

200206227



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Estudo da Obtenção de Extrato de Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com Etanol

Nádia Cristina Fernandes Corrêa
Engenheira Química (UFPA)
Msc Engenheira Química (UFPA)

Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
Orientadora

Profa. Dra. Marilena Emmi Araujo
Co-orientadora

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Nádia Cristina Fernandes Corrêa**, aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de outubro de 2001.

Campinas, 30 de outubro de 2001


Profa. Dra. Maria Angela de Almeida
Meireles
Presidente da Banca

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas, SP
Outubro de 2001

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C 817e
V	
I	47485
PR. J.C.	237102
C	☐
D	☒
PRECOS	R\$ 11,00
DATA	05-02-02
N.º CPO	

CM00163475-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

C817e Corrêa, Nádia Cristina Fernandes
Estudo da obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com etanol / Nádia Cristina Fernandes. –
Campinas, SP: [s.n.], 2001.

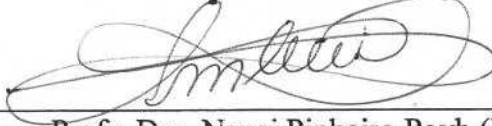
Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles
Co-orientador: Marilena Emmi Araujo
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Gengibre. 2.Extração. 3.Transferência de massa.
4.Equilíbrio liquido- vapor. I.Meireles, Maria Angela de
Almeida. II.Araujo, Merilena Emmi. III.Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
IV.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles (Orientadora)
(EEA/UNICAMP)



Prof. Dra. Nanci Pinheiro Povh (Membro)
(UEM/MARINGÁ)



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (Membro)
(FEQ/UNICAMP)



Prof. Dra. Márcia Ortiz Mayo Marques (Membro)
(IAC/CAMPINAS)



Prof. Dr. Vivaldo Silveira Jr. (Membro)
(FEA/UNICAMP)

Prof. Dra. Rosiane Lopes da Cunha (Suplente)
(FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto (Suplente)
(FEA/UNICAMP)

Ao França, meu marido e melhor dos amigos

Ao Daniel, minha maior riqueza

Aos meus pais e irmãos, meus pilares

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo.

À Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles, pela orientação deste trabalho e por sua amizade.

À Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo, pela co-orientação deste trabalho e por seu grande incentivo e amizade.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA) pelo apoio.

Ao Prof. Dr Luiz Ferreira de França, por sua valiosa contribuição na execução deste trabalho.

À Profa. Dra. Marcia O. M. Marques, a minha admiração e os meus agradecimentos pela cooperação e sugestões nas análises químicas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior do MEC (CAPES) pela bolsa concedida.

À FAPESP pelo apoio financeiro para o projeto.

Aos membros da Banca Examinadora pelas sugestões e correções.

Ao Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado, pelas sugestões apresentadas.

As Profas. e amigas Airle, Samira e Augusta pelo grande incentivo.

À Vera, meu agradecimento especial por toda sua amizade e ajuda.

À Alessandra Lopes e ao Eder pela ajuda no andamento burocrático da tese.

Ao Laboratório de Frutas e Hortaliças/FEA/UNICAMP, pela concessão do aprarelho Karl Fischer.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
NOMENCLATURA.....	xxv
INTRODUÇÃO GERAL.....	01
CAPÍTULO 1	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
1.1 – INTRODUÇÃO.....	03
1.2 – A PLANTA – HISTÓRICO.....	06
1.2.1 – Gengibre – Estudos e Aplicação.....	07
1.2.2 – Oleoresina.....	11
1.3 - PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE OLEORESINA.....	13
1.4 - ETAPA DE SEPARAÇÃO DO SOLVENTE.....	18
1.5 - EQUILÍBRIO DE FASES.....	21

1.5.1 - Equilíbrio de Fases para o Sistema Binários.....	21
1.5.2 – Equilíbrio de Fases para o Sistema Multicomponente.....	25
1.5.3 – Predição do Equilíbrio de Fases.....	26

CAPÍTULO 2

EXTRAÇÃO.....	29
2.1 – INTRODUÇÃO.....	29
2.2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.2.1 – Matéria Prima e Solvente.....	31
2.2.2 – Caracterização e Preparo da Matéria Prima.....	31
2.2.2.1 – Moagem e Secagem.....	31
2.2.2.2 – Análise Granulométrica das Partículas Secas.....	32
2.2.2.3 – Determinação da Umidade do Gengibre.....	32
2.2.2.4 – Determinação da Quantidade de Óleo Volátil no Gengibre.....	34
2.2.2.5 – Determinação da Quantidade de Material Inerte no Gengibre.....	36
2.2.3 – Experimentos de Extração.....	37
2.2.3.1 – Extração em Tanque Agitado.....	37
2.2.3.2 - Estudo da Cinética de Extração no Tanque com Agitação Mecânica.....	41
2.2.3.3 – Determinação da Capacidade do Solvente.....	42
2.2.3.4 – Coluna de Percolação em Leito Fixo.....	43
2.2.3.5 – Determinação da Cinética de Extração no Leito Fixo.....	43
2.2.3.6 – Calibração da Vazão da Bomba Peristáltica.....	45
2.2.4 – Composição dos Extratos.....	45

2.2.4.1 –	Determinação da Quantidade de Etanol no Extrato.....	45
2.2.4.2 –	Determinação da Quantidade de Água no Extrato.....	46
2.2.4.3 –	Composição do Solutos.....	46
2.3 –	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
2.3.1–	Características da Matéria Prima.....	48
2.3.1.1 –	Umidade.....	48
2.3.1.2 –	Granulometria.....	49
2.3.1.3 –	Teor de Óleo Volátil.....	50
2.3.1.4 –	Teor de Inertes.....	53
2.3.2 –	Influência das Variáveis na Extração em Tanque Agitado.....	53
2.3.2.1 –	Tanque com Agitador Magnético.....	53
2.3.2.2 –	Tanque com Agitador Mecânico.....	55
2.3.3 –	Comportamento Cinético da Extração em Tanque Agitado.....	57
2.3.4 –	Comportamento da Extração com a Razão Sólido/Solvente.....	59
2.3.5 –	Comportamento Cinético da Extração em Leito Fixo.....	61
2.3.6 –	Composição dos Extratos.....	63
2.4 -	MODELAGEM DA EXTRAÇÃO EM TANQUE AGITADO.....	79
2.5 –	CONCLUSÕES.....	82

CAPÍTULO 3

SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO EXTRATO DE GENGIBRE DO ETANOL.....	89
3.1 – INTRODUÇÃO.....	89
3.2 – MÉTODOS E PROCEDIMENTOS.....	91

3.2.1 – Modelagem Termodinâmica.....	91
3.2.2 - Propriedades dos Componentes Puros.....	93
3.2.3 - Parâmetros de Interação Binária.....	93
3.2.4 – Obtenção dos Dados Pseudo-Experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor.....	94
3.2.5 – Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor.....	95
3.2.5.1 – Sub-Sistemas Binários.....	95
3.2.5.2 – Sistemas Multicomponentes.....	96
3.2.6 – Métodos de Análise da Separação.....	99
3.3 - RESULTADOS.....	101
3.3.1 – Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras.....	101
3.3.2 – Validação da Metodologia de Análise da Separação.....	103
3.3.2.1 – Validação do Emprego do Método UNIFAC.....	103
3.3.2.2 – Validação do Emprego de Equação de Estado Cúbica para Sistema Binário.....	107
3.3.2.3 – Validação do Emprego de Estado Cúbica para Sistema Multicomponente.....	120
3.3.3 – Análise da Separação do Extrato de Gengibre do Etanol.....	121
3.4 – CONCLUSÕES.....	146
 CAPÍTULO 4	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
 ANEXOS	163

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema do aparelho para determinação de umidade em sólido.....	33
Figura 2.2 – Aparelho Moritz.....	35
Figura 2.3 – Esquema do sistema de extração com agitação magnética.....	39
Figura 2.4 – Esquema do tanque com agitação mecânica.....	40
Figura 2.5 – Esquemática da coluna de percolação em leito fixo.....	44
Figura 2.6 – Curva de padronização para o etanol no extrato.....	47
Figura 2.7 – Gráfico de probabilidade dos efeitos das variáveis estudadas temperatura (T), relação sólido/solvente (RSS), tamanho de partícula (TP), tempo de extração (TE) e agitação (AGIT) sobre o rendimento.....	55
Figura 2.8 – Curva de extração em tanque agitado.....	59
Figura 2.9 – Rendimento das extrações com a variação da razão sólido/solvente.....	60
Figura 2.10 – Rendimento da extração na coluna percolada como função do tempo.....	62
Figura 2.11 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de massa	80
Figura 2.12 - Ajuste dos pontos experimentais para predição de y_{∞}	84
Figura 2.13 - Comparação dos dados experimentais com o modelo.....	85
Figura 3.1 – Equilíbrio de fases para o sistema α -pineno/ β -pineno a 373,15 K.....	104
Figura 3.2 – Equilíbrio de fases para o sistema ciclohexano/ β -pineno a 343,15 K.....	105
Figura 3.3 – Equilíbrio de fases para o sistema etanol/água a 323,15 K.....	106

Figura 3.4 – Equilíbrio de fases para o sistema metanol/água a 323,15 K.....	108
Figura 3.5 – Equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ /α-pineno a 323,15 K.....	117
Figura 3.6 – Equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ /água a 323,15 K.....	118
Figura 3.7 – Equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ /etanol a 313,4 K.....	119
Figura 3.8 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 303,15 K (parâmetros de interação entre CO ₂ /componente <i>i</i>).....	122
Figura 3.9 - Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 313,15 K (parâmetros de interação entre CO ₂ /componente <i>i</i>).....	123
Figura 3.10 - Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 323,15 K (parâmetros de interação entre CO ₂ /componente <i>i</i>).....	124
Figura 3.11 - Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 333,15 K (parâmetros de interação entre CO ₂ /componente <i>i</i>).....	125
Figura 3.12 – Fator de separação da mistura multicomponente modelo, em base livre de solvente, a diferentes temperaturas (parâmetros de interação entre CO ₂ /componente <i>i</i>).....	129
Figura 3.13 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 303,15 K, com todos os parâmetros de interação.....	130

Figura 3.14 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 313,15 K, com todos os parâmetros de interação.....	131
Figura 3.15 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 323,15 K, com todos os parâmetros de interação.....	132
Figura 3.16 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente a 333,15 K (todos os parâmetros de interação).....	133
Figura 3.17 – Fator de separação do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo), em base livre de solvente, a diferentes temperaturas com todos os parâmetros de interação.....	134
Figura 3.18 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente a 303,15 K com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 1 a 6 bar.....	137
Figura 3.18a – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente a 303,15 K com todos os parâmetros de interação, exceto os parâmetros de interação da água com os demais constituintes, e faixa de pressão de 1 a 6 bar.....	138
Figura 3.19 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2), em base livre de solvente a 313,15 K com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 1 a 6 bar.....	139
Figura 3.20 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2), em base livre de solvente, a 323,15 K com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 1 a 6 bar.....	140

