste a vapor em cinco pressões (1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 bar), sendo realizada para cada condição experimental a determinação da curva de rendimento de óleo essencial *versus* tempo. Para os extratos obtidos por essa técnica, os óleos essenciais, foi realizada a análise da composição química do extrato via cromatografia gasosa acoplada com o espectrômetro de massas (CG/EM). Em relação aos extratos não voláteis, os mesmos foram obtidos através do uso do processo de extração supercrítica em quatro pressões (90, 100, 110 e 120 bar) em duas temperaturas (303,15 e 313,15 K) e para cada condição também foram geradas curvas de rendimento *versus* tempo. Os extratos obtidos foram avaliados quanto ao seu potencial aromático através de uma avaliação olfatométrica. Para ambos os processos foi realizada a modelagem matemática das curvas, utilizando modelos baseados na transferência de massa condizente com a técnica de extração que representaram com êxito as curvas para ambas as técnicas. Em relação à avaliação olfatométrica, tanto os extratos voláteis como os não voláteis apresentaram potencial aromático, destacando a amostra extraída por arraste a vapor a 2,5 bar.

Palavras-Chaves: *Achyrocline satureioides*, aroma, arraste a vapor, extração supercrítica.

## ABSTRACT

BARROSO, Máurean Salli Tavares. **STUDY OF PROCESSES FOR OBTAINING STATEMENTS OF *Achyrocline satureioides* (LAM) DC. AND ITS POTENTIAL IN PERFUMERY.** Porto Alegre. 2011. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

*Achyrocline satureioides*, also known as Marcela is an aromatic herb widely used in Brazil and other South American countries, due to its medicinal properties. The marcela presents in its composition phenolic substances which are attributed antioxidant activity and volatile components. In this work we studied the processes of distillation by steam distillation and supercritical extraction, to evaluate the use of these techniques in obtaining the non-volatile and volatile extracts of marcela from its aerial parts, in order to obtain new products with aromatic notes. The extraction of essential oil of marcela was performed by employing the technique of steam distillation in five pressures (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0 bar), and in each experimental condition the determination of the yield curve of essential oil versus time. For the extracts obtained by this technique, essential oils, the analysis was performed on the chemical composition of the extract through chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). In relation to non-volatile extracts, they were obtained through the use of supercritical extraction process in four pressures (90, 100, 110 and 120 bar) at two temperatures (303.15 and 313.15 K) and in each condition also yield curves were generated versus time. The extracts were assessed for their aromatic potential by assessing olfactometric. For both processes was carried out mathematical modeling of the curves, using models based on mass transfer consistent with the extraction technique that successfully represented the curves for both techniques. Regarding the assessment olfactometric both extracts volatile and non volatile aromatic potential presented, highlighting the sample extracted by steam distillation at 2.5 bar.

Key-words: *Achyrocline satureioides*, aroma, steam distillation, supercritical extraction.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda crescente de produtos naturais em nível mundial, vem desencadeando a exploração sustentável do potencial da flora nativa da América Latina, que é extremamente rica em diversidade genética e olfativa. Apesar disto, seu valor aromático é pouco estudado, em comparação com países da Europa e da Ásia. Um campo de relevante importância no estudo dos produtos naturais é o dos óleos essenciais obtidos a partir de plantas aromáticas por diferentes técnicas extrativas.

Além da indústria de perfumaria e cosméticos, os óleos essenciais possuem uma vasta possibilidade de aplicações. Estes são fonte de matéria-prima para indústria farmacêutica, de produtos de higiene e limpeza, de alimentos, de tintas e muito usados na agricultura para o controle biológico de doenças e pragas.

Segundo Bizzo (2009), há inúmeros conglomerados internacionais que negociam óleos essenciais, sendo os mais importantes relacionados à comercialização de matéria-prima para a produção de aromas e fragrâncias. Conforme o autor, o Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais ao lado da Índia, China e Indonésia. Destacam-se neste segmento os óleos essenciais cítricos que movimentam mundialmente cerca de U\$ 900 milhões anuais somente em relação à perfumaria. Os indicadores de mercado dão conta de que há uma real possibilidade para a produção nacional neste campo econômico, com vantagens em termos de custo e qualidade (SERAFINI et al., 2001) assim como pode significar um novo nicho de negócios para a agricultura minifundiária.

Este trabalho definiu como matéria-prima para realização de seus estudos a *Achyrocline satureioides* (Lam) DC., uma planta nativa encontrada em abundância na região sul do Brasil.

A *Achyrocline satureioides*, também conhecida como marcela, é uma erva aromática muito usada no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai devido às suas propriedades coleréticas, antiespasmódicas e hepatoprotetoras (TOURSARKISSIAN, 1980). A marcela apresenta em sua composição compostos fenólicos como flavonóis, flavanonas e óleos essenciais cujos principais componentes são derivados do ácido caféico, aos quais se atribui atividade antioxidante. Devido às suas propriedades e composição química, neste trabalho foi avaliada a sua potencialidade para o mercado de perfumaria. Para isso foi realizada a obtenção de extratos de *Achyrocline satureioides*, utilizando os processos de destilação por arraste a vapor e a extração supercrítica, seguida de análise olfatométrica.

A técnica de destilação por arraste a vapor é uma das mais antigas e utilizadas na obtenção de óleos essenciais. A indústria prefere esta técnica devido à sua maior simplicidade e economia, assim como possibilita o processamento de quantidades significativas de material vegetal de uma única vez (GUENTHER, 1976). Já a extração supercrítica é um processo de separação que vem sendo amplamente utilizado nas extrações de compostos ativos presentes em plantas (CASSEL et al., 2007). Tem como vantagens a utilização de solventes atóxicos, com destaque para o CO<sub>2</sub> e seletividade com relação a compostos de interesse.

A transposição de escala de processo entre experimentos realizados em escala laboratorial e/ou piloto para escala industrial é dependente de uma formulação matemática associada à descrição do fenômeno físico por equações de cunho teórico. Segundo Meireles et al. (2009), quando o modelo matemático descreve bem o processo de extração, ele é usado no projeto do aumento de escala de processo (*scale-up*). Sendo assim, neste trabalho, foram estudados modelos matemáticos para representar as curvas de extração. Estes modelos estão sustentados pelos princípios de transferência de massa. De posse dos dados experimentais, ajustaram-se os parâmetros do modelo de difusão para processos investigados.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo dos processos de destilação por arraste a vapor e extração supercrítica de *Achyrocline satureioides*, mediante a modelagem matemática dos dados experimentais e avaliação do potencial aromático dos extratos voláteis e não voláteis obtidos.

### 2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos em relação ao processo de extração por arraste a vapor são:

- realizar os experimentos de extração de óleo essencial de marcela por arraste a vapor, variando a condição de pressão do sistema;
- obter dados experimentais das curvas de extração de óleo essencial de marcela, rendimento *versus* tempo;
- modelar as curvas de rendimento *versus* tempo, utilizando modelos de transferência de massa;
  - realizar a análise química dos óleos essenciais por CG e CG/EM;
  - avaliar o potencial aromático dos óleos essenciais de marcela.

Os objetivos específicos em relação a extração supercrítica são:

- realizar os experimentos de extração variando as condições de pressão e temperatura;
- obter dados experimentais das curvas de extração dos extratos de marcela, rendimento *versus* tempo;
- modelar as curvas de rendimento *versus* tempo, utilizando modelos de transferência de massa;
- avaliar o potencial aromático dos extratos de marcela.



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Plantas Aromáticas**

Plantas aromáticas são definidas como aquelas que podem gerar, por algum processo físico-químico, um produto aromático. Entende-se por produtos aromáticos os que têm um odor ou um sabor determinado, sem avaliar sua qualidade comercial ou estética. De acordo com o Bandoni (2008), existem inúmeras espécies vegetais com propriedades aromáticas, desde plantas superiores até algas ou líquens. O mesmo autor ressalta ainda que algumas famílias botânicas são tradicionalmente fontes de produtos aromáticos como as pináceas, verbenáceas, mirtáceas, lamiáceas, rutáceas, lauráceas, apiáceas e asteráceas.

O universo das plantas aromáticas é muito maior quando se considera sua origem biológica e seu significado comercial. A variabilidade genética das plantas é uma de suas valiosas virtudes, ao aportar uma quase infinita riqueza de possibilidades. Exemplo disso são casos de plantas que tradicionalmente não eram consideradas úteis para a obtenção de produtos aromáticos; no entanto, são atualmente aproveitadas pela indústria de sabores e fragrâncias (BANDONI, 2008).

Conforme Bandoni (2008), ainda não existe um valor exato sobre a quantidade de plantas aromáticas existente. Porém, na literatura há relatos que o número de espécies com óleos essenciais seja aproximadamente 3.000, das quais se comercializam somente umas 250. Lawrence (1985) dá um número muito superior: 17.500, enquanto que Arctander (1960) cita ao redor de 400 produtos naturais aromáticos usados na fabricação de fragrâncias e sabores e Fenaroli (1971), estima ao redor de uns 200 produtos.

Segundo Bandoni (2008), aproximadamente 65% do mercado de óleos essenciais provém de espécies cultivadas, 1% de espécies silvestres e 33% de árvores, na maioria resultante de explorações florestais (pinhos, cedros, *ylang-ylang*, eucaliptos, pau-rosa). Tais valores se apresentam significativos, demonstrando a imperiosa necessidade da indústria dispor de produtos em quantidade e qualidade homogênea. Em alguns casos, os custos de produção, a disponibilidade de matérias-primas ou simplesmente a ausência de um desenvolvimento industrial ou tecnológico adequado fazem com que a exploração de materiais silvestres seja uma alternativa possível.

Ainda de acordo com Bandoni (2008), uma mesma planta aromática pode fornecer mais de um produto comercialmente importante, dependendo de diversos fatores. Alguns inerentes à espécie vegetal e outros dependentes do meio ambiente ou dos processos usados em sua obtenção. A todos esses fatores se devem agregar a variabilidade genética das plantas. E, neste sentido, deve-se considerar que as plantas aromáticas podem apresentar uma notável variação quanto à qualidade, devido fundamentalmente à presença dos chamados quimiotipos, onde indivíduos da mesma espécie se diferenciam entre si por uma distinta composição química.

### **3.2. *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC.**

*Achyrocline satureioides*, também conhecida como marcela, macela-da-terra, camomila-nacional, alecrim-de parede, losna do mato e outros pertence à família Asteraceae (LORENZI et al., 2008).

A marcela é uma erva aromática anual ou bi-anual de tamanho mediano que produz pequenas flores. Tem a sua origem na América do Sul e é utilizada no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai devido as suas propriedades coleréticas, antiespasmódicas e hepatoprotetoras (TOURSARKISSIAN, 1980).

Abdel-Malek et al. (1996) demonstraram *in vitro* propriedades antiviróticas do extrato aquoso de flores de *A. satureioides* secas contra células T-Linfoblastóideas infectadas com o vírus HIV. Análises químicas mostraram que esta planta é rica em

flavonóides, incluindo alguns totalmente novos sendo que muitas destas substâncias são responsáveis pelas propriedades ativas da marcela, (HIRSCHIMANN, 1984).

No Brasil, a marcela é encontrada nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

### 3.2.1. Características Gerais

A marcela é uma herbácea perene, ereta ou de ramos decumbentes, muito ramificadas, de 60-120 cm de altura, nativa de campos e áreas abertas do sul do Brasil. Suas folhas são simples com revestimento alvo-tomentoso na face inferior. As flores de marcela possuem cheiro particular e sabor amargo e aromático.

As sumidades floridas de marcela (Figura 3.1) com inflorescência são amarelo-pálidas e se apresentam reunidas em capítulos agrupados. São protegidas por oito a nove brácteas, sendo as externas mais curtas medindo cerca de 3,0 mm de comprimento por 1,0 mm de largura. As brácteas mais internas medem até 3,5 mm de comprimento por 1,0 mm de largura e apresentam, como as anteriores, coloração amarelo-palha. As flores mais externas do capítulo são menos frequentes e alcançam 3,0 mm de comprimento; enquanto as centrais, geralmente em número de uma a três, alcançam até 3,0 mm de comprimento, (OLIVEIRA et al., 1998).



Figura 3.1. Inflorescência de *Achyrocline satureioides* (Lam) DC.

### 3.2.2. Principais aplicações

A *A. saturoioides* é amplamente usada tanto no Brasil como em todos os países da América do Sul na medicina popular. Conforme Almeida (1993), o chá das flores, folhas e ramos secos, é usado no Brasil no tratamento de problemas gástricos, epilepsia e cólicas de origem nervosa. Também é empregado como anti-inflamatório, anti-espasmódico e analgésico, no tratamento de diarreia e disenteria, como sedativo e emenagogo (LORENZI, 2008).

Saggese (1959) cita que na Argentina as flores de marcela são usadas principalmente para ajudar a regulação do ciclo menstrual e para o tratamento da asma.