- Figura 3.21** – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2), em base livre de solvente, a 333,15 K com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 1 a 6 bar.....141
- Figura 3.22** – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 303,15 K, com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 10 a 50 bar.....142
- Figura 3.23** – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 313,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 10 a 50 bar.....143
- Figura 3.24** – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 323,15 K, com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 10 a 50 bar.....144
- Figura 3.25** – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 333,15 K com todos os parâmetros de interação, e faixa de pressão de 10 a 50 bar.....145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1a	– Condições experimentais usadas na determinação da cinética de extração no tanque com agitação mecânica a 300 ± 30 rpm.....	41
Tabela 2.1b	– Condições experimentais usadas na determinação da cinética de extração no tanque com agitação mecânica a 990 ± 30 rpm.....	42
Tabela 2.2	– Condições usadas nos experimentos para determinação da capacidade do solvente.....	42
Tabela 2.3	– Condições operacionais para o estudo da cinética de extração no leito fixo.....	43
Tabela 2.4	– Teor de umidade do gengibre.....	48
Tabela 2.5	– Análise granulométrica do gengibre seco.....	49
Tabela 2.6	– Resultados das medidas de teor de óleo volátil no gengibre seco.....	50
Tabela 2.7	– Composição do óleo volátil obtido por arraste a vapor	52
Tabela 2.8	– Quantidade média de material inerte presente gengibre.....	53
Tabela 2.9	– Resultados das extrações em tanque com agitador magnético, seguindo o plano fatorial $2^{(5-1)}$	54
Tabela 2.10	– Resultados das extrações em tanque com agitador mecânico	56
Tabela 2.11	– Análise de variância (ANOVA) das variáveis consideradas nas extrações em tanque com agitador mecânico.....	57
Tabela 2.12	– Resultado das extrações a 300 ± 30 rpm e $V_{EtOH} = 100$ mL.....	58
Tabela 2.13	– Resultado das extrações a 990 ± 30 rpm e $V_{EtOH} = 150$ mL.....	58

Tabela 2.14	– Resultados experimentais das extrações com variação da razão sólido/solvente.....	61
Tabela 2.15	– Influência da variável tempo no rendimento da extração.....	62
Tabela 2.16a	– Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico, a 90 rpm.....	65
Tabela 2.16a	– Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico, a 300 rpm.....	67
Tabela 2.17a	– Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico a 300 rpm e $V_{\text{etanol}} = 100$ mL para avaliação da cinética de extração.....	70
Tabela 2.17b	– Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico a 300 rpm e $V_{\text{etanol}} = 150$ mL para avaliação da cinética de extração.....	72
Tabela 2.18	– Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico para avaliação do efeito da capacidade do solvente.....	75
Tabela 2.19	– Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em coluna de percolação em leito fixo.....	77
Tabela 3.1	– Composição do sistema multicomponente etanol/água + traços de constiuintes orgânicos (HIROHAMA <i>et al.</i> , 1993).....	97
Tabela 3.2	– Composição da mistura multicomponente modelo.....	98
Tabela 3.3	– Composição da mistura multicomponente do extrato etanólico de gengibre do experimento TR2.....	99
Tabela 3.4	– Propriedades termofísicas das substâncias puras.....	102

Tabela 3.5	– Pressão de saturação das substâncias puras.....	103
Tabela 3.6	– Referências dos dados experimentais dos sistemas usados para a estimação dos parâmetros de interação binária.....	110
Tabela 3.7	– Parâmetros de interação binária determinados, funções objetivo e médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste de parâmetros (baseados em dados de ELV experimentais).....	111
Tabela 3.8	– Parâmetros de interação binária determinados, funções objetivo e médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste de parâmetros (baseados nos dados de ELV calculados pelo método UNIFAC).....	112
Tabela 3.9	– Resultados do equilíbrio líquido-vapor, a 97 bar e 313,15 K, do sistema multicomponente CO ₂ /etanol/água + traços de constituintes orgânicos.....	121

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: Nádia Cristina Fernandes Corrêa

TÍTULO: Estudo do Processo de Obtenção do Extrato de Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com Etanol

ORIENTADORA: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Marilena Emmi Araujo

Depto. de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - Outubro/2001

RESUMO

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) bem como o seu extrato, óleo essencial e oleoresina, é muito utilizado por contribuir com o sabor de uma variedade de alimentos. O extrato total ou a oleoresina que contém a característica aromatizante (óleo volátil) e pungente (gingeróis e shogaois), são obtidos geralmente por extração com solvente orgânico. O etanol é um solvente que extrai oleoresina dentro da faixa extraída pelos outros solventes e ainda permite um resíduo na oleoresina em torno de 50 ppm sem perda de qualidade do produto. O processo de obtenção do extrato total envolve a etapa de extração e a etapa de purificação com a separação do soluto e do solvente. Este trabalho se constitui numa avaliação da influência das variáveis de processo na extração em tanque agitado e em coluna de percolação em leito fixo, com a consequente definição de um modelo de extração. O modelo considerando o fluxo de massa como resultante da difusão do soluto através de três resistências em série (partícula sólida, interface sólido-líquido, filme de líquido adjacente à superfície), foi o mais adequado para representar a cinética de extração em tanque agitado. Para a etapa de purificação foi estudado o uso de dióxido de carbono para remover o etanol do extrato de gengibre. O equilíbrio líquido-vapor foi simulado usando a EOS de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals de dois parâmetros. Para a definição dos parâmetros de interação binária foram usados dados experimentais da literatura complementado com dados pseudo-experimentais calculados pelo método UNIFAC de Dortmund. Foram calculadas quatro isotermas (303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K) para pressões de até 90 bar. Os resultados mostraram que o fator de separação diminui com a pressão e aumenta com a temperatura, indicando que a separação do etanol do extrato de gengibre é mais favorecida a $P = 10$ bar e $T = 333,15$ K.

Palavras-chave: extração, transferência de massa, separação, equilíbrio de fases, produtos naturais

DOCTORATE THESIS

AUTHOR: Nádia Cristina Fernandes Corrêa

TITLE: Study of Obtainment of Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) Extract with Ethanol

MAJOR PROFESSOR: Maria Angela de Almeida Meireles

COLLABORATOR PROFESSOR: Marilena Emmi Araujo
Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP - October/2001

ABSTRACT

Ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) as well its extract, essential oil and oleoresin, are used mostly to contribute with the flavor for a variety of the food. Total extract or oleoresin which contains the flavoring (volatile oil) and the pungent (gingerols and shogaols) characteristic generally are obtained by extraction with organic solvent. The ethanol is a solvent that extract oleoresin as well as other solvents but it has a advantage because the permitted residual solvent in the oleoresin is about 50 ppm without lost in the quality. The process of obtainment the total extract is constituted by two steps: 1) the extraction, and 2) the separation of the extract from the solvent. This work is a evaluation of the influence of the process parameters in the extraction in stirred vessel and fixed bed column and the consequent definition of a extraction model. The model considering the mass transfer flux rate by resulting of the solute diffusion through tree resistance (solid particle, solid-fluid interface, and fluid film surrounding the solid) was the most adapted to present the extraction kinetic in the stirred vessel. For the separation step the use of the carbon dioxide to remove the ethanol from the ethanolic extract was studied. The VLE was simulated by using the Peng-Robinson EOS with van der Waals mixture rules with two parameter. For the adjustment of the interaction binary parameters experimental data from the literature and pseudo experimental data calculated by Dortmund UNIFAC method have been used. Four isotherms (303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K) with pressure until 90 bar was calculated. The results have shown that the separation factor decreases by increasing the pressure and increases by increasing the temperature, indicating that the separation of ethanol from the ethanolic extract must be effective at 10 bar and 333.15 K.

Key words: extraction, mass transfer, separation, phase equilibrium, natural products

NOMENCLATURA

$a(T), b$	- parâmetros da equação de Peng-Robinson
a_{ij}, b_{ij}	- parâmetros da regra de mistura de van der Waals
$a_{ii}, a_{jj}, b_{ii}, b_{jj}$	- parâmetros da regra de mistura de van der Waals
A	- área de transferência de massa
AGIT	- agitação (rpm)
C	- concentração mássica do soluto na fase líquida
C_I	- concentração mássica do soluto na fase líquida, à interface
C_S	- concentração mássica do soluto na fase sólida
C_{S1}	- concentração mássica do soluto na fase sólida, à interface
C_∞	- concentração do soluto na fase líquida a $t = \infty$;
CONC	- concentração do soluto no extrato, em g/100 g
d_p	- diâmetro da partícula de sólido
D_S	- difusividade mássica do soluto na fase sólida
D_L	- difusividade mássica do soluto na fase líquida
E	- massa do extrato ao final da extração
$F.O$	- função objetivo
J	- taxa de transferência de massa
k_1 e k_2	- constantes definidas na Eq. 2.2
k_{obs}	- constante observada da velocidade de extração, em h^{-1}
K	- coeficiente de distribuição do soluto entre as fases sólida e líquida
K_i	- coeficiente de distribuição do soluto entre as fases líquida e gasosa
Ka_{ij}, Kb_{ij}	- parâmetro característico da interação entre os componentes i e j

m	- massa de sólidos
MT	- monoterpenos
MTO	- monoterpenos oxigenados
P	- pressão total
P_c	- pressão crítica, bar;
r	- direção radial (Eq. 2.8)
R	- raio da partícula sólida
R	- constante universal dos gases, em J/mol.K
REND	- rendimento da extração, em g ou em %
RSS	- relação sólido solvente, em g/mL
S	- massa de soluto
S_p	- massa de soluto na partícula sólida (Eq. 2.8)
S_f	- massa de soluto no filme da fase líquida (Eq. 2.9)
S_L	- massa de soluto no líquido (Eq. 2.10)
ST	- sesquiterpenos
STO	- sesquiterpenos oxigenados
t	- variável tempo
T	- temperatura do sistema, em K
T_b	- temperatura de ebulição, em K
T_c	- temperatura crítica do componente i , em K
T	- temperatura
TE	- tempo de extração, em h
TP	- tamanho da partícula, em mesh
V	- volume do líquido
V	- volume total
V_{Etanol}	volume do etanol, em mL
V_S	- volume do sólido
w	- massa do sólido usado na extração
W	- massa da fase sólida ao final da extração

x_i, x_j	- fração molar da fase líquida dos componentes i e j , respectivamente
x	- fração mássica do soluto na fase líquida (Eq. 3.8)
x_0	- fração mássica do soluto na matéria prima
x_∞	- fração mássica do soluto no sólido a $t = \infty$
X_m	- média do erro relativo da estimativa de todas as frações molares
Δx	- desvio médio absoluto da estimativa das frações molares da fase líquida
y	- fração mássica do soluto na fase líquida (Eq. 2.13) ou gasosa (Eq. 3.8)
y_∞	- fração mássica do soluto na fase líquida a $t = \infty$;
y_i, y_j	fração molar da fase vapor dos componentes i e j , respectivamente
Δy	desvio médio absoluto da estimativa das frações molares da fase vapor

Gregas

δ	- espessura do filme na fase líquida (Eq. 2.3)
ρ	- massa específica
σ	- desvio padrão ou desvio médio
ω	- fator acêntrico

INTRODUÇÃO GERAL

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) e seus extratos são usados comercialmente como ingredientes aromatizantes para acentuar o sabor (aroma e gosto) de inúmeras variedades de alimentos. A utilização de extratos de gengibre é preferida, pois possui vantagens relevantes em relação aos rizomas *in natura*, por causa de sua uniformidade de sabor, maior concentração de constituintes, ausência de contaminação microbiológica e facilidade de comercialização.

As características desejáveis para a qualidade de um extrato de especiarias é a presença dos componentes flavorizantes, principais responsáveis pelo aroma, gosto e pungência. No caso da oleoresina de gengibre, o aroma e a pungência são constituídos respectivamente, pelo óleo volátil e os gingeróis, os quais são acompanhados de outras substâncias que podem agir como fixadores. Em vista disto, o processo de extração é de fundamental importância para a qualidade final do extrato. Entre os métodos mais utilizados, estão a tradicional destilação por arraste a vapor e a extração com solvente orgânico. Na destilação por arraste a vapor não são extraídos os componentes pungentes (gingeróis) e na extração por solvente, além da dificuldade no controle da seletividade, há o problema da separação solvente/extrato.

Como contribuição ao conhecimento da extração de produtos do gengibre usando etanol com solvente, foi realizado este trabalho com os seguintes objetivos:

- 1 – Fazer uma avaliação da influência das variáveis de processo na extração em tanque agitado e em coluna de percolação em leito fixo, com a consequente definição de um modelo de extração.
- 2 – Estudar o uso de dióxido de carbono para remover o etanol do extrato de gengibre, através da definição do equilíbrio líquido-vapor simulado usando a EOS de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals de dois parâmetros.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - INTRODUÇÃO

Fundamentalmente, o alimento deve agradar a quem o consome. A aparência e o sabor estão profundamente gravados na memória do ser humano e seria muito mais difícil gostar de um alimento se o mesmo não atendesse as especificações que são formadas durante toda a aprendizagem humana. O conjunto aroma/gosto é provavelmente o fator mais importante na aceitação de um alimento, tornando assim, o ato de comer um prazer e não apenas uma atividade [BICK, 1985].

Alguns alimentos quase não têm sabor em seu estado natural (carne, peixe, etc), enquanto outros são intensamente aromáticos e sápidos (ervas, condimentos, etc.). Existem atualmente dois grupos de isolados derivados de produtos naturais, as oleoresinas que compreendem todos os componentes organolépticos, isto é, os voláteis e os não voláteis e, os óleos essenciais que são geralmente os compostos voláteis obtidos pela destilação a vapor [BICK, 1985].

Os componentes químicos de óleos essenciais podem ser classificados em terpenos, derivados oxigenados dos terpenos, compostos aromáticos e compostos contendo nitrogênio e/ou enxofre [MAGALHÃES, 1985].

Os terpenos são hidrocarbonetos de fórmula geral $(C_5H_8)_n$, de estrutura química estabelecida inicialmente por Wallach em 1887, a partir da proposição da assim chamada “regra do isopreno”. Por ela os terpenos foram considerados ser produtos da fusão de duas ou mais unidades de isopreno (C_5H_8). Exemplos desses compostos são mirceno (óleo de louro e lúpulo), limoneno (óleo cítrico), pineno (terebentina), bisaboleno (bergamota), etc.

[MAGALHÃES, 1985]. Os derivados oxigenados dos terpenos são os álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e óxidos. Ocorrem largamente nos diferentes óleos essenciais e são os maiores contribuintes de seus distintos odores e sabores. Como exemplos têm-se o linalol (pau-rosa), o borneol (nóz-moscada), etc. [MAGALHÃES, 1985].

Os compostos aromáticos, como no caso dos terpenos, se apresentam em funções variadas como fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos e éteres. Exemplos desses compostos são o eugenol (cravo da índia), o ácido benzóico (aniz), o safrol (sassafrás), etc. [MAGALHÃES, 1985].

Os compostos contendo nitrogênio e/ou enxofre não estão frequentemente presentes em óleos essenciais, entretanto, materiais vegetais contendo muita albuminoide, pode fornecer, por destilação, substâncias como amônia, trimetilamina, ácido cianídrico, sulfeto de hidrogênio e sulfeto de dimetila. Também resultante de ação enzimática sobre o material vegetal quando esmagado, têm-se os isotiocianatos de alila, propila e benzila que aparecem no óleo de mostarda [MAGALHÃES, 1985].

O gengibre e seus extratos (óleo essencial e oleoresina) são usados comercialmente como ingredientes aromatizantes para acentuar o sabor de inúmeras variedades de alimentos cozidos e semicozidos, como sopas, molhos, salsichas, pães, doces e sorvetes. Além disso, a oleoresina, ou extrato total, obtida por um determinado solvente, é também utilizada em preparados farmacêuticos com atividade na redução de cólicas. Ela pode conter principalmente a característica aromatizante (óleo volátil) e pungente (gingerol e shogaol). Não há solvente específico na manufatura da oleoresina, pois os solventes normalmente utilizados além de extrair o óleo volátil e o gingerol, extrai outros constituinte, como gorduras, ácidos orgânicos, açúcares, oligossacarídeos, matéria corante, graxas, etc. Estes componentes não flavorizantes, com exceção da ação de fixação das resinas e gorduras, são indesejáveis, pois provocam a diluição das oleoresinas [GOVINDARAJAN, 1982].

A sequência de operações no processamento de gengibre para a produção de oleoresina é: seleção e caracterização da matéria prima (gengibre seco); preparação do material para extração; escolha de solvente e condições de extração; recuperação do solvente, mantendo o solvente residual na oleoresina a níveis mínimos permitidos; avaliação da qualidade; caracterização; estocagem e empacotamento.

Existem muitas razões para utilizar a oleoresina no lugar do gengibre *in natura*, ou simplesmente moído, dentre elas se destacam a uniformidade do aroma e cor, a economia no armazenamento e transporte. Por isto, o interesse na obtenção industrial de oleoresina é cada vez maior.

A escolha do solvente e das condições de extração, que determinam a retirada do produto da matriz sólida, e a recuperação do solvente que determina a retirada do produto do solvente, são as etapas determinantes da qualidade e custo do produto final.

Assim, neste trabalho é feito um estudo da cinética de extração de oleoresina de gengibre usando etanol como solvente, para definir um modelo de extração. Além disso, é também desenvolvido um modelo de equilíbrio de fase líquido-vapor para sistema multicomponente, para orientação da etapa de recuperação do solvente.

1.2 - A PLANTA - HISTÓRICO

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe), pertencente a família das Zingiberáceas, é uma planta silvestre na Ásia e em algumas ilhas da Malásia e tem de 50 a 100 cm de altura. O seu talo subterrâneo produz rizomas formando numerosas projeções em forma de dedo, que é o que se conhece no comércio como “raízes de gengibre”. Esta planta requer clima tropical quente e úmido, e se adapta bem até 1500 m de altitude e temperaturas de 18 a 20°C. Requer também solos férteis, ricos em humos e bem drenados, com alto teor de umidade e boa iluminação. A colheita se efetua após o quinto mês. Os rizomas produzidos são colhidos, lavados e secos ao sol durante 6 a 8 dias, deixando o produto final com umidade de 7 a 12 % [MONTALDO, 1991].

Segundo GOVINDARAJAN [1982a], o gengibre usado no comércio é um gengibre seco, colhido cerca de 8 a 9 meses após o seu plantio, quando o seu amadurecimento é completo. Sua colheita se estende por um período de 3 a 4 meses. O gengibre maduro pode ser manuseado durante algumas semanas, a temperatura ambiente, sem que ocorra a sua deterioração. O conteúdo de seu óleo volátil varia de 2,16 a 2,30 mL/100 g de gengibre seco e, de sua oleoresina, extraída com etanol, varia de 11,3 a 12,6% da massa seca.

O gengibre contém o gingerol, resina mole com a densidade de 1,09 g/cm³, que é o princípio ativo e, o óleo volátil amarelo-esverdeado, muito aromático, em quantidade entre 1,08 a 3,00 %, com densidade variável conforme a procedência (0,830 a 0,878 g/cm³ na Jamaica, 0,885 g/cm³ nas Filipinas, 0,893 g/cm³ no Brasil) [CORRÊA, 1931].

A maior parte dos rizomas exportados da China, da Cochinchina, da Índia, do Ceilão, da Jamaica, da Serra Leoa e de outros países, é consumida principalmente pela indústria na Inglaterra, nos Estados Unidos e na Alemanha. Nas duas primeiras, o gengibre entra, em quantidades consideráveis, na fabricação de várias bebidas refrigerantes, principalmente da “ginger-ale”, de reputação mundial, e da “ginger-beer” ou cerveja de gengibre; quantidades também significativas são absorvidas pela “Jamaica ginger”, das Antilhas, pelo forte licor “khaung” dos chineses, pela “ingwerbier” dos alemães e pela gengibirra dos portugueses. O

extrato alcoólico serve, em grande escala, para aromatizar águas gasosas e outras bebidas e o pó faz parte da composição do famoso “carril” indiano, agora adaptado à cozinha de todos os lugares. A compota e vários outros doces de gengibre, com consumo considerável por ingleses e norte-americanos, são preparados na China, na Índia, nas Filipinas e em menor quantidade nas Antilhas. No Brasil, este rizoma serve apenas à confecção de várias iguarias, tais como a “cocada de gengibre”, a “amoda” (doce feito com farinha e rapadura), o “pé de moleque” e a “cramônia”, sendo esta uma mistura com melaço e farinha de mandioca [CORRÊA, 1931].

As propriedades medicinais do gengibre foram relegadas a segundo plano, já na primeira década do século XVI, passando a ocupar lugar de destaque como condimento, aromático e carminativo. No entanto, não foram esquecidas as suas virtudes medicinais, mas a medicina científica, conhecendo a energia da planta e receando equívocos, reduziu muito as suas aplicações [CORRÊA, 1931].

1.2.1–Gengibre – Estudos e Aplicação

As especiarias de uma forma geral já tiveram o seu alto grau de importância na economia dos países, quando a riqueza das nações era medida pelo poder no controle do comércio das especiarias. Desde então, o uso de especiarias nos alimentos continua sendo amplamente divulgado com o objetivo de aumentar o consumo de alimentos insípidos. A função primária do gengibre é condimentar o alimento, fornecendo características de aroma e pungência suave. Os efeitos secundários agora reconhecidos são prevenção ou mascaramento de *off-flavour* e, efeitos antioxidantes e antimicrobianos [GOVINDARAJAN, 1982b].

O gengibre e seus derivados (pó de gengibre, calda de gengibre, óleo volátil e oleoresina) vêm sendo amplamente estudados para aplicação na indústria de alimentos, bem como na indústria farmacêutica. Para isto, muitos trabalhos foram feitos com o objetivo de investigar

vários aspectos como plantio, processamento e identificação dos componentes e seus efeitos no organismo humano.

Um estudo de alguns componentes do gengibre, como teor de clorofilas, carotenoides, proteínas e metabólicos secundários, foi feito considerando-se 10 cultivos diferentes. Os resultados mostraram que existem diferenças significativas entre os cultivos analisados para todas as substâncias estudadas [RAY *et al.*, 1999].

A secagem do gengibre também afeta os seus componentes. Os trabalhos citados a seguir, são estudos de procedimentos de secagem e indicam uma mudança em alguns componentes do gengibre e rendimento de oleoresina.

BALLADIN *et al.* [1996] desenvolveram um estudo da secagem solar de gengibre usando um cesto de arame. O gengibre estudado foi o do oeste indiano. Os rizomas fatiados (0,15 cm de espessura) alcançavam uma umidade de 10,2 % num período de 3 dias. A extração da oleoresina foi feita usando como solvente o triclorometano para gengibre *in natura* e gengibre seco ao sol. Uma extração por destilação por arraste a vapor foi feita também para o gengibre seco ao sol. As quantidades dos principais componentes pungentes (gingeróis e shogaios) foram determinadas por CLAE. A quantidade de componentes pungentes aumentou na seguinte ordem: gengibre *in natura*, gengibre seco e, gengibre seco submetido a destilação por arraste a vapor. Os autores concluíram que embora o rendimento de componente pungente tenha aumentado com a secagem do gengibre ao sol, a qualidade da oleoresina foi afetada com o aumento dos shogaios, devido à transformação dos gingeróis. Então, a eficiência entre qualidade e quantidade de oleoresina deve ser melhor examinada.

A análise histológica das células do rizoma de gengibre do oeste da Índia foi feita por BALLADIN *et al.* [1999], mostrando que a etapa de secagem do rizoma pode afetar a oleoresina. Os resultados revelaram que os principais componentes pungentes da oleoresina, gingeróis e shogaios, não foram observados nos rizomas frescos. No entanto, o número de organelas de oleoresina aumentou na seguinte ordem: gengibre seco ao sol e gengibre seco

ao sol submetido a destilação por arraste a vapor. O maior rendimento de oleoresina foi de 8 % (base seca) usando a acetona como solvente.

MONTEIRO [1999] estudou o efeito da temperatura de secagem do gengibre a 25 e 30°C no rendimento e na composição do extrato obtido na extração usando CO₂ supercrítico. Para 25°C o rendimento foi de 0,78 % e para 30°C, foi de 0,74 % e quanto maior o tempo de extração maior foi o rendimento das extrações. Quanto a composição foi observado um perfil semelhante para as duas temperaturas, predominado a classe dos monoterpenos e sesquiterpenos.