Gonzalez et al. (1993) comentam que no Uruguai a infusão de marcela tem aplicação, além do emprego para problemas estomacais, digestivos e gastrointestinais, como emenagogo, sedativo e antiespasmódico. No Rio Grande do Sul, as inflorescências secas de *Achyrocline saturoioides* são utilizadas em muitas regiões para o preenchimento de travesseiros e acolchoados, mas seu uso é maior na medicina popular. O chá de suas flores também é usado no tratamento de problemas já citados acima.

Conforme descrito acima, existem inúmeros estudos na literatura sobre as propriedades medicinais da marcela, no entanto, este trabalho tem por finalidade verificar a potencialidade aromática dos extratos desta planta para uma possível aplicação na área de perfumaria. O trabalho busca a obtenção dos óleos essenciais e extratos não voláteis para desenvolvimento de novas notas aromáticas para perfumes e cosméticos.

### 3.3. Óleos Essenciais

Os óleos essenciais apresentam grande importância econômica para diversos ramos da indústria mundial. Estes são utilizados como matéria-prima na indústria de alimentos e bebidas como aromatizantes, na indústria de cosméticos e perfumaria através da incorporação de novos aromas. Apresentam crescente utilização na área farmacêutica devido às propriedades medicinais comprovadas e fortemente incentivado pelo conhecimento de gerações no uso destes produtos pela medicina popular.

De acordo com Serafini et al. (2001), os óleos essenciais podem ser definidos como o material volátil presente em plantas e, geralmente, de odor e fragrância característica. São misturas complexas de terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Também podem conter pequenas quantidades de diterpenos e outros componentes, que variam em função da planta. Estes são obtidos a partir de diversas fontes vegetais, desde folhas e ervas, passando por raízes e cascas chegando até sementes.

Existem duas classificações para óleos vegetais de acordo com sua composição e meio de extração, podendo ser classificado de óleo vegetal, quando formado basicamente por triglicerídios de difícil evaporação, utilizado na indústria farmacêutica e de cosméticos, já a classificação de óleo essencial ocorre quando o mesmo é formado por mono e sesquiterpenóides de fácil vaporização com ampla aplicação na formulação de perfumes (BANDONI, 2000), devido às características aromáticas do óleo.

Devido ao uso destes compostos aromáticos, pesquisas incentivando o desenvolvimento de novos produtos baseados em plantas aromáticas estão sendo cada vez mais difundidas no meio científico, comprovando suas propriedades como moléculas biologicamente ativas. A partir disso, nota-se um aumento na demanda por matérias-primas produtoras de óleos essenciais, a garantia de qualidade dos produtos obtidos, maior disponibilidade comercial dos óleos essenciais e, conseqüentemente, uma sistematização da produção em larga escala. Observa-se

que a maioria dos estudos de desenvolvimento de tecnologia relativo a esta área do conhecimento ainda são realizados em escala laboratorial.

O óleo essencial tem dois grandes mercados. O primeiro é definido pelas suas características organolépticas, utilizado primordialmente pela indústria de sabores e fragrâncias. O segundo é o que se nutre de seus distintos componentes, isolados ou não.

Na indústria cosmética, principalmente para elaboração de perfumes, a importância comercial do óleo essencial é singularmente relevante, pois muitos cosméticos têm um posicionamento no mercado devido quase exclusivamente à fragrância que contêm. E de forma especial merece destaque o mercado de fragrâncias: perfumes, águas-de-colônia, colônias e extratos. Outros produtos importantes são os dentifrícios, por seu grande consumo de derivados de menta. Já na indústria alimentícia, serve para elaboração de sabores, aditivos e bebidas (BANDONI, 2008).

A indústria de óleos essenciais no Brasil, apesar da forte participação no mercado mundial (BIZZO et al., 2009), ainda está em processo de desenvolvimento. Várias tentativas de uma melhor organização das destilarias de óleos essenciais, através da criação de cooperativas e redes de cooperação entre universidades e produtores, estão sendo implementadas. Estes projetos têm como objetivo fornecer maior visibilidade à cadeia produtora de óleos essenciais e tornar o processo de produção mais eficiente, o controle de qualidade mais efetivo e a comercialização mais rápida.

### **3.4. Processos de extração**

Conforme informações da literatura, os processos mais utilizados para obter extratos voláteis e não voláteis a partir de plantas aromáticas são a hidrodestilação, a extração supercrítica e a destilação por arraste a vapor. No entanto, cada método de extração é capaz de produzir um tipo diferente de extrato com composição química distinta, ainda que se utilize a mesma espécie vegetal (WOLFFENBUTTEL, 2010). De acordo com Serafini et al. (2001), em laboratório, a hidrodestilação e a

extração com CO<sub>2</sub> supercrítico concentram os estudos de extração, enquanto que em escala industrial, a destilação por arraste a vapor e a extração supercrítica dominam os processos de obtenção de óleos essenciais. Neste trabalho serão realizados estudos sobre o processamento de óleo essencial de marcela, a partir das flores e ramos, por destilação por arraste a vapor e por extração com fluido supercrítico.

#### **3.4.1. Arraste a vapor**

A técnica de destilação por arraste a vapor é uma das mais antigas e utilizadas nas operações de extração empregadas nos processos associados à indústria química. A destilação utilizando vapor de água é uma operação unitária baseada na diferença de volatilidade de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal. A indústria prefere esta técnica devido a sua maior simplicidade e economia, assim como possibilita o processamento de quantidades significativas de material vegetal de uma única vez (GUENTHER, 1976). O fato de ser mais barata quando comparada com os métodos tecnológicos mais avançados, a exemplo da extração com fluido supercrítico (CASSEL e VARGAS, 2006), também justifica a preferência do setor industrial.

Este tipo de técnica pode ser realizada através do processo em escala laboratorial, piloto e industrial. É uma técnica simples e consiste em fazer circular vapor d'água por um recipiente onde contenha o material a ser extraído (CASSEL e VARGAS, 2008). A passagem do vapor promove a quebra das bolsas intercelulares da planta liberando o óleo essencial, que por sua vez vaporiza e é carregado junto com o vapor d'água para o topo do recipiente para se encaminhar a próxima etapa do processo que consiste em um resfriamento rápido com água através de um condensador. O produto desta condensação é separado em duas fases líquidas em outro recipiente onde é possível observar a imiscibilidade do óleo com a água.

#### **3.4.2. Extração com fluidos supercríticos**

A extração com fluido supercrítico pode ser definida como a solubilização de determinados compostos de uma matriz sólida ou líquida em um solvente nas

condições supercríticas. Conforme Cassel et al. (2007), a extração supercrítica é um processo de separação que vem sendo muito utilizado nas extrações de compostos ativos presentes em plantas, visto que o solvente universal utilizado, dióxido de carbono, apresenta inúmeras vantagens em relação aos solventes orgânicos tradicionais usados em processos de extração, sendo que sua não toxicidade é uma propriedade fundamental quando se trata de produtos naturais.

Segundo Moore et al. (1994), a extração com fluidos supercríticos, em escala industrial, teve seu início na Alemanha, no final dos anos 70, com o processo de descafeinação do café. Este tipo de iniciativa foi consequência das exigências de um mercado consumidor de produtos com características especiais, normalmente relacionados com a saúde como produtos sem colesterol, com baixo teor de gorduras e sem cafeína.

Quando comparados aos métodos tradicionais de extração e separação, verifica-se que o processo em questão apresenta características importantes (SERAFINI et al., 2001). Dentre essas se tem:

- o elevado potencial de solubilização de compostos orgânicos de médios e elevados pesos moleculares em fluidos supercríticos, quando comparada à solubilidade dos mesmos em fluidos na fase vapor;
- as baixas temperaturas críticas de determinados solventes supercríticos, que permitem a extração de produtos termolábeis, sem que ocorra a alteração nas propriedades dos compostos extraídos;
- a eficiência energética do processo;
- facilidade de separação solvente/extrato.

Grosso et al. (2010) comentam no seu trabalho que para se realizar um processo de extração supercrítica (EFS), é necessário que se conheça as características da matéria-prima: a concentração inicial do soluto na matriz vegetal, a composição da mistura do soluto, a umidade e os pré-tratamento da matéria-prima, como secagem e moagem, os parâmetros de processo empregado na



extração: pressão, temperatura, vazão do solvente, e os dados da fase fluida em equilíbrio.

Na literatura, há informações de que a extração supercrítica é uma tecnologia que exige um alto custo do investimento inicial em comparação com os equipamentos clássicos característicos de processos que operam em baixas pressões. No entanto, Perrut (2000) apresenta uma correlação entre um índice de preços, vazão de fluido supercrítico e volume total de produto para unidades de laboratório, piloto e industrial, mostrando que a amortização do capital decresce quando a capacidade da planta cresce. Isto incentivaria a construção de plantas múltipropósito, mas há a limitação da imposição da qualidade e normas principalmente no caso de fármacos. A limpeza da planta entre um e outro processamento não deve ser subestimada na estimação do custo. A manutenção deve ser feita de forma preventiva, pois em função dos equipamentos de alta pressão é necessária inspeção periódica para eliminação de perigos inerentes à operação. Em contrapartida o custo de operação é baixo, pois o item que mais contribui é a mão de obra, que depende das condições locais e da duração do processo, se este ocorrer em batelada.

#### 3.4.2.1. Fluidos supercríticos (SCF)

Fluido supercrítico é qualquer substância que se encontra acima da temperatura e da pressão crítica. Não existem fluidos supercríticos na natureza. As substâncias são levadas a este estado pela variação de pressão e/ou temperatura. A Figura 3.2 apresenta a região de estado supercrítico de uma dada substância no diagrama pressão *versus* temperatura. Este diagrama mostra três curvas: curva de sublimação, de fusão e de ebulição; e correspondem aos estados gasoso, líquido e sólido.

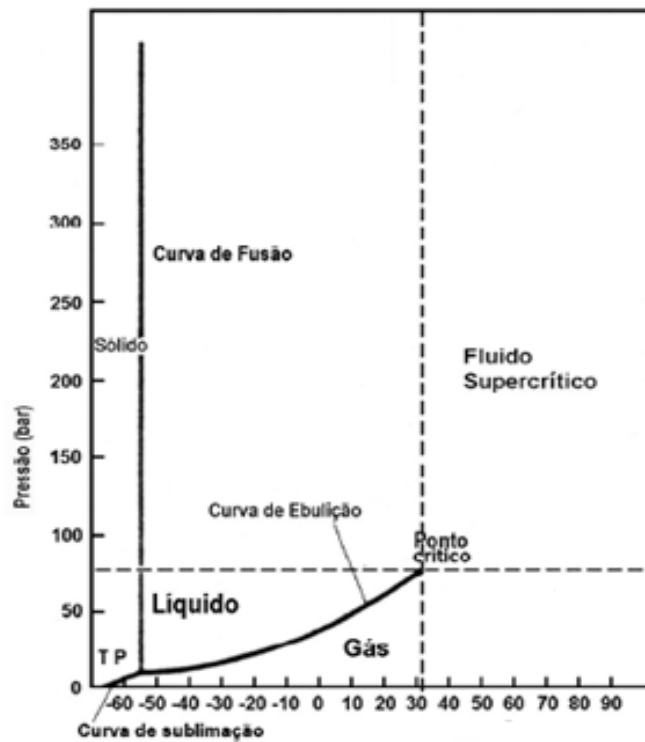


Figura 3.2. Diagrama de fases destacando a região supercrítica para uma substância pura.

Fonte: Taylor (1996).

As propriedades físicas de um fluido supercrítico são intermediárias entre um gás e um líquido típicos. Por exemplo, um fluido supercrítico pode ter a densidade que oscila entre aquelas exibidas pelos gases até valores típicos dos líquidos, quando o fluido é comprimido a altas temperaturas (Maul, 1999).

O dióxido de carbono é o solvente universal da extração supercrítica, tornando esta uma tecnologia limpa e reciclável. Por ser um solvente não tóxico, insípido, inodoro, inerte e não inflamável traz inúmeras vantagens para o processo. Além de não degradar nem oxidar os extratos, obtendo-se produtos de alta qualidade. Segundo Mchugh e Krukonis (1986), o  $\text{CO}_2$  é uma substância barata e está disponível em alta pureza e é abundante na natureza; não requer um sistema adicional de recuperação do solvente, possibilitando etapas de reciclagem; não é explosivo e com isso fortalece a segurança do processo.

Neste trabalho o  $\text{CO}_2$  foi o solvente escolhido para a extração supercrítica devido às inúmeras vantagens já citadas anteriormente. Porém, existem outros gases que também têm propriedades solventes no estado supercrítico, mas por

razões de custo, toxicidade, perigo de explosão, inflamabilidade e propriedades adversas, poucos são usados comercialmente. Por exemplo, os fluidos contendo clorofluorcarbono causam destruição da camada de ozônio; o óxido de nitrogênio apresenta tendência de decompor espontaneamente sob certas condições; o propano pode formar misturas explosivas com o ar sob certas condições e a água tem as propriedades críticas muito elevadas. As propriedades críticas de alguns desses fluidos podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Solventes mais utilizados em processos de extração supercrítica.