O efeito da adição de gengibre na conservação de alimentos (bebidas, carne de frango, boi, peixe) foi também objeto de várias pesquisas. Alguns desses trabalhos são citados a seguir:

EJECHI *et al.* [1998] estudaram a estabilidade microbiana de suco de manga, com a adição de extrato de gengibre e de noz moscada, durante 3 meses de estocagem a temperatura ambiente. O aquecimento do suco a 55°C durante 15 minutos reduziu significativamente os níveis da bactéria formadora de esporos e produziu um suco com gosto aceitável. Quando os autores adicionaram um extrato aquoso de gengibre (15% v/v) ou noz-moscada (20% v/v) ao suco, conseguiram inibir o crescimento de microorganismo, mas obtiveram um suco com gosto desagradável. Quando aqueceram o suco a 55°C por 15 minutos e adicionaram uma extrato aquoso de gengibre e noz moscada, ambos a 4%, conseguiram inibir sensivelmente o crescimento microbiano e também produziram um suco com gosto agradável. Os autores concluíram, então, que o uso de especiarias tropicais pode ser útil na conservação de suco de frutas.

Um estudo sobre ervas culinárias inibidoras da oxidação lipídica em pastéis de carne de frango e porco, moída crua e cozida, durante a estocagem foi feito por ABD EL-ALIM *et al.* [1999]. O efeito de especiarias secas e de extrato etanólico dessas especiarias foi estudado sobre a estabilidade das carnes estocadas sob refrigeração e congelamento. As especiarias utilizadas foram manjerona, alcaravia, manjerição, tomilho e gengibre. Os resultados mostraram que o uso de especiaria diminui o efeito da oxidação, principalmente

quando se usa o extrato etanólico das especiarias. Dentre as especiarias estudadas, o gengibre foi o que proporcionou a maior redução.

RAMANATHAN & DAS [1993] estudaram a extensão da oxidação lipídica em peixe salgado cozido tratado com alguns produtos naturais. A cúrcuma e o gengibre foram mais eficazes do que o alho e a cebola. As especiarias secas foram mais eficientes como antioxidantes do que as especiarias frescas. FAGBENRO & JAUNCEY [1994] também comprovaram o efeito positivo do gengibre como antioxidante em peixe fermentado.

Além da aplicação do poder antioxidante do gengibre na conservação de alimentos lipídicos, o seu uso na área da saúde humana vem sendo avaliado. Os resultados têm mostrado respostas positivas sobre a atividade antioxidante das substâncias pungentes, como é o caso do 6-gingerol presente no gengibre [MUSTAFA *et al.*, 1993; TSUSHIDA *et al.*, 1994; ARUOMA *et al.*, 1997; PEARSON *et al.*, 1997].

Estudos específicos têm sido feitos para avaliar o uso do gengibre como preventivo na etiologia do câncer. Os resultados também mostraram que alguns constituintes pungentes presentes no gengibre e outras plantas Zingiberaceae têm potentes efeitos antioxidante e antiinflamatório, e alguns deles exibem atividades contra a formação de tumor na carcinogênese experimental [KATIIYAR *et al.*, 1996; SHARMA *et al.*, 1997; SURH *et al.*, 1998].

LEE & SURH [1998] sugeriram que os maiores componentes pungentes encontrados no gengibre, o 6-gingerol e o 6-paradol, possuem atividade potencial citotóxica/citostática, quando verificaram que essas substâncias exercem efeito inibidor sobre a viabilidade e síntese do DNA da leucemia humana.

O emprego de gengibre na prevenção de náuseas e enjôos durante a gravidez foi feito por NIEBYL [1992] e, no pós-operatório foi feito por VISALYAPUTRA [1998]. Os resultados foram positivos quanto a redução na incidência de náuseas.

1.2.2 - Oleoresina

As oleoresinas são preferencialmente usadas no lugar das especiarias naturais, devido as suas vantagens, como uniformidade no sabor, livre de contaminação microbiana, concentração e economia no uso. A definição geral de uma oleoresina é o extrato solúvel total num solvente específico. A melhor oleoresina é aquela que contém todos os componentes flavorizantes (aroma, gosto e pungência) e que quando diluído a concentrações idênticas àsquelas no material original recria, qualidade sensoriais da especiaria original [GOVINDARAJAN, 1982a].

As oleoresinas foram primeiro desenvolvidas pela extração das especiarias moídas com um solvente, sendo este removido sob vácuo. A oleoresina resultante, um material semelhante ao asfalto, rico em aromáticos, nem sempre agradável (devido aos traços de solvente), aparência não apetitosa, e por causa de sua viscosidade havia dificuldade no seu manuseio. Muitos dos solventes usados eram perigosos, inflamáveis e até explosivos se não manuseados com cuidado. A acetona, hexano, e vários álcoois foram exemplos de tais solventes. A indústria partiu para os hidrocarbonetos clorados como diclorometano porque eles têm um baixo ponto de ebulição, não são inflamáveis, são de fácil recuperação, e constituem um solvente completo; eles produzem uma oleoresina encorpada, rica em todos os componentes flavorizantes da especiaria original [FARREL, 1990].

As especiarias, entretanto, não têm a mesma composição, logo combinações de solventes passaram a ser empregadas para determinar a melhor mistura específica adequada para cada especiaria. Com o progresso nas técnicas de extração e a perícia tecnológica em solventes, a demanda para oleoresinas de pimenta e gengibre cresceu, e induziu o desenvolvimento de oleoresinas de outras especiarias [FARREL, 1990].

Essencialmente, oleoresinas consistem de óleo essencial, resinas solúveis organicamente e, outros materiais relatados presentes na especiaria original, bem como muitos ácidos graxos não voláteis. A quantidade de óleo graxo presente depende da matéria prima e o tipo de

solvente empregado. Sementes de especiarias produzem mais óleos graxos do que outras partes da planta [FARREL, 1990].

Os componentes não voláteis, tais como aqueles que contribuem para a pungência na pimenta preta, são quase tão importantes como os óleos essenciais voláteis, se um sabor completo de pimenta preta é desejado. Os componentes devem estar na mesma proporção relativa como eles existem na especiaria original. As resinas e óleos graxos atuam como fixadores naturais para os componentes mais voláteis do óleo. Algumas oleoresinas livres de solventes são de difícil manuseio por causa de sua alta viscosidade. Em tais casos, o propileno glicol ou um óleo graxo é adicionado para torná-la mais fluida [FARREL, 1990].

Algumas oleoresinas são alteradas para dar mais vantagens específicas no produtos final. Por exemplo, Fritzsche Dodge e Oleatt Inc. produziram o que eles chamam de Superesina que é essencialmente uma mistura de oleoresina e óleo essencial da mesma especiaria, padronizada para dar um produto mais completo e que se assemelhe mais a especiaria natural, nas suas característica de sabor [FARREL, 1990].

1.3 - PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE OLEORESINA

De acordo com a literatura existente a aplicabilidade do gengibre e de alguns componentes específicos, como é o caso dos gingeróis já está comprovada. Portanto, a etapa de extração se torna importante quando se objetiva separar um produto valioso de sólidos de pouco valor e assim poder minimizar custos de estocagem e transporte de material.

Em geral, a atenção na etapa de extração tinha como objetivo o conhecimento mais profundo sobre os constituintes do gengibre e também quais deles eram responsáveis pela atividade de antioxidante. Posteriormente, o efeito anti-inflamatório também foi investigado, ampliando dessa forma o interesse pela obtenção cada vez mais aprimorada dos constituintes com princípios ativos. Assim sendo, já existem alguns estudos tendo como foco a extração para a obtenção dos constituintes já conhecidos.

Para a indústria alimentícia aroma e sabor servem de diagnóstico para a aceitação de seus produtos. Quanto a oleoresina de especiarias, que é responsável por uma boa parte dos aromatizantes, pouco se descreve sobre a tecnologia de extração, o que é justificável devido à grande competitividade industrial [PINTAURO 1971, citado por ARAUJO, 1993].

No processo de extração de oleoresina em geral se utiliza solvente ou destilação por arraste a vapor para obtenção do óleo volátil. Há uma patente que trata da extração e concentração de compostos voláteis que usa destilação por arraste a vapor (extrator acoplado a um condensador), patente francesa registro nº 9205669 [COGAT, 1992].

RAJARAMAN *et al.* [1981] estudaram a eficiência do acetato de etila na extração, por percolação a frio, de oleoresina de pimenta, pimentão, gengibre e cúrcuma. Extrações usando os solventes dicloroetileno e acetona também foram feitos sob as mesmas condições para comparação dos resultados. Para cada matéria prima usada, os rendimentos em todas as extrações, independente do solvente, foram similares. No entanto, se permite um teor residual maior de acetato de etila em alimentos do que acetona e dicloroetileno.

Segundo GOVIDARAJAN [1982a] acetona e álcool têm sido muito usado na extração de oleoresina. Ambos solventes proporcionam oleoresina satisfatórias embora o rendimento com álcool seja maior, e em alguns casos chega a ser até três vezes maior. O rendimento e a qualidade poderiam também depender da quantidade de água presente no solvente. O dicloroetileno também tem sido recomendado na obtenção de compostos flavorizantes, com o cuidado de manter o seu resíduo na oleoresina baixo pois o seu odor é ativo.

SPIRO & KANDIAH [1989] estudaram a cinética de extração do 6-gingerol de rizomas moídos de gengibre com acetona. Para isto, usaram um sistema tipo tanque agitado usando uma barra magnética. Os resultados mostraram que, a taxa de extração aumentou (cerca de 12 vezes para a etapa rápida e cerca de 10 vezes para a etapa lenta) com a diminuição do tamanho das partículas, 2,80-3,35 mm para 0,85-1,00 mm.

SPIRO *et al.* [1990] estudaram a cinética de extração do 6-gingerol de rizomas moídos de gengibre, a 30°C em diclorometano, etanol, isopropanol e numa mistura de 80 % (v/v) de acetona + 20 % (v/v) de água. Todas as extrações aconteceram em três estágios: um estágio inicial de lavagem, estágio rápido e estágio lento. A taxa de extração diminuiu na seguinte ordem de solventes usados: acetona, acetona+água, diclorometano, etanol e isopropanol. Esse resultado mostrou que solventes de baixa viscosidade poderiam ser escolhidos para obtenção de maiores taxas de extração.

BALLADIN & HEADLEY [1997] estudaram a extração dos principais componentes do gengibre do oeste indiano usando um equipamento em escala de laboratório e outro em escala piloto. Dois parâmetros foram avaliados: a escolha do solvente (etanol ou acetona) e o tipo de pré-tratamento (seco ao sol e, seco ao sol submetido a destilação por arraste a vapor). A análise dos componentes pungentes foi feita por CLAE. O conteúdo total de oleoresina encontrado nas extrações foi sempre maior quando se usou o equipamento em escala de laboratório. No entanto, alguns componentes que foram detectados na extração em escala piloto, não foram detectados na extração em escala de laboratório, como 8-gingerol, 10-gingerol e 10-shogaol. Comparando-se o tipo de solvente, verificou-se que a

percentagem de gingeróis foi maior para a acetona, 3,64 %, enquanto para o etanol foi de 3,03 %. Quanto ao tipo de pré-tratamento, a percentagem de oleoresina foi maior para o gengibre seco ao sol e submetido a destilação por arraste a vapor. Quanto ao total de gingeróis, a maior percentagem foi para o gengibre somente seco ao sol.

Tem sido testada como alternativa a extração supercrítica, que usa como solvente, gás a pressão e temperatura próximas do ponto crítico. Alguns trabalhos utilizando esta técnica estão sendo desenvolvidos, tendo-se já algumas publicações como as citadas a seguir.

O conteúdo de gingeróis e shogaios que são essenciais para a qualidade do aroma e sabor do gengibre, foram estudados por HARTMANN & KOSTNER [1994]. Eles obtiveram um extrato de gengibre usando extração supercrítica com melhores características sensoriais e um melhor perfil dos componentes pungentes quando comparados com extratos obtidos de extrações convencionais.

PALLADO *et al.* [1997] também compararam os extrato obtidos por técnicas de extração clássicas, como destilação por arraste a vapor e extração líquida, com a extração supercrítica. Os óleos essenciais de lavanda, cravo e gengibre foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Os resultados revelaram que o óleo essencial é de melhor qualidade quando extraído com solvente pressurizado.

BARTLEY & FOLEY [1994] estudaram o efeito da extração supercrítica com dióxido de carbono sobre os componentes voláteis do gengibre. Densidades acima de 0,8 g/mL do fluido resultaram na co-extração de quantidades significativas de triglicerídeos. As análises do extrato feita por CG-MS indicaram a maior presença dos componentes neral, geranial, zingibereno, alfa-bisaboleno e beta-sesquifelandreno, que juntos representaram cerca de 73% do extrato. A baixa concentração de produtos resultantes da degradação do gingerol atesta a natureza moderada do procedimento de extração.

BARTLEY [1995], dando continuidade aos seus estudos, analisou o extrato de gengibre obtido na extração com CO₂ supercrítico usando uma técnica de análise de espectrometria

de massa por eletro pulverização de íons negativos. Neste método é feita a análise direta do extrato cru sem a prévia separação cromatográfica. Os resultados mostraram que os extratos contêm cerca de 70 g/kg de 6-gingerol e menos que 2 g/kg de 6-shogaol. Novamente, a baixa concentração de shogaios, que são produtos degradados dos gingeróis, comprova a natureza moderada do método de extração e o método de análise.

YONEY *et al.* [1995] estudaram o efeito da pressão e da temperatura no rendimento e na qualidade do produto obtido no processo de extração com CO₂ líquido ou supercrítico. A faixa de pressão utilizada foi de 7,9 a 29,5 MPa e temperatura de 288-353 K. Os autores verificaram que o conteúdo de 6-gingerol no extrato pode ser controlado pela manipulação das condições de extração e ainda sugerem que o 6-gingerol pode ser concentrado em dois estágios na etapa de separação, obtendo assim um sabor de gengibre altamente pungente.

ROY *et al.* [1996] estudaram a extração de óleo do rizoma de gengibre congelado seco. A taxa de extração foi medida como uma função da vazão de CO₂, tamanho de partícula, temperatura e pressão. Os resultados mostraram que a vazão de CO₂ não interfere na curva de extração, indicando assim, que o processo de extração é controlado pela difusão intrapartícula no gengibre. A taxa de extração aumentou com a diminuição do tamanho de partícula devido à diminuição no caminho de difusão. Com respeito à pressão e temperatura, foi observado um efeito de inversão, onde a alta temperatura favoreceu a extração a 24,5 MPa, enquanto a baixa temperatura favoreceu a extração a 10,8 MPa.

A extração com fluidos supercríticos apresenta vantagens e desvantagens quando comparada com a extração com solventes orgânicos. As vantagens são: a) fácil separação de produto e solvente, pela redução da pressão; b) as propriedades do solvente podem ser controladas pela pressão e temperatura; c) a extração pode ser realizada a temperaturas relativamente baixas, importante para produtos termo sensíveis, e d) menor custo de operação. As desvantagens são: a) impossibilidade de processo contínuo em processamento de material sólido e b) maior custo fixo, aumentando muito o tempo de retorno do investimento [BRUNNER, 1994].

Além disso, na extração usando fluido supercrítico, o solvente circulante no processo passa por estágios de compressão, resfriamento, expansão e aquecimento. Em cada um desses estágios há um consumo de energia considerável que eleva o custo das utilidades.

A extração de oleoresina de gengibre com etanol foi feita por NÓBREGA *et al* [1997]. Foi usado um equipamento composto por um becker de vidro encamisado de 500 mL e um becker de plástico com base porosa de 250 mL. Foi colocado 10 g de amostra no becker de plástico e este colocado dentro de becker de vidro contendo 75 g de etanol P.A., Merck. O sistema foi agitado durante 6 horas com o auxílio de uma barra magnética. No término do experimento o extrato etanólico foi separado do resíduo sólido, através da base porosa do becker de plástico. Para a análise, o extrato etanólico de gengibre foi esterificado e levado a um freezer durante 24 horas e depois seco com sulfato de sódio anidro. A composição química revelou a presença de monoterpenos (α -pineno, β -pineno, canfeno e β -mirceno), aldeídos (neral e geranial), sesquiterpenos (α -zingibereno, farneseno, β -sesquifelandreno e ar-curcumeno) e gingeróis (6-gingerol). O etanol presente nos extratos não foi quantificado e a possível presença de água não foi analisada.

BADALYAN *et al.* [1998] estudaram a extração de óleo dos rizomas de gengibre australiano com dióxido de carbono e etanol como co-solvente. O óleo de gengibre, contendo componentes de óleo essencial e de oleoresina, foi obtido dos rizomas moídos, através da extração com CO₂ supercrítico ou líquido contendo até 2 % (m/m) de etanol. A faixa de temperatura foi de 9 a 35°C, de pressão foi de 6 a 10 MPa e de vazão de CO₂ no extrator foi de 0,17 a 0,46 kg/m²s. O tamanho médio das partículas foi igual a 250 μ m. As proporções de óleo essencial e oleoresina no extrato dependeram das condições de extração. A recuperação da oleoresina foi maior quando se usou o co-solvente, alta razão solvente/alimentação e maior pressão, mas mostrou pouca variação com a temperatura na faixa estudada. Os autores concluíram que a variedade de sabor nos extratos poderia ser produzida sob diferentes condições de extração e que o uso do etanol como co-solvente permite que a pressão de operação seja inferior àquela usada quando a extração é feita somente com o CO₂ supercrítico.

1.4 - ETAPA DE SEPARAÇÃO DO SOLVENTE

Quando um solvente orgânico é utilizado na extração de algum produto de matérias primas naturais, como a oleoresina do gengibre, é necessário a complementação do processo com uma operação de eliminação do solvente do produto final. Esta operação se torna mais importante na obtenção de produtos alimentícios ou farmacêuticos devido a exigência de um teor mínimo de resíduo de solvente.

BALLADIN & HEADLEY [1997] tomaram o seguinte procedimento para efetuar a separação da oleoresina de um extrato contendo solvente (etanol ou acetona). O extrato era transferido para um funil de separação contendo uma solução de NaCl (10 mol L^{-1} , 10 cm^3) e CHCl_3 (100 cm^3). A camada de CHCl_3 castanho escuro foi seca com sulfato de sódio anidro. Este material foi filtrado sob gravidade, e o filtrado foi evaporado (35°C) resultando numa oleoresina de gengibre viscosa e escura. Para a separação dos componentes pungentes, alíquotas dessa oleoresina foram separadas em frações de gingerol e shogaol usando o método de cromatografia de coluna líquida (fase estacionária: sílica gel e fase móvel: dietil éter/éter de petróleo, 7:3).

Alguns trabalhos que foram desenvolvidos para estudar a potencialidade da aplicação do método de extração com CO_2 supercrítico para a retirada de solventes orgânicos são apresentados a seguir:

O processo de separação de etanol a partir de solução aquosa usando dióxido de carbono supercrítico foi investigado por IKAWA *et al.* [1993]. Para isto, foi usado um equipamento de escala de bancada, onde a solução aquosa e o CO_2 eram contactados continuamente numa coluna de extração em contracorrente. O etanol era obtido na base da coluna e o CO_2 purificado era obtido no topo e novamente recirculado. Os resultados mostraram que mais que 99% molar de etanol poderia ser concentrado neste equipamento, sem qualquer co-solvente, se 83,5 % molar de etanol é alimentado no extrator.

HIROHAMA *et al.* [1993] estudaram a extração de traços dos componentes acetaldeído, acetato de etila, álcool isoamílico, n-propanol e metil etil acetona, de uma solução aquosa de etanol, com dióxido de carbono como solvente. Os experimentos foram realizados a 298,2 K e 7,0 MPa, e 303,2 K e 7,5 MPa com uma relação alimentação/solvente de 1,3 a 5,0 mol/mol. Colunas empacotadas com anéis de Raschig de 6 mm foram empregadas. Os resultados mostraram que os componentes foram efetivamente removidos da solução aquosa de etanol pelo dióxido de carbono líquido como solvente.

A extração de etanol a partir do caldo de fermentação foi investigado sob várias condições de operação (313 K, 100-140 atm, 0,5-7,5 mL/min) por GÜVENÇ *et al.* [1997]. O principal objetivo deste estudo foi explorar os efeitos da vazão de alimentação de CO₂, do tempo de extração e da pressão sobre o rendimento da extração. Os experimentos realizados a 313 K, sob 100 atm de pressão e a sete diferentes vazões de alimentação de CO₂ mostraram que o rendimento da extração está diretamente relacionado com a vazão de CO₂. A uma vazão de 0,75 mL/min, foi extraído 13 % do etanol alimentado, enquanto que a uma vazão de 7,5 mL/min foi extraído 65 % do etanol alimentado após 5 horas de extração. Foi observado também que o rendimento é uma função do tempo de extração. O efeito da pressão foi investigado a 313 K sob 100, 120 e 140 atm. Embora o efeito da pressão não tenha sido observado nestas condições, existe alguma evidência que o aumento da pressão pode favorecer o rendimento da extração.

Para produzir álcool azeotrópico para uso industrial, o método usando dióxido de carbono supercrítico é uma nova expectativa para ser um substituto tecnológico do método de destilação convencional. O desenvolvimento de um novo processo usando dióxido de carbono supercrítico para a purificação e concentração de solução aquosa de etanol, resultante de processo de fermentação, foi estudado por NAGASE *et al.* [1997]. A planta em escala piloto produziu alto grau de solução aquosa de etanol. Os resultados experimentais e os da simulação foram usados para o projeto de uma planta em escala comercial e, também comprovou-se que o novo processo foi mais econômico quando comparado com o processo de destilação convencional.

A eliminação de hexano a partir do óleo de soja, resultante da etapa de extração industrial, através do processamento com CO₂ supercrítico numa torre empacotada foi estudado por REVERCHON *et al.* [2000]. A motivação deste trabalho foi o elevado consumo de energia na etapa de eliminação deste solvente na indústria que utiliza três conjuntos de equipamentos, dois estágios de evaporação em séries seguidos por um *stripping* a pressão de cerca de 0,07 bar. O hexano residual no óleo fica em torno de 1000 ppm. Neste estudo foi testado uma mistura hexano/óleo de soja contendo 10 % em massa de hexano. Esta mistura é representativa da composição de saída do segundo estágio de evaporação no processo industrial convencional, visto que a etapa do *stripping* é a mais onerosa do processo. Termodinamicamente a eliminação do hexano com CO₂ supercrítico é baseada na solubilidade do hexano e dos componentes do óleo de soja no solvente supercrítico. Dados experimentais mostraram que para operações, por exemplo, a 40°C, o hexano é completamente solúvel em CO₂ supercrítico para pressões maiores que 80 bar. Com respeito ao óleo de soja, sabe-se que este é essencialmente constituído de triglicerídeos, os quais, a 40°C têm apreciável solubilidade em CO₂ supercrítico a pressões acima de 150 bar. Embora o comportamento ternário não tenha sido estudado, foi assumido que os dados experimentais de dois sistemas binários CO₂-hexano e CO₂-óleo são aplicáveis, isto é, as solubilidades do hexano e do óleo em CO₂ supercrítico não são afetadas pela presença de um ou outro. O sucesso do processo usando CO₂ supercrítico depende do compromisso entre a maximização da solubilidade do hexano e a minimização da solubilidade do óleo em CO₂. Portanto, foi seleccionada uma faixa de temperatura entre 40 e 60°C e dois níveis de pressão, 90 e 120 bar para a realização dos experimentos. O processo de extração foi eficiente para a separação do hexano. Na base da coluna o óleo de soja foi recuperado contendo uma baixa quantidade de hexano (20 ppm), quando se operou a 120 bar e 40°C.