Solvente	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (bar)
Xenônio	16,6	57,6
Trifluormetano	25,9	46,9
Clorotrifluormetano	29,0	38,7
<b>Dióxido de Carbono</b>	<b>31,0</b>	<b>72,9</b>
Monóxido de Nitrogênio	36,5	71,7
Sulfeto de Hexafluor	45,5	37,1
Cloro difluormetano	96,4	48,5
Propano	96,8	42,4
Amônia	132,4	111,3
Tricloro flúor metano	198,0	43,5
Água	374,0	217,7

Fonte: Taylor (1996).

Sem dúvida, uma das principais limitações do uso da extração supercrítica, particularmente no Brasil, é o elevado custo dos equipamentos disponíveis comercialmente quando comparados a outros sistemas existentes no mercado. Baseado nisso, o Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) da PUCRS, desenvolveu sua própria Unidade Piloto de Extração Supercrítica (CASSEL et al., 2011). Os processos de extração supercrítica em escala piloto são empregados basicamente no desenvolvimento de processo, visando o *scale-up* para processos industriais e também na produção de extratos de elevado valor agregado que necessitam de volume não muito grandes. Entre as aplicações mais comuns se encontram as extrações de aromas e fragrâncias de alto valor agregado.

### **3.5. Análises dos extratos**

As análises foram feitas conforme os tipos de extratos obtidos. Para os extratos voláteis, resultantes da extração por arraste a vapor, foram realizadas a análise olfatométrica e análise química para identificação dos compostos através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM). Para os extratos não voláteis, obtidos através da extração supercrítica, somente foi realizada a análise olfatométrica.

#### **3.5.1. Cromatografia Gasosa/espectrometria de massas**

Segundo Serafini et al. (2001) a cromatografia gasosa é uma técnica muito usada na quantificação e identificação dos componentes presentes nos óleos essenciais. Sua importância tem aumentado nos últimos anos em função da evolução da tecnologia aplicada aos equipamentos, principalmente os detectores e as colunas cromatográficas que permitiram uma maior eficiência na separação, identificação e quantificação dos compostos dos óleos essenciais. Esta técnica apresenta como princípio a separação dos componentes voláteis de um líquido, no qual é volatilizado em uma coluna cromatográfica empacotada. A mesma é formada por uma fase estacionária, onde se processa a separação da amostra, visto que alguns compostos são adsorvidos, enquanto outros são arrastados pela fase móvel que normalmente é composta pelos gases hidrogênio ou hélio. Os componentes são separados devido à diferença dos coeficientes de partição, isto é, os compostos que apresentam maior afinidade com a fase estacionária saem depois da coluna cromatográfica.

Um dos métodos mais eficientes para o estudo da composição dos óleos essenciais é a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM). É um método adequado para a identificação devido aos componentes do óleo serem compostos voláteis de baixo peso molecular. O óleo essencial é injetado no cromatógrafo, sem nenhum tratamento prévio, o qual elimina possíveis modificações na composição da amostra ou na estrutura de seus constituintes devido ao pré-tratamento. Não se eliminam as alterações ocasionadas pela temperatura da análise, que pode afetar componentes termossensíveis. No

cromatógrafo, os componentes do óleo essencial se separam e, em seguida, penetram no espectrômetro de massas, que registra o correspondente espectro de cada uma das substâncias separadas. Os constituintes do óleo essencial são identificados por comparação aos diferentes padrões de fragmentação que se observam em seus espectros de massas presentes em bibliotecas de espectros, onde se relacionam os espectros obtidos das análises com os do banco de dados de bibliotecas. Existem bases de dados, como a biblioteca Adams (2007), com os espectros de massas de muitos componentes (SERAFINI et al., 2001).

### **3.5.2. Análise Olfatométrica**

Análise sensorial compreende um conjunto de técnicas produzindo resultados confiáveis sobre as respostas dadas aos sentidos e estímulos. Esta técnica se refere à medição e quantificação dos produtos avaliados pelos sentidos humanos (MONTENEGRO et al. 2008). As análises sensoriais, onde se encontra a análise olfatométrica, são realizadas a partir de uma equipe de julgadores previamente treinados que avaliam o produto de interesse através do fornecimento de atributos a perguntas específicas, indicando a intensidade dos mesmos em uma ficha de avaliação previamente organizada (BISPO et al., 2005). Os resultados das avaliações sensoriais realizados a partir desses julgadores são tratados utilizando métodos estatísticos como: análise de componentes principais – PCA (DELLA MODESTA et al., 2005; MONTENEGRO et al., 2008) e análise de variância - ANOVA (BISPO et al., 2005 ).

A percepção do nariz humano de compostos voláteis, liberados a partir de alimentos e fragrâncias, depende da extensão da liberação da matriz e as propriedades do odor dos compostos. Sabe-se que apenas uma pequena parte do grande número de compostos voláteis que ocorrem em uma matriz perfumada contribui para percepção do seu odor (VAN RUTH, 2001; GROSCH, 1994 ). Para o caso de estudo de análise sensorial olfatométrica, segundo Van Baren (2008), muitos dos compostos detectados por cromatografia gasosa (GC) não contribuem para a percepção de aromas e fragrâncias quando presentes em concentrações abaixo do limiar de detecção. Em geral, a importância sensorial de um composto de odor ativo depende de sua concentração na matriz e no limite de detecção do nariz

humano. Além disso, a medida imprevisível de interação de moléculas de sabor com as outras, e com outros componentes dos alimentos (lipídios, proteínas, carboidratos etc) também devem ser considerados.

O advento da cromatografia gasosa-olfatometria (GC-O), na década 1960-1970, foi o início de pesquisas no campo de aromas e fragrâncias, pois permitiu respostas sensoriais correlacionando-se com produtos químicos voláteis (BAREN, 2008).

### **3.6. Modelagem Matemática**

#### **3.6.1 Destilação por arraste a vapor**

De acordo com Cassel et al. (2009), a modelagem matemática da destilação por arraste a vapor deve ser considerada como uma etapa inevitável para projetar plantas industriais. Os modelos matemáticos são usados para simular um processo sem a necessidade de procedimentos experimentais para conhecer o comportamento do processo da extração. Conseqüentemente, a importância da modelagem matemática do processo de destilação por arraste a vapor é permitir estratégias alternativas para avaliar a seleção das condições das variáveis do processo.

Na literatura, há alguns estudos sobre a modelagem do processo de extração de óleo por arraste a vapor e hidrodestilação. Spiro e Selwood (1984) interpretaram seus resultados em termos de um modelo baseado na teoria da extração em estado estacionário. Os autores apresentaram um estudo do efeito do tamanho da partícula na extração e relacionaram o coeficiente de difusão da cafeína nas partículas de café como sendo da ordem significativa de  $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ . Spiro e Page (1984) estudaram os aspectos hidrodinâmicos e os mecanismos relevantes da infusão da cafeína do café. Mediram a taxa de extração da cafeína em várias velocidades de rotação e encontraram que a etapa determinante para a extração dos discos de café revestidos era a difusão da cafeína através da partícula da semente, onde o coeficiente de difusão da cafeína estava aproximadamente  $2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ . Spiro et al. (1990) relataram a cinética da extração do rizoma do gengibre com diclorometano,

etanol, 2-propanol e uma mistura da acetona-água. Em seu modelo, todas as extrações foram modeladas admitindo três estágios: um estágio de lavagem inicial, um estágio de extração rápida e um estágio de extração mais lenta, com coeficiente de difusão diferente em cada estágio. O coeficiente de difusão do constituinte solúvel através das partículas (estágio mais lento) foi da ordem de  $10^{-13}$  a  $10^{-12}$  ( $m^2/s$ ) e de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  ( $m^2/s$ ) no estágio rápido. Benyoussef et al. (2002) descreveram a modelagem do processo de extração do óleo essencial de uma matriz vegetal usando dois modelos de difusão: o primeiro considera somente o mecanismo difusivo na representação do processo extrativo, enquanto o segundo modelo admite que a espécie transferida é modelada adicionando efeitos competitivos de caráter cinético ao difusivo. Cassel et al. (2009) usaram um modelo difusivo para simular os dados de extração de óleo essencial de alecrim, manjerição e lavanda *versus* tempo. Os autores usaram um modelo representado pela segunda lei de Fick e apresentaram os seguintes valores de difusividade efetiva para as espécies alecrim, manjerição e lavanda:  $4,36 \times 10^{-11} m^2/s$ ,  $5,96 \times 10^{-11} m^2/s$  e  $3,32 \times 10^{-11} m^2/s$ , respectivamente.

Sovová e Aleksovski (2006) usaram um modelo matemático onde dois tipos de partículas são consideradas. A primeira constitui a parcela de extração de soluto a partir das partículas depositadas sobre a folha na forma de tricomas glandulares e a segunda estruturas mais internas e aprisionadas no interior da matriz vegetal. O modelo matemático desenvolvido é solucionado analiticamente e possui duas constantes de tempo a serem determinadas.

Cerpa et al. (2008) desenvolveram um modelo constituído de três etapas para extração do óleo. A primeira está vinculada ao processo de liberação do óleo devido a um processo de transpiração decorrente do fenômeno térmico, em seguida, a superfície fica saturada do óleo e este é transportado para o fluido com ausência significativa de resistência ao transporte. Na última etapa é considerada a existência de uma resistência ao transporte do óleo na fase vapor.

Xavier et al. (2011) adotaram um modelo apoiado no conceito de partículas intactas e quebradas para descrever o transporte do óleo mediante o uso de equações diferenciais para as fases fluida e sólida em um leito de extração. Em uma

primeira etapa o óleo é retirado de células quebradas e é assumida a inexistência de resistência externa, ou seja, a fase fluida se encontra em equilíbrio com a sólida. Na segunda etapa a extração está associada à difusão a partir de células internas de matriz vegetal sendo controlada por outra forma de resistência de massa.

### **3.6.2. Extração supercrítica**

A modelagem matemática do processo de extração supercrítica é um passo inevitável na concepção de plantas industriais com boas condições operacionais. A modelagem matemática é realizada através do estabelecimento de equações diferenciais com base na transferência de massa na fase fluida solvente e na fase sólida ao longo do leito (BARROSO et al., 2011).

Dentre os diferentes modelos matemáticos disponíveis para descrever a extração de solutos de matrizes sólidas se podem citar modelos empíricos, modelos com origem na equação diferencial de transferência de massa em uma única fase do processo extrativo, modelos estabelecidos via analogia da transferência de massa com fenômenos de transporte de calor, modelos com origem em balanços de massa nas duas fases que constituem o leito de extração, além de combinações entre eles (REVERCHON, 1997).

Para modelos empíricos, Reverchon (1997) dá exemplos de autores que representaram o rendimento em função do tempo de extração em termos de uma equação empírica que considera um rendimento máximo num tempo infinito. Ele menciona que outros autores trataram a extração com fluido supercrítico (EFS) como uma reação química e utilizaram uma constante cinética ao invés de relacionarem transferência de massa e equilíbrio.

Modelos com enfoque empírico são úteis quando a informação sobre os mecanismos de transferência de massa e relações de equilíbrio não está disponível, entretanto tais modelos são pouco mais que uma técnica de interpolação para os resultados experimentais (REVERCHON, 1997). Portanto, sua única vantagem é a sua simplicidade.



Os modelos baseados em analogias de transferência de massa assumem que a segunda lei de Fick para a difusão descreve o processo de EFS. Reverchon et al. (1993) utiliza o modelo de esfera única, com variação da concentração apenas na direção radial da esfera, para modelar a extração a partir de várias matrizes herbáceas, com dados obtidos em escala laboratorial. O autor assume que uma condição de contorno convectiva se estabelece na superfície da esfera em contato com o fluido, sendo o coeficiente de transferência de massa avaliado a partir de uma correlação disponível na literatura.

O último grupo de modelos tem forte significado físico e inclui coeficientes de transferência de massa nas fases fluida e sólida, ou em apenas em uma das fases. Eles levam em conta as características da matriz vegetal, ou seja, o tamanho das partículas e a porosidade do leito. Apesar da necessidade da determinação de vários coeficientes, esses modelos refletem os mecanismos físicos existentes no processo de extração: relações de equilíbrio e mecanismos de transferência de massa. Três grupos principais de modelos baseados em balanços de massa diferencial podem ser considerados. O primeiro pressupõe que a resistência à transferência de massa externa controla a extração. Um segundo grupo descreve a difusão dentro da partícula, como etapa controladora, (GROSSO et al., 2010). A terceira classe de modelos matemáticos vem sustentada por equações diferenciais, deduzidas de acordo com os fundamentos da transferência de massa para as duas fases, solvente e material sólido, que constituem o leito do extrator, e pode-se dizer que são os modelos mais usados atualmente para simular a EFS (REVERCHON, 1997).

Sovová (1994) desenvolveu um modelo para o processo de extração supercrítica que leva em consideração inicialmente uma massa de soluto de fácil acesso, etapa controlado pelo equilíbrio de fases e num segundo momento uma massa de soluto de difícil acesso, etapa controlada pela transferência de massa. Com base nestas hipóteses a autora desenvolve o modelo matemático e apresenta sua solução analítica.