1.5 - EQUILÍBRIO DE FASES

Processos de separação e purificação contribuem em grande parte no projeto, equipamento e no custo de operação de uma planta química. Muitos processos de separação são operações de contato tais como destilação, absorção gasosa, *stripping*, cujos projetos requerem o uso preciso de dados de equilíbrio líquido-vapor e modelos de correlação ou, na ausência de dados experimentais, modelos precisos de predição são necessários [ORBEY & SANDLER, 1998].

Existem muitas formas para obter informação sobre o equilíbrio de fases de misturas de fluidos. A medida direta de dados continua sendo uma importante fonte de informação, embora a tomada precisa de dados experimentais seja difícil e onerosa [DOHRN & BRUNNER, 1995].

A informação sobre dados de equilíbrio é importante, até mesmo quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura. Os modelos termodinâmicos podem ajudar a reduzir o número de dados experimentais para um determinado projeto. Mas, muito frequentemente, pelo menos alguns pontos experimentais são necessários para ajustar os parâmetros de interação do modelo [DOHRN & BRUNNER, 1995].

DOHRN & BRUNNER [1995] apresentaram uma extensa revisão sobre dados de equilíbrio de fase publicados entre 1988 e 1993. Os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, solubilidade de substâncias de alto ponto de ebulição em fluidos supercríticos e a solubilidade de gases em líquidos são apresentados.

1.5.1 - Equilíbrio de Fases para Sistemas Binários

CHANG [1992] estudou a solubilidade do dióxido de carbono em solventes orgânicos, como tolueno, n-butano e ciclohexanona, a elevadas pressões. A solubilidade foi medida

usando o método do densitômetro a alta pressão. As condições operacionais foram de temperatura constante igual a 298 K e pressão variando de 0,1 a 5,6 MPa para o tolueno, de 0,1 a 6,22 MPa para o n-butanol e de 0,1 a 5,54 MPa para o ciclohexanona. Os resultados mostraram que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão a temperatura constante, e para o sistema estudado, é crescente na ordem n-butanol, tolueno e ciclohexanona.

O equilíbrio líquido-vapor para os sistemas CO₂/etanol e CO₂/etanol/água foi determinado experimentalmente pelo método dinâmico, por LIM *et al.* [1994], com o objetivo de estudar a aplicação do CO₂ supercrítico na concentração de etanol a partir do caldo resultante de fermentação. As condições de temperatura foram 313,2, 323,2, 333,2 e 343,2 K e pressões até 18,5 MPa. Os autores concluíram que é possível concentrar o etanol acima da composição azeotrópica (89,4 % molar) quando a pressão do sistema está abaixo da pressão crítica do sistema CO₂/água para a faixa de temperatura de 300 a 350 K.

DAY *et al.* [1996] obtiveram experimentalmente dados de equilíbrio líquido-vapor para dois sistema binários a altas pressões usando uma técnica de medida de densidade. Neste estudo foram usados dois densitômetros a alta pressão para a determinação do equilíbrio de fases das misturas CO₂/etanol e CO₂/acetona. Os autores verificaram que o mecanismo de recirculação da fase líquida se mostrou eficiente para este estudo de equilíbrio de fases. Além disso, os resultados mostraram que a fração molar do CO₂ na fase líquida é alta sempre a pressões moderadas. A solubilidade do CO₂ na acetona é maior do que no etanol, isto porque o etanol, é polar e é também auto-associado, enquanto a acetona apesar de ser também polar, não é associada. O aumento da solubilidade do etanol em CO₂ com o aumento da pressão foi também observado por STUART *et al.* [2000]. A pressão máxima utilizada foi cerca de 80 atm, onde a partir desse ponto a solubilidade fica praticamente constante.

As solubilidades do limoneno e do citral, puros, e a mistura desses, em dióxido de carbono supercrítico, foram determinadas a 308,2, 315,0 e 323,2 K, numa faixa de pressão de 3,0 a 11,0 MPa. Foi observado que dentro do intervalo de pressão e temperatura estudado, a

solubilidade aumenta com o aumento da pressão para a temperatura constante, tanto para o limoneno, quanto para o citral. Para a mistura de limoneno e citral, foi observado que dentro do limite de pressão de 9,49 a 10,0 MPa, a 323,2 K, a seletividade é maior para o limoneno [GIACOMO *et al.*, 1989].

PAVLÍCEK & RICHTER [1993] estudaram o equilíbrio líquido-vapor a alta pressão para o sistema α -pineno/ CO_2 . As medidas foram feitas usando o método estático. As condições de temperatura foram 313,15, 323,15 e 328,15 K e, pressões de 3,5 a 10 MPa. Os autores observaram que para uma temperatura constante, a concentração do α -pineno aumentava com o aumento da pressão.

As solubilidades, em CO_2 supercrítico, de dois terpenos, α -pineno como um representante dos hidrocarbonetos monoterpênicos e cis-verbenol como representante dos terpenos oxigenados, foram medidas a temperaturas de 313,15 a 328,15 K e pressões de 5 a 12 MPa [RICHTER & SOVOVÁ, 1993]. Para isto, foi utilizado um equipamento de fluxo dinâmico, que foi preliminarmente testado medindo as solubilidades do naftaleno em CO_2 supercrítico, obtendo resultados satisfatórios quando comparados com dados da literatura. As condições adequadas para a extração supercrítica e para a separação do extrato a partir do CO_2 foram determinados a partir dos dados de solubilidade. Na faixa de temperatura estudada, a pressão no extrator foi ajustada para 8-10 MPa para o α -pineno e, de 9-13 MPa para o cis-verbenol, com as maiores pressões correspondendo à maiores temperaturas. O mesmo comportamento de solubilidade obtido por PAVLÍCEK & RICHTER [1993] foi comprovado por RICHTER & SOVOVÁ [1993].

As solubilidades do geraniol e do β -citronelol, usando o método estático, em dióxido de carbono foram determinadas experimentalmente por TUFEU *et al.* [1993]. O objetivo desse estudo era a purificação de óleos essenciais usando dióxido de carbono supercrítico. Foram usadas pressões de 8,46 a 15,70 MPa e temperaturas de 308, 316 e 321 K para o β -citronelol e, pressões de 10,82 a 16,27 MPa e temperaturas de 309, 316 e 321 K para o geraniol. Para todas as condições estudadas a solubilidade aumentou com o aumento da

pressão a temperatura constante. Vale ressaltar que para uma mesma temperatura e pressão é visto que a solubilidade do β -citronelol (1 ligação dupla) é maior do que a solubilidade do geraniol (2 ligações duplas).

MARTEAU *et al.* [1995] mediram a solubilidade de dois sistemas binários, CO₂/limoneno e CO₂/citral, usando uma técnica de absorção infravermelho para o cálculo da densidade, segundo a lei de Lambert-Beer. Os resultados mostraram que para as condições operacionais 6,96 a 7,86 MPa para 310 K; 8,21 a 9,32 MPa para 320 K e 9,03 a 9,85 MPa para 323,2 K, a fração molar de limoneno na fase vapor aumenta com o aumento da pressão. Para o citral foi observado o mesmo comportamento nas seguintes condições de pressão e temperatura: 7,94 a 8,105 MPa para 310 K, 9,29 a 9,82 para 320 K e 9,64 a 11,93 MPa para 330 K.

Para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão para o sistema limoneno/CO₂, IWAI *et al.* [1996] usaram o método dinâmico. As temperaturas usadas foram 313,2, 323,2 e 333,2 K e, a faixa de pressão foi de 3,93 a 10,26 MPa. Foi observado que a quantidade de limoneno na fase vapor aumenta com a pressão à temperatura constante.

MELO *et al.* [1999] mediram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário CO₂/limoneno e CO₂/linalol, com o objetivo de estudar a aplicabilidade do uso do CO₂ supercrítico para a desterpenação do óleo da casca de laranja. Os dados foram medidos para o limoneno a 50, 60 e 70°C e pressão até 100,7 bar e, para o linalol a 50°C e pressões até 85 bar. Os resultados mostraram que, na fase vapor, a fração molar do limoneno aumenta com o aumento da pressão, nas três temperaturas estudadas. Para o linalol, a 50°C a sua fração molar diminuiu com o aumento da pressão.

As densidades das fases líquida e vapor para os sistemas dióxido de carbono/linalol e dióxido de carbono/limoneno foram medidas por CHANG & CHEN [1999], usando uma célula de equilíbrio equipada com densitômetros. O cálculo das concentrações foi feito usando as densidades das fases e a massa de cada componente na alimentação. Os

experimentos foram feitos a 313 K e 323 K, e pressões variando de 0,7 até 11 MPa. Para os dois sistemas, houve um leve aumento da concentração do componente menos volátil na fase gasosa com o aumento da pressão.

AKGÜN *et al.* [1999] obtiveram experimentalmente dados de equilíbrio líquido-vapor usando o método estático para os sistemas CO₂/limoneno, CO₂/ α -pineno e CO₂/fenchona. Os experimentos foram realizados numa faixa de temperatura e pressão de 313-333 K e 6-13 MPa, respectivamente. Dentro da faixa estudada, o aumento da pressão e da temperatura proporcionou a diminuição do CO₂ na fase vapor, para os três sistemas estudados.

HIROHAMA *et al.* [1993] determinaram experimentalmente, usando o método estático, o equilíbrio de fase para o sistema CO₂/etanol. O objetivo foi suprir a base termodinâmica necessária num projeto de um sistema de extração, para separar o etanol de uma solução aquosa, usando como solvente o CO₂ líquido ou subcrítico. Os experimentos foram realizados a temperaturas de 283 K a 308 K e pressões de 5 a 7 MPa. Os resultados mostraram que para temperatura constante há um aumento da concentração do etanol na fase vapor. No entanto, para as temperaturas de 292,3 K e 308,2 K, a concentração do etanol na fase vapor se manteve constante com o aumento da pressão.

1.5.2 - Equilíbrio de Fases para Sistemas Multicomponentes

O equilíbrio de fase para o sistema dióxido de carbono-etanol-água com traços de componentes orgânicos foi determinado por HIROHAMA & TAKATSUKA [1993]. O método estático foi empregado para as medidas do equilíbrio contendo traços de acetato de etila, acetaldeído, 2-pentanol, 1-propano, diacetil, ácido acético e metanol, à temperaturas próximas da temperatura crítica do CO₂.

BRUNNER & STOLDT [1998] obtiveram experimentalmente dados de equilíbrio de fase em sistemas complexos e dióxido de carbono supercrítico pelo método estático analítico.

Preliminarmente, os autores levantaram dados dos sistemas óleo de palma bruto/ CO_2 para comparação com dados da literatura. Posteriormente, foram medidos dados de equilíbrio do CO_2 com óleo de palma desacidificado enriquecido com esteróis e carotenos. E, finalmente, levantaram dados para condensados da desodorização do óleo de soja de diferentes composições com CO_2 . A faixa investigada de pressão foi de 20 a 35 MPa e de temperatura foi de 323,15 a 383,15 K.

A possibilidade de obtenção de concentrado de tocoferóis, a partir de condensados da desodorização de óleos vegetais num processo de separação em contracorrente, foi estudada por BRUNNER *et al.* [1991]. Para isto, os autores determinaram experimentalmente, através do método estático analítico, dados de equilíbrio de fase de mistura de condensados da desodorização de óleos vegetais enriquecidos com esteróis, esqualeno e tocoferóis, com CO_2 . Os fatores de separação calculados destes dados, foram usados para orientação quanto a região de enriquecimento da coluna e como valores limitantes do número de unidades de transferência ou de estágios teóricos para uma determinada separação.