Reverchon (1996) apresenta um modelo, onde o óleo essencial é considerado um único elemento, sem efeitos de dispersão axial ao longo do leito,

supondo que a massa específica e a taxa de escoamento do solvente ao longo do leito são constantes. Com estas hipóteses o balanço de massa em um elemento de altura infinitesimal do leito, gera equações diferenciais parciais que descrevem o fenômeno da transferência de massa nas fases que constituem o extrator. Vargas et al. (2006) estudaram obtenção de óleo essencial a partir da extração supercrítica de carqueja (*Baccharis trimera*) usando CO<sub>2</sub> supercrítico em escala laboratorial e empregaram o modelo apresentado acima para simular os dados mediante o ajuste dos parâmetros desconhecidos do modelo a partir dos dados experimentais rendimento *versus* tempo. Segundo os autores, o modelo representou adequadamente os dados experimentais.

Sovová (2005) realiza um estudo aprofundado sobre diferentes hipóteses na construção de modelos matemáticos associados à extração supercrítica e apresenta várias soluções para diferentes considerações. Neste mesmo trabalho a autora aborda os conceitos de células intactas e quebradas e sua vinculação com os diferentes mecanismos que acabam controlando o fenômeno de transferência de massa.

Modelos complexos que contemplam o balanço de massa nas fases sólida e fluida em um extrator tem sido proposto na literatura. Dependendo das hipóteses assumidas esses modelos poderão ser solucionados analiticamente ou numericamente. O importante, é que esses modelos apresentem o fenômeno de transferência de massa que esteja ocorrendo no extrator. Meireles et al. (2009) propõem um modelo bastante complexo e o aplicam ao estudo de extração de vetiver sendo necessário para tanto o uso de métodos de diferenças finitas para solucionar as equações diferenciais do modelo matemático.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Material vegetal

O material vegetal utilizado nos experimentos foi adquirido de um fornecedor da cidade de Santo Antônio da Patrulha, que está localizada no sul do Brasil. A matéria-prima consiste das partes aéreas secas de *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. composta de inflorescências e ramificações. A relação entre a massa de ramificações e a massa de flores em função da massa total do material é  $44,6\% \pm 2,5$  e  $55,4\% \pm 2,5$ , respectivamente.

### 4.2. Arraste a vapor

Os óleos essenciais da *Achyrocline satureioides* foram obtidos através da extração por arraste a vapor no equipamento em escala piloto instalado no Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) da Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

O equipamento de extração por arraste a vapor (Figura 4.1) utilizado neste trabalho possui um vaso de extração com capacidade de 10 L de volume útil. A unidade piloto foi projetada para operar até 3,5 bar (pressão absoluta). A geração de vapor é feita por uma caldeira elétrica de 1 kW/h com capacidade de 20 L e a condensação da mistura vapor-óleo essencial ocorre em um trocador de calor multitubular tipo casco-tubo. A interface com o operador do equipamento é feita por intermédio de um *software* de controle que apresenta gráficos de tendência e *displays* de variáveis como temperatura em diversos pontos do processo, vazão, pressão e volume de óleo. Estes dados são armazenados em banco de dados que é também compartilhado com o *software* de gerenciamento das bateladas. O *software*

de gerenciamento permite a visualização e análise dos dados de processo das extrações, como tempo de extração, porosidade do leito, quantidade de vapor empregada e rendimento de óleo essencial.

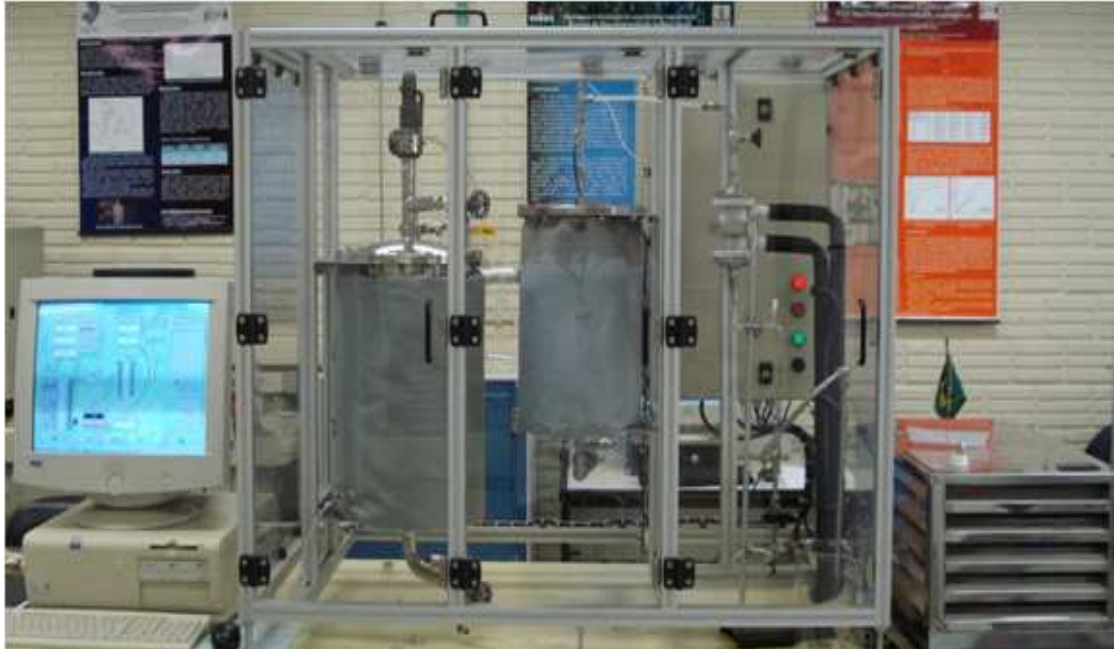


Figura 4.1. Equipamento de destilação por arraste a vapor em escala piloto, situado no LOPE.

As partes aéreas de *A. saturoioides* foram colocadas no interior da câmara de extração, constituindo um leito fixo de extração através do qual o vapor passa, promovendo a extração dos compostos voláteis presentes nas partes aéreas da marcela. Foram definidas cinco pressões: 1.0; 1.5; 2.0; 2.5 e 3.0 bar. As extrações foram realizadas em triplicata. As massas médias de quantidade de planta utilizada para extração dos extratos voláteis de marcela para cada condição de extração estão especificadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Massa média de planta utilizada para extração por arraste a vapor do óleo essencial de marcela nas respectivas pressões.

P (bar)	Massa de planta (g)
1,0	723,76
1,5	657,17
2,0	641,07
2,5	653,47
3,0	661,12

O processo extrativo é dividido em duas etapas: a primeira etapa tem por objetivo gerar vapor saturado na pressão previamente definida e aquecer o sistema, enquanto a segunda etapa consiste da extração propriamente dita, onde são determinadas as curvas de extração, volume do óleo *versus* tempo. A etapa de extração é encerrada quando a variação de volume de óleo essencial no separador não é observada mediante três medições consecutivas. Os dados em volumes foram transformados em massa por meio da determinação experimental de massa específica.

#### 4.2.2. Modelagem matemática para arraste a vapor

A transferência de massa do óleo no processo de arraste a vapor é assumida como sendo controlado pelo mecanismo difusivo no interior de estrutura vegetal. Devido à forma das flores utilizadas na extração, a geometria retangular foi adotada para descrever a matriz vegetal. A unidimensionalidade da transferência de massa foi assumida tendo em vista as dimensões do material vegetal utilizado na extração. O óleo essencial é considerado como um único componente. Neste cenário, a segunda lei de Fick é escrita para representar matematicamente o fenômeno de transferência de massa:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (4.1)$$

em  $-a < x < a$  e  $t > 0$ . A placa plana está sujeita a condições de contorno convectivas iguais nas bordas, o que permite assumir a simetria com relação à linha central da placa ( $x = 0$ ):

$$\text{em } x = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad (4.2)$$

$$\text{em } x = a, \quad -D \frac{\partial C_A}{\partial x} = k_c (C_A - C_{A\infty}) \quad (4.3)$$

As substâncias extraídas encontram-se uniformemente distribuídas, inicialmente na partícula, logo para  $t = 0$ ,  $C_A = C_{A0}$ . Nas equações anteriores,  $a$  é a espessura da metade da placa,  $k_c$  é o coeficiente superficial de transferência de massa,  $D$  é o coeficiente de difusão efetivo,  $C_A$  é a concentração mássica de soluto A na partícula,  $C_{A0}$  concentração inicial do soluto e  $C_{A\infty}$  é a concentração do soluto A no fluido.

A equação 4.1 é uma equação diferencial parcial que sujeita à condições específicas pelas equações 4.2 e 4.3 e satisfazendo a condição inicial apresentada é passível de solução analítica pelo método clássico de separação de variáveis (OZISIK, 1993). Crank (1975) usando este método apresenta a solução do problema matemático apresentado em termos de massa total coletada para um determinado tempo  $t$  de extração dividido pela mesma quantidade que seria obtida para um tempo de extração infinito, conforme a seguinte equação:

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt / a^2)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (4.4)$$

onde  $\beta_n$  são zeros da seguinte equação

$$\beta \operatorname{tg} \beta = L \quad (4.5)$$

com o parâmetro  $L = \frac{ak_c}{D}$ .

### 4.2.3. Análise da Composição Química

A análise da composição química do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* foi realizada por cromatografia gasosa, acoplada a um detector de espectrometria de massas (equipamento Hewlett Packard – Agilent sistema GC/MS, GC modelo 7890A e detector de massas modelo 5975C). O óleo essencial coletado foi desidratado, utilizando sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), e após diluído em ciclohexano (P.A) na proporção 1:2.

A coluna que foi utilizada é do tipo HP-5MS (Hewlett Packard - Agilent, 5% fenil metil silox, 30m x 250 µm de diâmetro interno com espessura de filme de 0,25 µm). A programação de temperatura do forno começa em 60°C, que se mantém durante 8 min, aumentando a 3°C/min até 180°C, mantendo esta temperatura por 1 min, aumentando a 20°C/min até 250°C e mantendo essa temperatura por 10min. O gás de arraste que foi utilizado é o Hélio com fluxo de 0,79913 mL/min, temperatura do injetor 250°C, volume de injeção 0,2 µl, no modo *split*, razão de *split* 1:55. A faixa de massa de análise foi de 50 a 700 u.m.

A identificação dos componentes foi realizada através da comparação entre os espectros de massa obtidos experimentalmente com os espectros de massa dos compostos puros armazenados na biblioteca de referência (ADAMS, 2007).

#### **4.4. Extração supercrítica**

As extrações foram realizadas com 0,07 kg de amostras das partes aéreas de marcela. O equipamento utilizado foi uma unidade piloto de extração supercrítica que se encontra instalado no Laboratório de Operações Unitárias da Faculdade de Engenharia da PUCRS (Figura 4.2) e o solvente utilizado foi o dióxido de carbono 99,9% (Air Products).

O diagrama esquemático do equipamento é apresentado na Figura 4.3. Este aparato experimental inclui dois cilindros de armazenagem de CO<sub>2</sub> (T1, T2), um condensador (C1), duas bombas de alta pressão (P1, P2), uma bomba de co-solvente (CP1), dois pré-aquecedores (W1, W2), três vasos de extração de 1.000 mL (V1), 500 mL (V2) e 100 mL (V3), dois sistemas de coleta de extratos, um sistema de medição de vazão mássica, dois softwares de monitoramento e um sistema de controle automatizado. Especificamente para o estudo em questão foi utilizado o vaso de extração de 500 mL.

A etapa de extração supercrítica consistiu em pressurizar o solvente (dióxido de carbono líquido) com uma bomba de alta pressão. Posteriormente este fluido pressurizado percorreu o pré-aquecedor, elevando sua temperatura e promovendo assim a sua passagem do estado líquido para estado supercrítico. Nesta condição,

o fluido foi introduzido no vaso de extração. Foram selecionadas duas condições de temperatura e quatro condições de pressão, conforme Tabela 4.1. A definição da pressão e da temperatura do vaso extrator influi diretamente na seletividade e no rendimento do soluto de interesse, logo estas condições foram definidas em função de uma avaliação prévia do potencial aromático dos extratos supercríticos de marcela. Estas condições foram resultantes de uma análise sensorial exploratória realizada previamente na Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade de Buenos Aires (Argentina).

Após a etapa de extração, através de uma rápida expansão ocorrida na válvula micrométrica, o soluto precipitou-se no vaso separador e o solvente foi eliminado ao meio ambiente, passando previamente em um medidor mássico de fluxo.

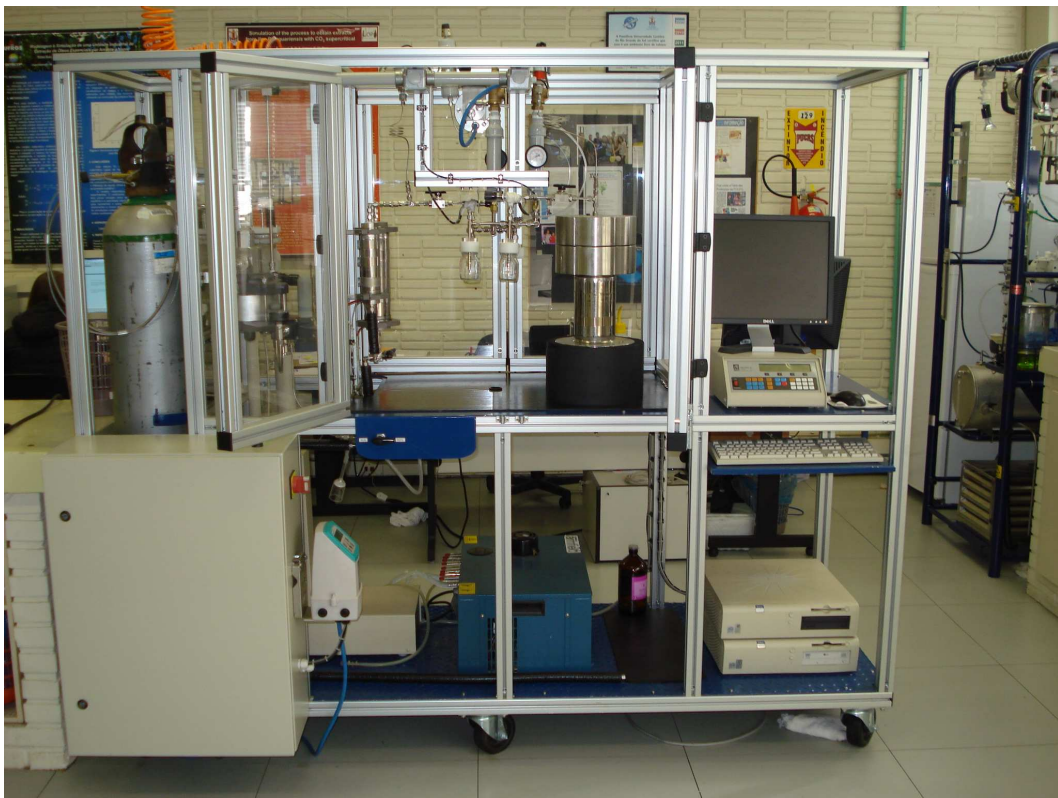


Figura 4.2. Unidade Piloto de Extração Supercrítica.

Para cada uma das extrações (Tabela 4.1) foram geradas curvas de rendimento versus tempo. Estas foram obtidas experimentalmente determinando a massa de soluto extraída a cada 10 min, em uma balança analítica (modelo AW-



220, marca Marte) e o encerramento do procedimento ocorreu quando a massa no separador mantinha-se constante por três medidas consecutivas.

O cálculo do rendimento de extrato é realizado utilizando a seguinte equação:

$$Rendimento = \frac{m_{extrato}}{m_{planta}} \quad (4.6)$$

Na qual  $m_{extrato}$  é a massa de extrato (g);  $m_{planta}$ , massa de planta utilizada para a extração (g) e  $Rend$  é o Rendimento de extrato (p/p).

Tabela 4.2. Condição de processo.

Extração	Pressão (bar)	Temperatura (K)
1	90	303,15
2	100	303,15
3	110	303,15
4	120	303,15
5	90	313,15
6	100	313,15
7	110	313,15
8	120	313,15

Resistências elétricas são utilizadas ao longo do equipamento com o objetivo de manter a temperatura constante na seção de extração. Para garantir a manutenção de uma liberação constante e estacionária de solvente, a bomba tem seu cabeçote resfriado. A vazão do solvente é medida por medidor de fluxo, 1-300 g/min (Thar 06618-2, EUA). A válvula micrométrica (VC1) é usada para controlar o fluxo de solvente através do equipamento, regulando a pressão no vaso de extração. Resistências elétricas com controle de temperatura são utilizadas também no entorno desta válvula para evitar o congelamento do solvente na etapa de depressurização, devido ao efeito Joule-Thomson do dióxido de carbono. A pressão no extrator é monitorada pelo transdutor, Novus 8800021600 com uma precisão de  $\pm 1,0$  bar. O controlador de temperatura (TC) é conectado a termopares (PT-100, com uma precisão de 0,5K).

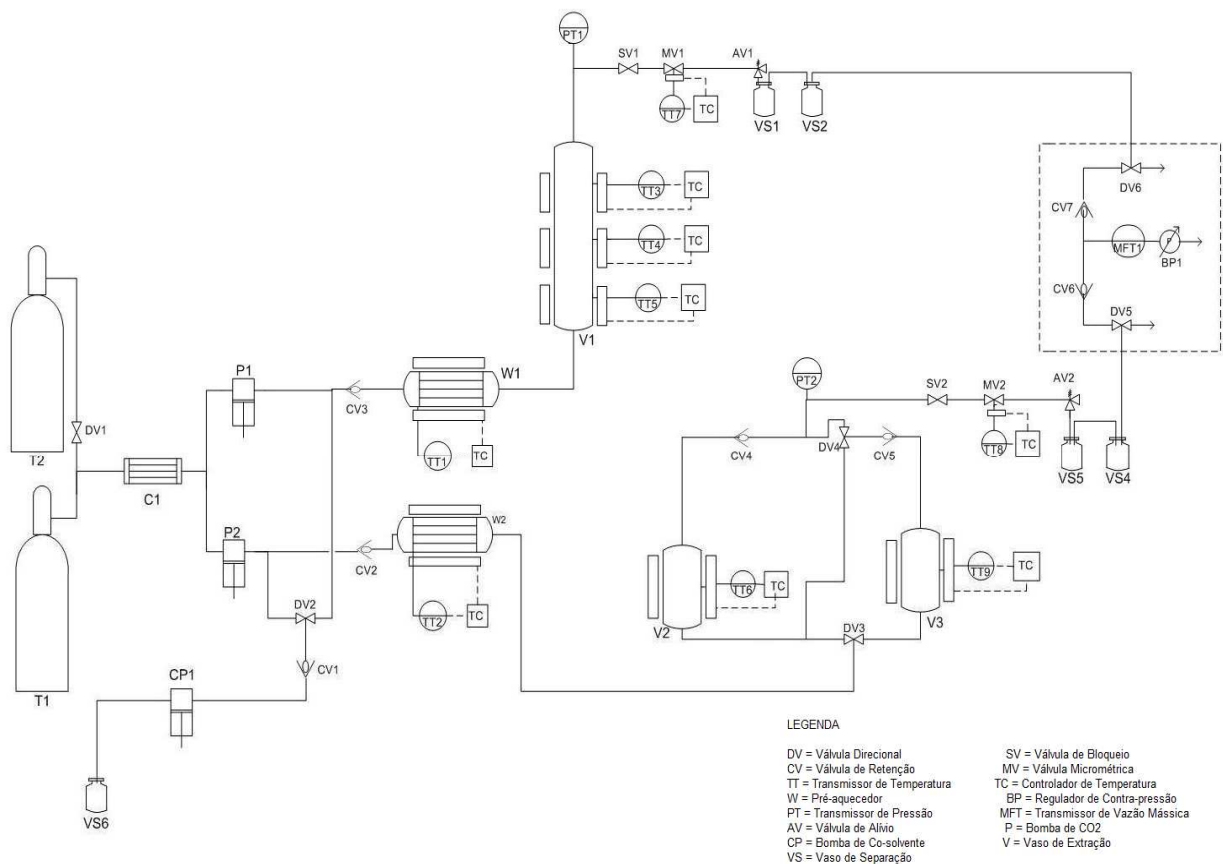


Figura 4.3. Diagrama esquemático do dispositivo experimental para extração supercrítica.

Fonte: Cassel et al. (2011)

A realização dos experimentos de determinação do rendimento *versus* tempo dos extratos de flores de *A. saturoioides* foi feita conforme as condições mais favoráveis de processo. As variáveis de processo que foram estudadas quanto à sua influência no resultado dos rendimentos foram a temperatura e a pressão para uma vazão constante de aproximadamente 450 g/h.

#### 4.4.1. Modelagem matemática para extração supercrítica

O modelo matemático utilizado nesta dissertação para representar a extração supercrítica é baseado em dois períodos para descrever a curva de extração. Um associado à extração das partículas saturadas de extrato de modo que a superfície externa da partícula mantém-se durante toda esta etapa rica em soluto. A etapa seguinte se caracteriza pelos efeitos difusivos internos controlarem o processo extrativo. As equações são baseadas em balanço de massa do soluto. O extrato

(soluto) é considerado um único componente em termos de balanço de massa. As propriedades de transferência de massa do extrato obtido foram consideradas a mesma durante todo o processo. A primeira parte da curva de extração está associada à extração do soluto de fácil acesso. Nesta etapa, assumiu-se que o fluido está em equilíbrio com a fase sólida em todo o extrator. Com essas hipóteses a seguinte expressão pode ser escrita para a taxa de massa de soluto que migra para a fase fluida

$$\dot{m}_A = C_A^* Q \quad (4.7)$$

onde  $C_A^*$  é a concentração de equilíbrio da fase fluida e  $Q$  é a vazão volumétrica de solvente. Para avaliar a curva de extração nesta etapa, a seguinte quantidade é calculada

$$M_A(t) = \int_0^t \dot{m}_A dt. \quad (4.8)$$

O seguinte resultado é obtido a partir das equações (4.7) e (4.8)

$$\frac{M_A(t)}{M_\infty} = \frac{F t}{M_\infty} \quad (4.9)$$

onde o parâmetro  $F = C_A^* Q$  e  $M_\infty$  é o valor máximo de extrato obtido na extração associado ao valor de massa que teoricamente seria obtido para um tempo de extração infinito. É importante mencionar que resultado apresentado na equação (4.9) é válido para  $t \leq t^*$ , sendo  $t^*$  o tempo associado ao início da segunda etapa. O segundo período é controlado pela difusão de soluto a partir de células internas da estrutura vegetal, esta etapa corresponde à difusão a partir de células intactas. Desse modo a formulação matemática para a segunda etapa da extração utilizando o fluido supercrítico é a mesma apresentada nas equações 4.1 a 4.4 para a extração por arraste a vapor.

#### **4.5. Análise Olfatométrica**

A análise sensorial é de fundamental importância na comercialização de óleos essenciais (OE); por esse motivo, foi procurado um grupo de pesquisadores coordenado pelo Dr. Arnaldo Bandoni, da Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade de Buenos Aires na Argentina para realizar esse tipo de análise. Essa avaliação, de caráter exploratório, necessita de trabalhos complementares, uma vez que o parecer do profissional é sempre bastante subjetivo e de difícil padronização para comparação com outros óleos.

Para a análise olfatométrica das amostras dos extratos voláteis e não voláteis de marcela, realizada na Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade de Buenos Aires – Argentina utilizou-se 04 avaliadores que indicaram os atributos de cada amostra e a intensidade das mesmas e, a partir destes resultados, foram definidas pontuações que variaram de 0 a 5. As amostras com maior potencial aromático e, conseqüentemente, maior potencial para aplicação na perfumaria são aquelas que apresentaram as maiores pontuações.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Extração por arraste a vapor

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores experimentais médios das extrações realizadas nas cinco pressões escolhidas, sendo que cada pressão foram realizados experimentos em triplicata. Os valores obtidos correspondem à relação do volume do óleo essencial (mL) com o tempo de extração (min). A partir dos resultados obtidos, foram determinados os valores médios de volume e posteriormente estes valores foram transformados em massa, através do uso do valor da massa específica experimental média do óleo essencial ( $\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$ ).

Tabela 5.1. Dados de rendimento (massa) *versus* tempo, com os respectivos desvios padrão, de OE de marcela extraído por arraste a vapor em 05 diferentes condições de pressão.

t (min)	P (bar)				
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
	M (g)				
0	0	0	0	0	0
5	0,43±0,30	0,51±0,25	0,41±0,08	0,26±0,15	0,50±0,14
10	0,83±0,30	0,87±0,16	0,71±0,13	0,55±0,26	0,76±0,08
15	1,06±0,20	1,05±0,18	0,82±0,16	0,69±0,15	0,88±0,04
20	1,12±0,23	1,26±0,22	0,87±0,21	0,80±0,21	0,95±0,04
25	1,18±0,33	1,31±0,20	0,96±0,21	0,84±0,15	0,99±0,07
30	1,23±0,36	1,39±0,20	1,04±0,21	0,91±0,15	1,02±0,04
35	1,26±0,33	1,41±0,16	1,07±0,22	0,95±0,10	1,07±0,07
40	1,29±0,31	1,41±0,16	1,09±0,24	0,99±0,05	1,11±0,11
45	1,29±0,31	1,41±0,16	1,12±0,19	1,02±0,00	1,14±0,12
50	1,29±0,31	1,41±0,16	1,12±0,19	1,02±0,00	1,14±0,12
55	1,29±0,31	1,41±0,16	1,12±0,19	1,02±0,00	1,14±0,12
60	1,29±0,31	1,41±0,16	1,12±0,19	1,02±0,00	1,14±0,12

De posse dos resultados experimentais das curvas de rendimento foi realizado o ajuste dos parâmetros do modelo de difusão utilizado neste estudo para o processo de arraste a vapor (Tabela 5.2), pela técnica dos mínimos quadrados. Os parâmetros estimados foram coeficiente de transferência convectiva de massa ( $k_c$ ), difusividade efetiva ( $D$ ) e a massa do óleo obtido no estado infinito ( $M_\infty$ ).