1.5.3 – Predição do Equilíbrio de Fases

O cálculo do equilíbrio de fase pode servir como um caminho alternativo à determinação experimental do equilíbrio de fase. Entretanto, este cálculo requer equações de estado ou modelo g^E adequados para o sistema sob investigação. Infelizmente, o uso das equações de estado é limitado a certos grupos de componentes e condições de processo, tornando-se necessário o uso de diferentes equações para diferentes problemas. Os métodos preditivos são também vantajosos, se alguma informação precisa é conhecida sobre o sistema em investigação [PFOHL *et al.* 2000].

SANTACESARIA *et al.* [1991] apresentaram um procedimento preditivo para descrever o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, sob condições de alta pressão e temperatura. O procedimento se baseia no método de contribuição de grupo, UNIFAC, combinado com a

equação de estado de Redlich-Kwong-Soave e regras de mistura quadráticas. Os dados de equilíbrio líquido-vapor pseudo-experimentais foram calculados pelo método UNIFAC a temperaturas pré-fixadas. Esses dados foram usados para o cálculo dos parâmetros de interação binárias da equação de estado. Finalmente, a equação de Redlich-Kwong-Soave foi usada para descrever o equilíbrio a altas pressões e temperaturas. Os autores concluíram que o uso concomitante de um método preditivo e de uma equação de estado cúbica favorece resultados satisfatórios de equilíbrio líquido vapor de misturas binárias a altas pressões e temperaturas, indicando ser um primeiro passo para descrever o equilíbrio líquido-vapor de mistura multicomponentes.

O modelamento do equilíbrio de fase do sistema óleo de palma/dióxido de carbono foi estudado por ARAUJO *et al.* [1999]. A equação de estado de Peng-Robinson, com a regra de mistura de van der Waals de dois parâmetros, foi usada para predizer o equilíbrio líquido-vapor do sistema mistura multicomponente do óleo de palma/CO₂. O óleo de palma foi considerado como uma mistura de ácidos graxos. Os parâmetros de interação binária foram obtidos de dados de solubilidade e/ou dados de equilíbrio líquido-vapor, disponíveis na literatura, para os pares binários dos componentes do óleo de palma baseado na sua composição de ácidos graxos (cáprico, láurico, mirístico, palmístico, esteárico, oleico e linoleico). Para os binários onde não foram encontrados dados de equilíbrio, os parâmetros de interação foram considerados nulos. Os resultados foram comparados com dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura. A equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de van der Waals de dois parâmetros foi capaz de predizer o equilíbrio líquido-vapor do sistema óleo de palma/CO₂ para as isotermas investigadas (313 e 333K). A mistura multicomponente foi reduzida a um sistema pseudo-binário baseado no cálculo dos coeficientes de partição em base livre de solvente. Foi feita uma análise preliminar de separação baseada no coeficiente de separação.

ARAUJO *et al.* [2001] estudaram o modelamento do equilíbrio de fase do sistema condensado da desodorização do óleo de soja (CDOS) e dióxido de carbono supercrítico. A equação de estado de Peng-Robinson foi usada para predizer o equilíbrio líquido-vapor da

mistura multicomponente/ CO_2 . O CDOS foi tratado como uma mistura de ácidos graxos (palmítico, oleico e linoleico), esteróis (stigmasterol), tocoferóis (α -tocoferol), e esqualeno. Os parâmetros de interação foram obtidos de dados de equilíbrio líquido-vapor e/ou solubilidade disponíveis na literatura, para os pares binários dos componentes do óleo de soja/dióxido de carbono. Para os sistemas binários do CDOS, os parâmetros de interação foram considerados nulos. Os resultados foram comparados com os dados da literatura usando os coeficientes de distribuição e a seletividade. A seletividade foi calculada pela redução da mistura a um sistema pseudo-binário contendo um componente leve e outro pesado. A modelagem do CDOS/ CO_2 usando a equação de estado de Peng-Robinson, forneceu uma ferramenta útil na obtenção de informação preliminar de equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos e um guia de medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

MASSON [1999] estudou a predição da solubilidade para os sistemas óleo essencial de laranja, óleo essencial de limão e aroma de maçã em CO_2 pressurizado. Os resultados mostraram que quanto maior o número de parâmetros de interação binária dos componentes da mistura, melhor a predição do equilíbrio líquido-vapor.

CAPÍTULO 2

EXTRAÇÃO

2.1 - INTRODUÇÃO

As especiarias são adicionadas de várias formas para proporcionar características picantes e estimulantes nos alimentos. São utilizadas *in natura* e na forma de extratos. A utilização dos extratos é mais conveniente porque além de promover a uniformidade do aroma e da cor, e ser livre de contaminação microbiana, resulta em maior economia no armazenamento e no transporte.

No caso do gengibre, o extrato total, ou oleoresina, é composto de constituintes responsáveis pela característica aromatizante (óleo volátil) e pungente (gingeróis e shogaios). Portanto a sua obtenção deve envolver a extração com solvente apropriado que possa extrair os componentes principais responsáveis pelo aroma e sabor característicos, e quando diluído à concentração correspondente àquela da especiaria, reproduz as qualidades sensoriais da especiaria *in natura*.

Portanto, é importante o conhecimento e a definição das condições operacionais do processamento de gengibre para a produção de oleoresina. Este processamento começa pela seleção e caracterização da matéria prima (gengibre seco), seguido da extração que é constituída da preparação do material, escolha de solvente e condições de operação, e finalmente, recuperação do solvente, mantendo o solvente residual na oleoresina a níveis mínimos permitidos. Depois disto é feita a avaliação da qualidade, a caracterização, a estocagem e o empacotamento da oleoresina [GOVINDARAJAN, 1982a].

A qualidade da oleoresina do gengibre depende de sua característica aromatizante (óleo volátil) e pungente (gingeróis e shogaios). A escolha do solvente a ser utilizado na sua

manufatura é um dos pontos importantes no processo, pois não há seletividade, ou seja, os solventes normalmente usados, além de extrair estes dois grupos de componentes, extrai também gorduras, ácidos orgânicos, açúcares, oligossacarídeos, matéria corante, graxas, e outros componentes. Estes componentes não flavorizantes, com exceção da ação de fixação das resinas e gorduras, são indesejáveis, pois provocam a diluição das oleoresinas. O etanol é um solvente que extrai oleoresina dentro da faixa extraída pelos outros solventes e ainda permite um resíduo na oleoresina em torno de 50 ppm [GOVINDARAJAN, 1982].

Como na literatura pouco se tem sobre a extração industrial de oleoresina, é importante também a definição de outros parâmetros do processo, como por exemplo granulometria, temperatura e a forma de extração.

Neste trabalho é feito um estudo da cinética de extração de oleoresina de gengibre usando etanol como solvente, para definir um modelo de extração, bem como uma avaliação das variáveis influentes no processo. É feita também uma avaliação do método de operação, usando-se percolação em coluna de leito fixo e tanque agitado.

2.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 – Matéria Prima e Solvente

O gengibre, matéria prima utilizada neste trabalho, é originário do município de Juquiá (Vale do Ribeira no Estado de São Paulo), safra junho/julho 1997.

O solvente utilizado nos experimentos de extração foi o etanol ECIBRA, P.A, cuja densidade é igual a 0,7876 g/mL a 25°C.

2.2.2 - Caracterização e Preparo da Matéria Prima

2.2.2.1 – Moagem e Secagem

O gengibre *in natura* ficou, inicialmente, cerca de 3 meses empilhado num ambiente com temperatura média de 21°C. Após este período, cerca de 120 kg de gengibre acondicionado em sacos plásticos de 3 kg de capacidade, foram armazenados em *freezer* (METALFRIO, mod. Double action, fast freezing), a -5°C até o momento da secagem. O gengibre ainda congelado foi inicialmente fatiado, cerca de 10 segundos, num multiprocessador doméstico (WALLITA, mod. Master) e retornado ao *freezer* por cerca de 12 horas. Em seguida, foi triturado no mesmo processador durante 20 segundos e imediatamente levado a uma estufa de bandejas (FANEM, mod. 330). A temperatura média de secagem foi 42°C durante cerca de 7 horas. O gengibre seco foi acondicionado em sacos de plástico e guardado em ambiente com temperatura média de 21°C. Todo o material seco foi homogeneizado para posterior separação granulométrica e determinação de umidade.

2.2.2.2 - Análise Granulométrica das Partículas Secas

Para uma avaliação do resultado do tratamento de moagem e secagem foi feita uma análise granulométrica das partículas de gengibre após a secagem das mesmas. Devido a heterogeneidade deste material o peneiramento foi feito em 10 bateladas, utilizando um conjunto de peneiras 6, 10, 12, 24, 28 e 48 mesh (GRANUTEST, mod. Telastemp), série Tyler, um agitador de peneiras (PRODUTEST, mod.3580) com seu reostato na posição 9, durante 35 min, e as pesagens feitas numa balança semi-analítica (MARTE, mod. AS2000, cap. 2000 g, $\pm 0,005$ g). Cada batelada usava cerca de 65 g de gengibre, quantidade esta, estabelecida de acordo com a capacidade das peneiras para o volume de gengibre. Esta metodologia foi usada também para a classificação do material a ser usado nas extrações, o qual foi acondicionado em sacos plásticos de 5 kg (nylon com polietileno de baixa densidade) e guardado em geladeira (BRASTEMP, duplex 410 L vertical).

2.2.2.3 - Determinação da Umidade do Gengibre

A quantificação da umidade do gengibre *in natura* e do gengibre seco foi feita segundo o Método para Destilação de Solvente Imiscível, descrito por JACOBS [1958]. Este método é aplicado quando se deseja distinguir água de matéria volátil, como no caso de especiarias, que contem óleo volátil.

O procedimento experimental foi feito colocando-se cerca de 5 g para o gengibre *in natura* e, de 25 g para o gengibre seco, num balão de vidro (250 mL) juntamente com quantidade suficiente de xilol (PA-ACS-ECIBRA, 99,95 %) para cobrir todo o gengibre. Este balão era conectado no tubo para destilação de acordo com o esquema representado na Figura 2.1. O processo terminava quando o volume de água no tubo não aumentava mais com o tempo.

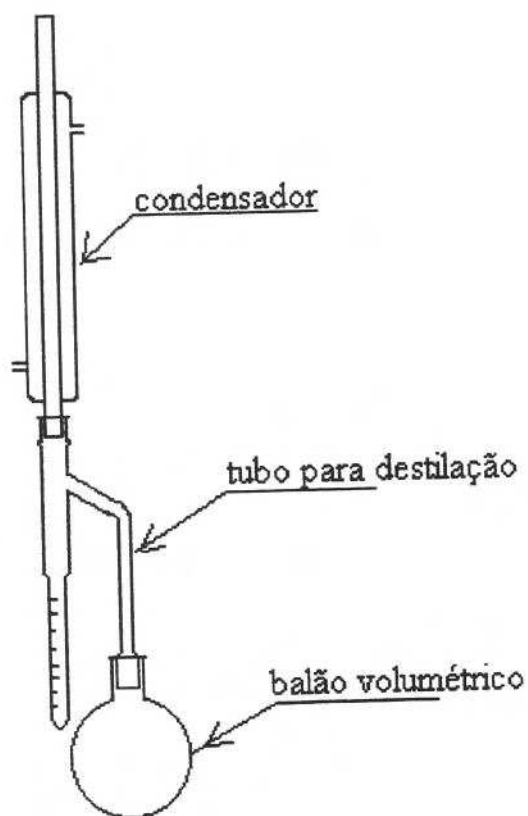


Figura 2.1 - Esquema do aparelho para determinação de umidade em sólido [JACOBS, 1958].