Tabela 5.2. Parâmetros do modelo matemático de difusão ajustados para o processo de extração por arraste a vapor do OE de marcela.

P (bar)	$k_c$ (m/s)	$D$ (m <sup>2</sup> /s)	$M_\infty$ (g)
1,0	$2,628 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-11}$	1,300
1,5	$2,033 \times 10^{-6}$	$7,75 \times 10^{-12}$	1,425
2,0	$2,625 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-11}$	1,121
2,5	$1,828 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-11}$	0,901
3,0	$2,632 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-11}$	0,950

A representação das curvas de rendimento *versus* tempo, experimentais e geradas pelo modelo matemático, para as cinco diferentes condições de pressão são mostradas na figura 5.1 e os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para as 05 curvas são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Valores dos coeficientes de correlação relativos às curvas de extração do OE de marcela por arraste a vapor nas 05 condições de pressão estudadas.

P (bar)	$R^2$
1,0	0,9913
1,5	0,9722
2,0	0,9874
2,5	0,9866
3,0	0,9935

A partir de uma análise dos resultados da modelagem matemática do processo de extração por arraste a vapor do óleo essencial de marcela, é possível observar que o modelo selecionado representa muito bem o comportamento experimental, embasado pelos coeficientes de correlação obtidos para as cinco curvas (Tabela 5.3).

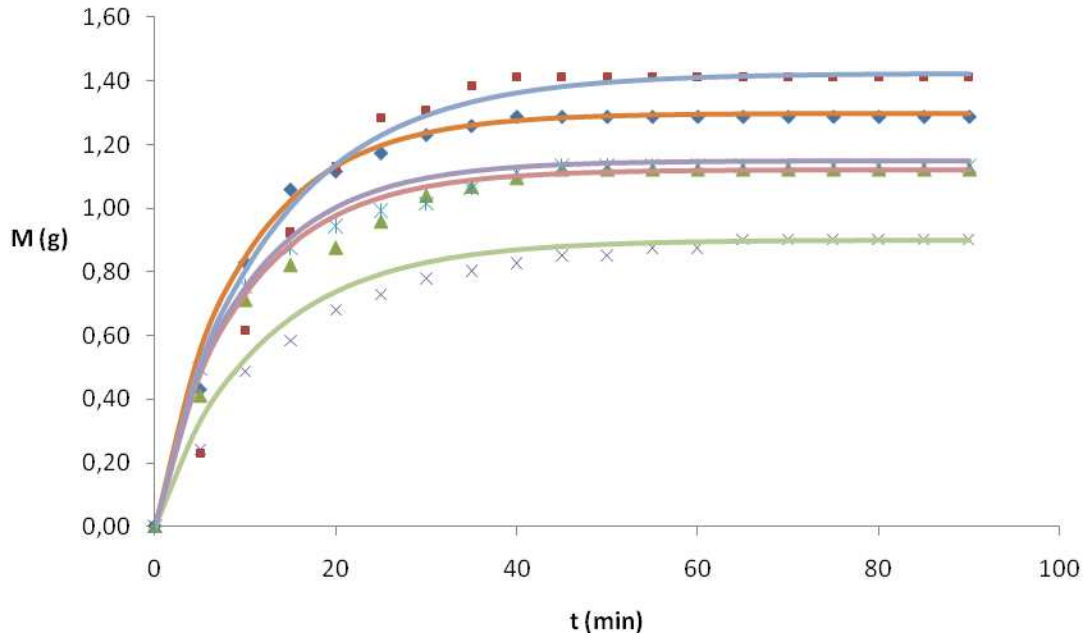


Figura 5.1. Curva da quantidade de massa de OE de marcela extraído em função do tempo: dados experimentais ( $\blacklozenge$  P = 1,0 bar;  $\blacksquare$  P = 1,5 bar;  $\blacktriangle$  P = 2,0 bar;  $\times$  P = 2,5 bar;  $\times$  P = 3,0 bar) e modelo matemático ( $-$  P = 1,0 bar;  $-$  P = 1,5 bar;  $-$  P = 2,0 bar;  $-$  P = 2,5 bar;  $-$  P = 3,0 bar).

Tabela 5.4. Rendimento do OE de marcela para processo de extração por arraste a vapor nas diferentes pressões.

t (min)	P (bar)				
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
	Rendimento (%)				
0	0	0	0	0	0
5	0,059	0,035	0,064	0,037	0,075
10	0,115	0,094	0,111	0,075	0,114
15	0,146	0,140	0,128	0,089	0,132
20	0,154	0,172	0,137	0,104	0,143
25	0,162	0,195	0,149	0,112	0,150
30	0,170	0,199	0,162	0,119	0,154
35	0,174	0,211	0,167	0,123	0,161
40	0,178	0,215	0,171	0,127	0,168
45	0,178	0,215	0,175	0,130	0,171
50	0,178	0,215	0,175	0,130	0,171
55	0,178	0,215	0,175	0,134	0,171
60	0,178	0,215	0,175	0,134	0,171

Outro aspecto observado, a partir dos resultados experimentais, é que a condição de maior rendimento não corresponde à condição de maior pressão

(Tabela 5.4). Resultados desta natureza são obtidos também por outros métodos de extração aplicados a produtos naturais (CASSEL et al., 2010), visto que a composição do extrato obtido varia com pressão do sistema e, conseqüentemente, varia o rendimento de óleo essencial. Fatos desta natureza são fortes indicativos da dependência da realização de experimentos no desenvolvimento de processos de extração de óleos essenciais.

### 5.1.1. Análise da composição química

Os resultados das análises cromatográficas, realizadas por CG/EM, dos óleos essenciais de marcela extraídos na unidade piloto de extração por arraste a vapor para as cinco condições de pressão são apresentados na tabela 5.5. As análises foram realizadas para os produtos finais, isto é, para o óleo essencial obtido ao longo de todo o processo extrativo.

Tabela 5.5. Composição química do OE de marcela extraído por arraste a vapor nas cinco diferentes condições de pressões.

Composto <sup>a</sup>	IR médio <sup>b</sup>	IR teórico <sup>d</sup>	% Área <sup>c</sup>				
			1 bar	1,5 bar	2 bar	2,5 bar	3 bar
$\alpha$ -Pinoeno	934	932	27,09	28,44	20,07	27,84	28,34
$\alpha$ -Fencheno + Carfeno	945	945/946	0,49	0,48	0,61	0,65	0,84
Tuja-2,4(10)-dieno	951	953	0,07	-	-	-	0,10
$\beta$ -Pinoeno	974	974	1,95	1,76	1,26	1,47	1,45
Mirceno	992	988	0,43	0,44	0,46	0,38	0,45
p-Cimeno	1025	1020	0,20	0,19	0,27	0,30	0,28
Limoneno	1029	1024	1,73	1,83	1,69	1,93	2,43
1,8-Cineol	1031	1026	0,31	0,55	-	0,43	0,62
Z- $\beta$ -Ocimeno	1041	1032	3,93	4,47	2,94	2,78	2,90
E- $\beta$ -Ocimeno	1050	1044	0,39	0,50	0,40	0,52	1,27
$\gamma$ -Terpineno	1059	1054	0,19	0,22	0,22	0,20	0,22
Terpinoleno	1088	1086	0,19	0,22	0,28	0,29	0,55
endo-Fenchol	1113	1114	0,12	0,16	-	0,16	0,20
allo-Ocimeno	1131	1128	0,11	-	-	-	0,15
trans-Pinocarveol	1138	1135	0,12	-	-	0,16	0,13



neo-allo-Ocimeno	1143	1140	0,18	0,19	0,15	0,14	0,20
Borneol	1166	1165	0,22	0,25	0,32	0,40	0,45
Terpinen-4-ol	1177	1174	0,12	-	-	-	0,15
$\alpha$ -Terpineol	1191	1186	0,16	0,25	0,28	0,44	0,95
$\alpha$ -Copaeno	1377	1374	6,70	6,13	7,08	6,69	5,87
$\alpha$ -Gurjuneno	1409	1409	0,41	0,35	0,39	0,35	0,31
E-Cariofileno	1424	1417	25,41	23,68	27,39	24,29	22,14
$\beta$ -Gurjuneno	1429	1431	0,30	-	-	0,27	0,21
$\alpha$ -Guaieno	1439	1437	2,02	1,80	2,38	2,06	1,83
$\alpha$ -Humuleno	1455	1452	5,78	5,73	6,46	5,72	5,22
allo-Aromandreno	1461	1458	1,42	1,28	1,60	1,39	1,23
$\gamma$ -Muuroleno	1477	1478	1,60	1,55	2,21	1,95	1,77
$\alpha$ -Amorfenos	1481	1483	0,18	-	-	0,19	0,18
$\beta$ -Selineno	1486	1489	1,28	1,54	1,77	1,40	1,48
Viridifloreno	1495	1496	1,73	2,17	2,66	2,15	2,19
$\alpha$ -Muuroleno	1501	1500	1,10	1,26	1,54	1,38	1,22
$\gamma$ -Cadineno	1514	1513	1,56	1,58	1,96	1,78	1,57
$\delta$ -Cadineno	1525	1522	6,12	5,90	7,25	6,41	5,46
trans-Cadina-1,4-dieno	1532	1533	0,50	0,47	0,59	0,52	0,46
$\alpha$ -Cadineno	1537	1537	0,34	0,44	0,59	0,49	0,44
$\alpha$ -Calacoreno	1543	1544	0,65	0,74	1,01	0,96	0,89
Álcool Cariofilenil	1569	1570	0,54	0,75	0,63	0,77	0,68
Oxido de Cariofileno	1581	1582	1,38	0,94	1,23	0,81	0,56
1-epi-Cubenol	1626	1627	0,54	0,64	0,75	0,67	0,58
epi- $\alpha$ -Cadinol	1640	1638	0,68	0,79	0,93	0,77	0,78
<b>Total identificado</b>			<b>96,68</b>	<b>97,12</b>	<b>96,09</b>	<b>97,39</b>	<b>95,75</b>

<sup>a</sup> = compostos identificados pela comparação de seus espectros de massa e índices de retenção com a biblioteca Adams (2007).

<sup>b</sup>IR = índice de retenção calculado em relação a uma série de alcanos.

<sup>c</sup> % Área = área percentual de cada pico em relação à área total do cromatograma.

<sup>d</sup> IR teórico = retirados da biblioteca Adams (2007).

Como é possível observar na tabela 5.5, foram identificados 40 compostos químicos no óleo de marcela, sendo a maioria constituída de mono e sesquiterpenos não oxigenados.

Ao analisar os resultados apresentados nesta mesma tabela, observou-se uma significativa variação na composição da amostra obtida na pressão de 2,0 bar

em relação às amostras obtidas nas demais pressões, para o mesmo intervalo de tempo de extração. Esta diferença também foi observada para o rendimento, como é apresentado na tabela 5.1. Como um possível fator para justificar este comportamento é a umidade da planta no momento da extração, haja vista que as extrações nesta condição foram as primeiras a serem realizadas, ou seja, plantas com maior teor de umidade.

Em relação aos compostos majoritários identificados nos óleos essenciais extraídos nas diferentes condições de pressão, verificou-se que não houve diferença. Entre eles se destacam os seguintes:  $\alpha$ -pineno, Z- $\beta$ -ocimeno,  $\alpha$ -copaeno, E-cariofileno,  $\alpha$ -humuleno e  $\delta$ -cadineno. Os compostos majoritários encontrados neste trabalho para óleos essenciais de marcela estão em concordância com os encontrados no trabalho realizado por Lorenzo et al. (2000).

## 5.2. Extração supercrítica

Foram realizadas extrações com as partes aéreas de marcela, utilizando como solvente dióxido de carbono supercrítico, em duas condições de temperatura: 303,15 K e 313,15K e os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente. A vazão média de solvente foi constante para todas as extrações e corresponde a 450g/h.

Através dos resultados experimentais das curvas de rendimento, massa de extrato *versus* tempo, foi executado o ajuste dos parâmetros do modelo matemático utilizado para o processo de extração supercrítica pela técnica dos mínimos quadrados. Os parâmetros estimados foram coeficiente de transferência convectiva de massa ( $k_c$ ), difusividade efetiva ( $D$ ), a massa do óleo obtido no estado infinito ( $M_\infty$ ) e o coeficiente de intersecção da reta ( $F$ ). Os valores dos parâmetros estimados para as extrações realizadas nas temperaturas de 303,15 e 313,15 K são fornecidos nas tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente.

Tabela 5.6. Dados experimentais do processo de extração supercrítica relativos à obtenção de extratos não voláteis de marcela a 303,15 K.

t (min)	P (bar)			
	90	100	110	120
	<i>Rendimento (g/g)</i>			
0	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,002	0,002	0,003	0,002
20	0,004	0,004	0,005	0,004
30	0,005	0,007	0,007	0,006
40	0,006	0,009	0,008	0,007
50	0,007	0,010	0,010	0,009
60	0,008	0,011	0,011	0,011
70	0,010	0,011	0,012	0,013
80	0,011	0,012	0,013	0,014
90	0,012	0,012	0,014	0,015
100	0,012	0,013	0,015	0,015
110	0,013	0,013	0,017	0,016
120	0,014	0,013	0,017	0,017
130	0,014	0,013	0,018	0,017
140	0,015	0,013	0,018	0,017
150	0,015	0,013	0,019	0,017
160	0,016	0,013	0,019	0,018
170	0,016	0,013	0,020	0,018
180	0,016	0,013	0,020	0,018
190	0,016	0,013	0,020	0,018
200	0,016	0,013	0,020	0,018
210	0,016	0,013	0,020	0,018
220	0,016	0,013	0,020	0,018
230	0,016	0,013	0,020	0,018

Tabela 5.8. Parâmetros do modelo matemático ajustados para o processo de extração supercrítica dos extratos não voláteis de marcela a 303,15K.

P (bar)	kc (m/s)	D (m <sup>2</sup> /s)	M <sub>∞</sub> (g)	F (g/min)
90	3,645x10 <sup>-7</sup>	1,39x10 <sup>-12</sup>	0,0177	0,00012
100	7,594x10 <sup>-7</sup>	2,89x10 <sup>-12</sup>	0,0132	0,0002
110	3,921x10 <sup>-7</sup>	1,49x10 <sup>-12</sup>	0,0204	0,0002
120	4,427x10 <sup>-7</sup>	1,69x10 <sup>-12</sup>	0,0188	0,0002

Tabela 5.7. Dados experimentais do processo de extração supercrítica relativos à obtenção de extratos não voláteis de marcela a 313,15 K.

t (min)	P (bar)			
	90	100	110	120
	<i>Rendimento (g/g)</i>			
0	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,001	0,001
20	0,001	0,002	0,002	0,003
30	0,002	0,002	0,003	0,004
40	0,002	0,002	0,005	0,006
50	0,003	0,003	0,005	0,007
60	0,003	0,004	0,007	0,009
70	0,004	0,004	0,008	0,010
80	0,004	0,005	0,009	0,012
90	0,005	0,006	0,010	0,012
100	0,006	0,006	0,011	0,014
110	0,006	0,007	0,012	0,014
120	0,007	0,008	0,013	0,015
130	0,007	0,008	0,013	0,016
140	0,008	0,008	0,014	0,017
150	0,008	0,009	0,014	0,017
160	0,009	0,009	0,014	0,017
170	0,009	0,009	0,015	0,017
180	0,009	0,009	0,015	0,017
190	0,010	0,010	0,015	0,017
200	0,010	0,010	0,015	0,017
210	0,010	0,010	0,015	0,017
220	0,010	0,010	0,015	0,017
230	0,010	0,010	0,015	0,017

Tabela 5.9. Parâmetros do modelo matemático ajustados para o processo de extração supercrítica dos extratos não voláteis de marcela a 313,15K.

P (bar)	kc (m/s)	D (m <sup>2</sup> /s)	M <sub>∞</sub> (g)	F (g/min)
90	3,262x10 <sup>-7</sup>	1,24x10 <sup>-12</sup>	0,01065	0,00006
100	3,882x10 <sup>-7</sup>	1,48x10 <sup>-12</sup>	0,00999	0,00006
110	3,567x10 <sup>-7</sup>	1,36x10 <sup>-12</sup>	0,01635	0,0001
120	3,580x10 <sup>-7</sup>	1,36x10 <sup>-12</sup>	0,01879	0,00015

A representação das curvas de rendimento *versus* tempo, experimentais e geradas pelo modelo matemático, para as duas temperaturas, 303,15 e 313,15 K são mostradas nas figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

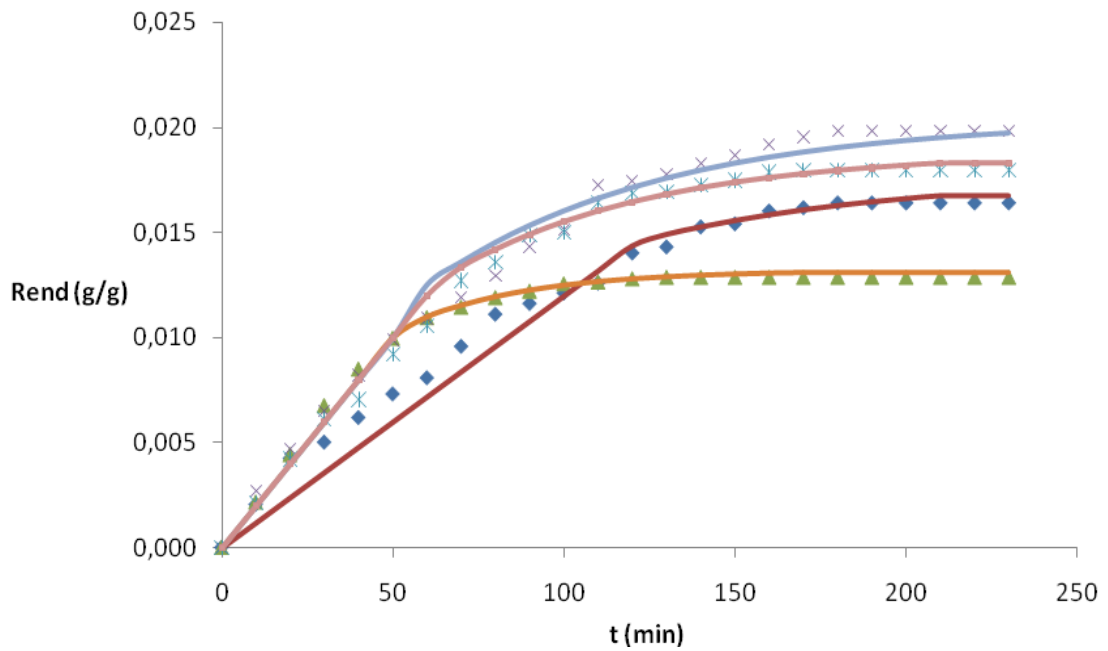


Figura 5.2. Curvas da quantidade de massa de extratos de marcela obtidos em função do tempo a 303,15 K: dados experimentais ( $\blacklozenge$  P = 90 bar;  $\blacktriangle$  P = 100 bar;  $\times$  P = 110 bar;  $\times$  P = 120 bar) e modelo matemático ( $-$  P = 90 bar;  $-$  P = 100 bar;  $-$  P = 110 bar;  $-$  P = 120 bar).

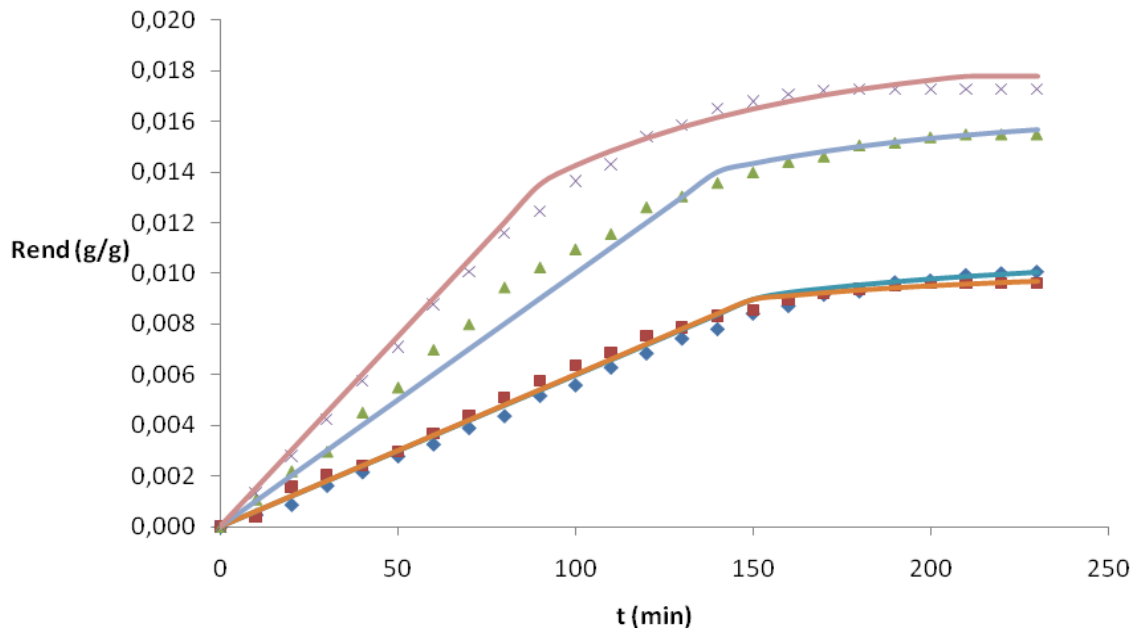


Figura 5.3. Curvas da quantidade de massa de extratos de marcela obtidos em função do tempo a 313,15 K: dados experimentais ( $\blacklozenge$  P = 90 bar;  $\blacksquare$  P = 100 bar;  $\blacktriangle$  P = 110 bar;  $\times$  P = 120 bar) e modelo matemático ( $-$  P = 90 bar;  $-$  P = 100 bar;  $-$  P = 110 bar;  $-$  P = 120 bar).

Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para as 08 curvas de extração usando dióxido de carbono supercrítico são apresentados na tabela 5.10. Corroborando com os desvios observados nas figuras 5.2 e 5.3 entre os dados experimentais e os dados calculados pelos modelos com os parâmetros ajustados (Tabelas 5.8 e 5.9), observa-se que os coeficientes de correlação comprovam que o modelo matemático utilizado representa bem a curva de extração, rendimento *versus* tempo da obtenção de extratos não voláteis de marcela para as diferentes condições experimentais estudadas.

Tabela 5.10. Valores dos coeficientes de correlação relativos às curvas de extração dos compostos não voláteis de marcela obtidos por extração supercrítica nas 08 condições de pressão e temperatura estudadas.

P (bar)	$R^2$	
	303,15 K	313,15 K
90	0,9891	0,9974
100	0,9972	0,9965
110	0,9839	0,9913
120	0,9932	0,9967

Os resultados experimentais das extrações supercrítica dos componentes não voláteis da marcela demonstraram que o rendimento de extrato é maior para a  $T = 303,15$  K, independentemente da pressão do processo. Este fato é derivado da peculiaridade do solvente na condição mais próxima do ponto crítico apresentar maior densidade e conseqüentemente um maior poder de extração (BARROS et al., 2011). Também se observou que os maiores rendimentos foram encontrados para as maiores pressões experimentais, independentemente da temperatura dos experimentos, sendo a condição com maior rendimento a de  $T = 303,15$  K e  $P = 110$  bar. Também se observa que os parâmetros ajustados associados à transferência de massa apresentaram a mesma ordem de grandeza de estudos disponibilizados na literatura (VARGAS et al., 2006).

### 5.3. Análise Olfatométrica

A análise descritiva dos compostos aromáticos do óleo essencial de marcela foi baseado na detecção e descrição dos aspectos sensoriais da análise qualitativa e semi-quantitativa por um grupo de avaliadores experientes.

Para descrever a escala de intensidade dos extratos de marcela quanto a sua aplicabilidade como matéria-prima na indústria de perfumaria, foi utilizada uma intensidade de 5 pontos (1 = sem valor, 2 = pouco valor, 3 = interessante, 4 = muito interessante, 5= excepcional), conforme apresentado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Análise sensorial olfativa dos extratos voláteis e não voláteis de *Achyrocline satureioides* (LAM) DC. obtidos por arraste a vapor e extração supercrítica.

<b>Extratos voláteis</b>				
P (bar)	Aspecto	Odor	Pontuação	
1,0	Líquido	Cheiro de solvente	1	
1,5	Líquido	Levístico, algo queimado	3	
2,0	Líquido	Típico de marcela, mas não tão resinoso, algo queimado	2	
2,5	Líquido	Levístico	5	
3,0	Líquido	Típico de marcela, mas não tão resinoso	2	
<b>Extratos não voláteis</b>				
T (K)	P (bar)	Aspecto	Odor	Pontuação
303,15	90	Pastoso	Resinoso, doce, aromático	4
	100	Pastoso	Resinoso, doce, aromático	3
	110	Pastoso	Resinoso, doce, aromático	3
	120	Pastoso	Resinoso, doce, aromático, algo fresco	3
313,15	90	Pastoso	Resinoso, doce, aromático	4
	100	Pastoso/Seco	Resinoso, doce e pouco aromático	3
	110	Pastoso	Resinoso, doce, aromático	3
	120	Pastoso	Resinoso, algo seco	2

A análise sensorial olfativa dos óleos essenciais de marcela forneceu resultados significativamente diferentes para as diferentes condições de pressão empregadas pelo processo de arraste a vapor. Os profissionais qualificaram positivamente a maioria das amostras dos extratos de marcela. Entre os resultados obtidos, as amostras obtidas à pressão de 1,5 e 2,5 bar apresentaram resultados interessante e excelente, respectivamente. Sendo que a de pressão de 2,5 bar foi o melhor resultado entre todos os extratos obtidos, ao passo que óleo essencial obtido à pressão atmosférica apresentou o pior desempenho do ponto de vista aromático.

Este último fato justifica o pouco uso do óleo essencial de marcela, pois a grande maioria dos processos de extração, tanto em escala laboratorial, como em escala industrial são executados à pressão atmosférica.

Em relação aos compostos não voláteis obtidos na unidade piloto de extração supercrítica, não houve uma diferença significativa entre eles do ponto de vista da análise sensorial. Observa-se que as maiores pontuações foram obtidas pelos extratos processados nas menores pressões. A relação entre a pontuação da análise sensorial olfatométrica e a pressão do processo extrativo é inversamente proporcional.



## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, foram realizados experimentos referentes à extração por destilação por arraste a vapor de compostos voláteis e na segunda etapa referentes à extração supercrítica de compostos não voláteis de *Achyrocline satureioides*. A partir dos resultados obtidos e da análise dos mesmos foi possível concluir alguns aspectos relacionados aos extratos de marcela, tanto em relação aos processos extrativos como em relação às aplicações dos mesmos:

- A análise olfatométrica permitiu concluir que a condição operacional do processo influi diretamente no aroma do extrato, visto que uma alteração da condição operacional altera a composição dos extratos, sendo perceptível por ensaios sensoriais. Logo, a condição mais indicada para a obtenção de extratos voláteis é na  $P = 2,5$  bar e para a obtenção de extratos não voláteis é  $P = 90$  bar, tanto para  $T = 303,15$  K como para  $T = 313,15$  K.
- Em função dos resultados da análise sensorial é possível concluir que os extratos de marcela têm potencial para futuras aplicações em perfumaria, atendendo assim uma demanda internacional das indústrias por novas notas aromáticas.
- As análises cromatográficas dos óleos essenciais de marcela demonstraram que o perfil obtido está em concordância com o publicado na literatura (LORENZO et al., 2000), onde se observa que os componentes majoritários são  $\alpha$ -Pineno, E-Cariofileno,  $\alpha$ -Copaeno,  $\alpha$ -Humuleno,  $\delta$ -Cadineno. Também é possível concluir que tanto o

rendimento como o perfil cromatográfico dos extratos voláteis são semelhantes para as diferentes pressões empregadas no processo de destilação por arraste a vapor.

- Os modelos matemáticos utilizados na representação das curvas de extração demonstraram ser adequados para ambos os processos de extração estudados nesse trabalho para obtenção de extratos de marcela, conclusão esta embasada nos coeficientes de correlação obtidos.
  
- Por fim, conclui-se que os extratos com menor rendimento foram os que obtiveram o maior potencial aromático para ambos os métodos de extração, ou seja, o rendimento não influencia na análise olfatométrica.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas futuras indicam-se estudos com outros modelos matemáticos publicados na literatura para representar as curvas de extração de óleos essenciais obtidos a partir das partes aéreas desta mesma planta e comparar os resultados. A meta é o emprego de modelos com um menor número de parâmetros ajustáveis.

Estudar a ação antioxidante e verificar a atividade antimicrobiana dos extratos de marcela.

Sugere-se também o mesmo estudo do processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub>, utilizando co-solvente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography / mass spectrometry**. 4th ed. Allured Publishing Corporation. 2007.

ABDEL-MALEK, S.; Bastien, J. W.; Mahler, W. F.; Jia, Q.; Reinecke, M. G.; Robinson, W. E.; Shu, Y.; Zalles-Asin, J. Drug leads from the kallawaya herbalists of Bolivia. 1. Background, rationale, protocol and anti-HIV activity. **J. Ethnopharmacol.** 50: 157-166, 1996.

ALMEIDA, E. R. **Plantas medicinais brasileiras, conhecimentos populares e científicos**. São Paulo: Hemus Editora Ltda,. 341 p, 1993.

ARCTANDER, S. **Perfume and flavour materials of natural origin**. Ed. Allured Publ. Corp. 1960.

BANDONI, A. L. **Los recursos vegetales aromáticos em Latinoamérica: su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores**. 1ed. Argentina: Editorial de la Universidad Nacional de La Plata, 2000.

BANDONI, A. L. **Os recursos vegetais aromáticos no Brasil: seu aproveitamento industrial para a produção de aromas e sabores**. Vitória: EDUFES, 2008.

BARROS, F. M. C.; Silva, F. C.; Nunes, J. M.; Vargas, R. M. F.; Cassel, E.; von Poser, G. L. Supercritical extraction of phloroglucinol and benzophenone derivatives from hypericum carinatum: Quantification and mathematical modeling. **Journal of Separation Science**, v. 34, p. 3107-3113, 2011.

BARROSO, M. S. T.; Villanueva, G.; Lucas, A. M.; Perez, G. P.; Vargas, R. M. F.; Brun, G. W.; Cassel, E. Supercritical fluid extraction of volatile and non-volatile compounds from *Schinus molle* L. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 02, p. 305 - 312, 2011.

BENYOUSSEF, E. H; Hasni, S; Belabbes, R; Bessiere, J. M. Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre. **Chemical Engineering Journal**, n.85, 2002.

BISPO E. S; Ferreira, V. L. P.; Santana, L. R. R. de; Yotsuyanagi, Katumi. Perfil sensorial de pó de cacau (*Theobroma cacao* L.) alcalinizado. **Ciência de Tecnologia de Alimento**, Campinas, v. 25(2): 375-381, 2005.

BIZZO, H.; Hovell, A. M. C.; Rezende, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 2009.

CASSEL, E.; Vargas, R. M. F. Experiments and modeling of the *Cymbopogon winterianus* essential oil extraction by steam distillation. **J. Mex. Chem. Soc.** v. 55, p. 57-60, 2006.

CASSEL, E.; Vargas, R. M. F; Bedinot, C. Unidad Piloto de Extracción Supercrítica Automatizada. In: **Aplicaciones industriales de los taninos vegetales: productos y procesos**. EDIPUCRS, Porto Alegre, Brasil, p. 95-102, 2007.

CASSEL, E.; Vargas, R. M. F.; Brun, G. W. Supercritical extraction of essential oil from *ilex paraguariensis* leaves. **Natural Product Communications**, v. 3(3), p. 373-378, 2008.

CASSEL, E.; Vargas, R. M. F.; Brun, G. W. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. In: Eduardo Cassel; Leandro Machado Rocha. (Org.). **Fundamentos de Tecnología de Productos Fitoterapéuticos**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2008.

CASSEL, E.; Vargas, R.; Martinez, N.; Lorenzo, D.; Dellacassa, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 1, p. 171 – 176, ISSN 0926-6690, 2009.

Cassel, E.; Vargas, R. M. F.; Brun, G. W.; Almeida, D. E.; Cogoi, L.; Ferraro, G.; Filip, R. Supercritical fluid extraction of alkaloids from *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 656-661, 2010.

CASSEL, E.; Bedinot, C.; Vargas, R. M. V. **Equipamento de extração supercrítica e processo de obtenção de extratos**. Solicitação de Patente - Brasil, PROV020110081175, 2011.

CERPA, M. G.; Mato, R. B.; Cocero, M. J. Modeling steam distillation of essential oils: application to lavender super oil. **AIChE Journal**, 54: 909-917, 2008.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Great Britain: Oxford University Press. 1975. 85 p.

DELLA MODESTA, R. C.; Gonçalves, E. B.; Rosenthal, A.; Silva, A. L. S. e; Ferreira, J. C. S. Desenvolvimento do perfil sensorial e avaliação sensorial/instrumental de suco de maracujá. **Ciência e Tecnologia de Alimento**. Campinas, 25(2): 345-352, 2005

FENAROLI, G. **La sostanze aromatiche.i. sostanze aromatiche naturali.**( 1963) Ed. Hoepli. Nova edição em ingles, 1971.

GONZALEZ, A.; Ferreira, F.; Vázquez, A.; Moyna, P.; Paz, E. A. Biological screening of uruguayan medicinal plants. **Journal Ethnopharmacol.** 39(3): 217-220, 1993.

GROSCH, W. Determination of potent odourants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (OAVs). **Flavour and Fragrance Journal**, 9, p. 147-158, 1994.

GROSSO, C.; Coelho, J. P.; Pessoa, F. L. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Barroso, J. G.; Urieta, J. S.; Palavra, A. F.; Sovová, H. Mathematical modelling of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of volatile oils from aromatic plants. **Journal Chemical Engineering Science**. 65, 3570-3590, 2010.

GUENTHER, E. **The essential oil**. Florida: Krieger Publishing Company, V 1, 2, 3 e 4, 507, p. 1976.

LAWRENCE, B. M. Uncommon essential oils as sources of common natural aroma chemicals. **Perfum. Flav.** n.10:55, p. 45-58. Allured, 1985.

LORENZI, H.; Matos, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. 2ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2008. 544p.

LORENZO, D.; Atti-Serafini, L.; Santos, A. C.; Frizzo, N. P.; Paz, D.; Dellacassa, E.; Moyna, P. *Achyrocline satureioides* essential oils from Southern Brazil and Uruguay. **Planta Medica**, 66: 476-477, 2000.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos: Situação atual e futura e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. N. 11, p 42-3, 1999.

MCHUGH, M. A.; Krukoniš, V. J. **Supercritical fluid extraction: principles and practices**. Butterworth Publishers. United States: Butterworth Publishers, 415 p. 1986.

MEIRELES, M. A. A.; Zahedi, G.; Hatami, T. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts from vetiver root. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 23–31, 2009.

MONTENEGRO, G.; Gómez; M.; Pizarro R.; Casaubon G.; Peña R. C. Implementación de un panel sensorial para mieles chilenas. **Ciencia e Investigacion Agraria**, 35(1):51-58, 2008.

MOORE, S.; Samdani, S.; Ondrey, G.; Parkinson, G. New roles for supercritical. **Chemical Engineering**, p. 32-5, 1994.

OLIVEIRA, F.; Akisue, G; Akisue, M. K. **Farmacognosia**. São Paulo: Atheneu, p. 132-134, 1998.

OZISIK, M. N. **Heat conduction**. 2<sup>nd</sup>. Wiley Interscience, 1993.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4531-4535, 2000.

REVERCHON, E.; Donsì, G.; Osséo, L. S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 2721-2726, 1993.

REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. **AIChE Journal**, 42: 1765, 1996.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10(1), p. 01, 1997.

SAGGESE, D. **Medicinal herbs of argentina**. 10<sup>nd</sup>. Antognazzi e Co. Rosário, 189 p. 1959.

SPIRO, M.; Page, C. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: Hydrodynamic aspects. **J. Sci. Food Agric**. 35: 925-930, 1984.

SPIRO, M.; Selwood, R. M. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of particle size. **J. Sci. Food Agric**. 35: 915-924, 1984.



SPIRO, M., Kandiah, M., Price, W. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with dichloromethane, ethanol, 2-propanol and an acetone-water mixture. **Int. J. Food Sci. Tech.** 25: 157-167, 1990.

SERAFINI, L. A.; Barros, N. M.; Azevedo, J. L. **Biotecnologia na agricultura e na agroindústria**. Guaíba: Agropecuária, 2001.

SOVOVÁ, H. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – I modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49(3), p. 409, 1994.

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

SOVOVÁ, H.; Aleksovski, A. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. **Flavour and Fragrance Journal**, 21: 881-889, 2006.

TAYLOR, L. T. **Supercritical fluid extraction**. John Wiley & Sons, New York, 1996.

TOURSARKISSIAN, M. **Plantas medicinales de la Argentina**. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 67 - 178 pp, 1980.

VAN BAREN, C. M. **Composición química y actividades biológicas de una especie aromática y medicinal de la estepa patagónica con potencial interés industrial: *Mulinum spinosum* (Cav.) Persoon**. Tese de doutorado em Farmácia e Bioquímica. Cátedra de Farmacognosia. Universidade de Buenos Aires. Buenos Aires, 2008.

VAN RUTH, S. M. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. **Biomolecular Engineering**, V. 17, I. 4-5, p. 121-128, 2001.

VARGAS, R. M. F.; Cassel, E.; Gomes, G. M. F.; Longhi, L. G. S.; Atti-Serafini, L.; Atti-Santos, A. C. Supercritical extraction of carqueja essential oil: experiments and modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23(3), p. 375-382, 2006.

WOLFFENBUTTEL, A. N. **Base da química dos óleos essenciais e aromaterapia**: abordagem técnica e científica. São Paulo: Roca, 2010.

XAVIER, V. B; Vargas, R. M. F.; Cassel, E.; Lucas, A. M.; Santos, M. A.; Mondim, C. A.; Santarem, E. R.; Astarita, L. V.; Sartor, T. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* ssp. by steam distillation. **Industrial Crops and Products**, 33: 599-604.