2.2.2.4- Determinação da Quantidade de Óleo Volátil no Gengibre

- Por destilação por arraste a vapor

As extrações foram feitas no Centro de Genética, Biologia Molecular e Fitoquímica do Instituto Agronômico de Campinas, em aparelho Moritz (Figura 2.2), em cada uma das frações de partículas (grossa, média ou fina). A determinação para cada condição experimental foi feita em duplicata, com cerca de 40 g de amostra, durante 4 horas. O leito na coluna foi preparado com camadas intercaladas de esferas de vidro, visto que o amido presente no gengibre dificultava a passagem do vapor. O óleo obtido tinha o seu volume lido no aparelho e depois era recolhido num frasco âmbar, previamente tarado. Este era pesado e guardado em geladeira para posterior análise em cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas.

- Por etanol a frio

A determinação do óleo volátil por etanol a frio foi inicialmente feita segundo a Norma AOAC 30.013 [1994]: “Colocar cerca de dois gramas de amostra num balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com etanol. Agitar em intervalos de trinta minutos durante oito horas e deixar em repouso por dezesseis horas. Em seguida filtrar em papel de filtro e levar cinquenta mililitros de extrato ao banho-maria para retirada do solvente, aumentando o calor ($T = 110^{\circ}\text{C}$) até peso constante”. O uso do banho-maria para separar o solvente do óleo foi então comparado com o do evaporador rotativo. As análises feitas em CG-EM, mostraram que o óleo resultante do processo em banho-maria não possuía os componentes voláteis, e o do evaporador rotativo apresentou alguns picos em seus cromatogramas, indicando serem gingeróis. Decidiu-se então, usar o evaporador rotativo e aumentar a massa de amostra para 4 g, para obter extratos mais concentrados. Para retirar o soluto do balão de evaporação foi adicionado acetato de etila (MERCK, P.A.) na proporção de 10 mg de soluto para 1 mL de acetato de etila.



Figura 2.2 - Aparelho Moritz.

- Análise do óleo volátil

Os extratos obtidos nas extrações por destilação por arraste a vapor e com etanol a frio foram analisados em Cromatógrafo a Gás acoplado a Espectrômetro de Massas (SHIMADZU, mod. QP-5000) usando uma coluna capilar DB-1 (30 m x 0,25 cm x 0,25 μ m), hélio como gás de arraste (1,7 mL/min), temperaturas de injetor e detector, 240°C e 230°C, e o seguinte programa de temperatura: 50°C (5 min) –180°C, 5°C/min; 180°C – 280°C, 10°C/min; 280°C (6 min). A identificação dos constituintes químicos foi feita por comparação dos espectros de massas das substâncias com o banco de dados do sistema GC-EM (Wiley 139 lib.). Do extrato obtido por etanol a frio, foram injetados 0,4 μ L. Do extrato obtido por destilação por arraste a vapor, foram pesados 5 mg (METTLER, mod. H10T, $\pm$ 0,1 mg) que foram diluídos em 1,0 mL de acetato de etila (MERCK, P.A.) e, 1 μ L desta solução foi injetado no Cromatógrafo.

2.2.2.5 – Determinação da Quantidade de Material Inerte no Gengibre

A determinação da quantidade de material inerte no gengibre foi feita, em triplicata, para cada fração de partículas grossa (50% de 6 mesh e 50% de 10 mesh), média (50% de 12 mesh e 50% de 24 mesh) e fina (50% de 28 mesh e 50% de 48 mesh). Numa balança analítica (SARTORIUS, mod. A200S, cap. 200 g, $\pm$ 0,005 mg), pesou-se cerca de 10 g de amostra para cada fração de partículas. Este material era colocado num becker encamisado juntamente com 400 mL de etanol (ECIBRA, P.A.). O becker era então conectado a um banho termostático com circulação (POLYSCIENSE-Digital Temperature Controller) e colocado na chapa de agitação magnética (PEMEM, AMA-18), conforme esquematizado na Figura 2.3. Com a temperatura controlada, a mistura gengibre/etanol ficava em agitação durante vinte e quatro horas e posteriormente era feita a filtração em funil de Büchner a vácuo, usando um papel de filtro qualitativo (12,5 cm e 80 g), previamente tarado. O sistema, constituído de papel de filtro, resíduo sólido e becker (previamente tarado), era

levado a uma estufa com recirculação forçada de ar (FANEM, mod. 320-SE) a $T \approx 103^{\circ}\text{C}$, durante noventa minutos e depois a um dessecador por trinta minutos e, então, pesado. Este procedimento foi repetido até se obter peso constante do sólido. O resíduo sólido foi tomado como sólido inerte. As condições de extração foram: temperatura média do sistema, $14,5^{\circ}\text{C}$ e rotação máxima possível para evitar perda de material, ou seja, na posição 1,5, do controlador da chapa de agitação magnética.

2.2.3 – Experimentos de Extração

Foram estudados dois tipos de contato: i) em tanque agitado e ii) em coluna de percolação.

2.2.3.1 – Extração em Tanque Agitado

Foi feita inicialmente uma série de dezesseis experimentos de extração usando-se o sistema esquematizado na Figura 2.3, que usa uma barra magnética como agitador. Estes experimentos foram feitos seguindo um plano fatorial fracionado com dois níveis para uma avaliação preliminar das variáveis tamanho de partícula, razão sólido/solvente (m/V_{Etanol}), temperatura, tempo de extração e agitação. A massa de sólidos usada em cada experimento era de cerca de 20 g (MARTE, mod. AS2000, cap. 2000 g, $\pm 0,005$ g), sendo 50% de cada uma das frações selecionadas: para o nível (+), 6 e 10 mesh; para o nível (-), 28 e 48 mesh. As outras variáveis foram: razão sólido/solvente (1/5 e 1/10), temperatura (25°C e 15°C), tempo de extração (12 h e 6 h) e agitação (máxima e mínima).

Para uma melhor avaliação da influência da agitação e da temperatura na extração, foram feitos mais oito experimentos usando-se um tanque com agitação mecânica seguindo o planejamento fatorial 2^2 com replicação. Esta avaliação se deve ao fato de que o controle da rotação com o agitador mecânico é mais eficiente do que aquele com agitação magnética (90

rpm e 300 rpm). Nesta série foi usada uma faixa de temperatura maior (15°C e 50°C) do que àquela usada na série anterior (15°C e 25°C).

A fração de partícula retida em 10 mesh, foi escolhida devido ter sido obtida em maior quantidade após o tratamento de moagem e secagem. Além disso, as outras frações de partículas menores apresentaram rendimentos maiores, com o mesmo efeito das variáveis a serem estudadas.

A Figura 2.4 representa, esquematicamente, o sistema utilizado nas extrações em tanque com agitação mecânica, constituído de um frasco de vidro cilíndrico de fundo chato com 15 cm de altura e 7 cm de diâmetro, no qual é adaptado uma tampa de teflon com um furo no centro para entrada da haste do agitador mecânico (FISATON, mod.713D, agitação 90 a 5000 rpm) e um banho termostático (PolyScience, mod.9510) para o controle da temperatura de operação. Para cada extração pesava-se cerca de 20 g de gengibre dentro do próprio frasco de vidro, previamente tarado, numa balança semi-analítica (MARTE, mod. AS2000, cap. 2000 g, $\pm 0,005$ g). Em seguida, adicionava-se o volume de solvente a ser usado (100 mL para 20 g). O frasco era então vedado com uma tampa de borracha, já adaptada à haste do agitador, e colocado dentro do banho termostático, já na temperatura desejada. Ligava-se o sistema de rotação e deixava-se a extração acontecer por tempo predeterminado (12 h).

Os rendimentos eram determinados através da quantidade de soluto no extrato obtido pela filtração do conteúdo do tanque agitado, analisado como descrito no item 2.2.4.

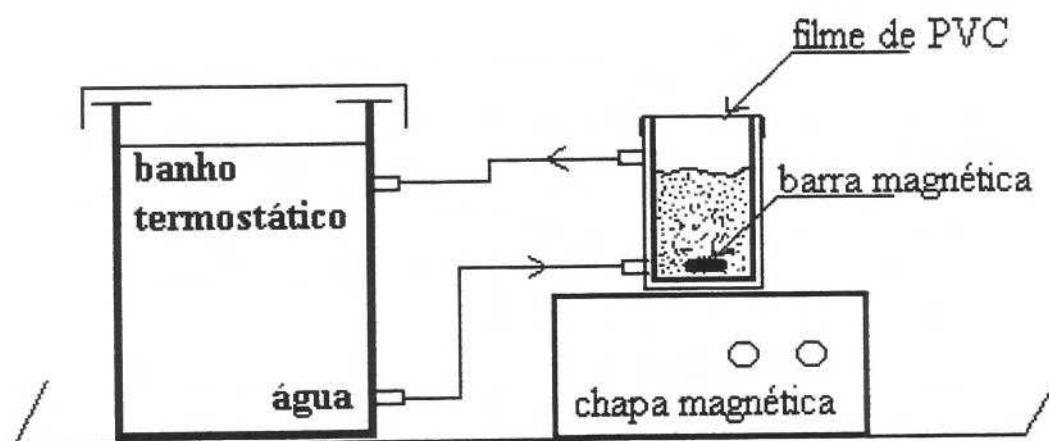


Figura 2.3 - Representação esquemática do tanque com agitação magnética.

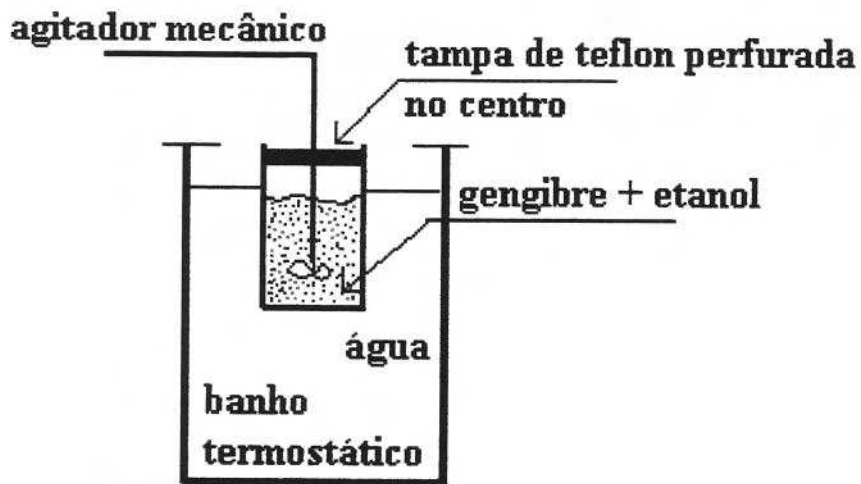


Figura 2.4 - Representação esquemática do tanque com agitação mecânica.

2.2.3.2 - Estudo da cinética de extração no tanque com agitação mecânica

Definida a influência das variáveis operacionais, procedeu-se o estudo da cinética de extração em tanque agitado avaliando-se o rendimento da extração com o tempo. Para isto, foram feitos experimentos de extração com duração de 6, 12, 18 e 24 horas, usando-se como matéria prima a fração fina (28 e 48 mesh). Foram feitos dois conjuntos de experimentos, sendo o primeiro com uma agitação de 300 ± 30 rpm e razão sólido/solvente de 1/5 (TT1 a TT4), e o segundo com uma agitação de 990 ± 30 rpm e razão sólido/solvente de 1/7,5 (TT5-TT8), em virtude da velocidade da mistura ser um parâmetro importante na definição do mecanismo de transferência de massa. Nas Tabelas 2.1a e 2.1b são apresentadas as condições utilizadas nos dois conjuntos de experimentos, os quais foram todos realizados a uma temperatura de 30°C. A sequência dos experimentos foi aleatória como mostram as tabelas.

Tabela 2.1a - Condições experimentais usadas na determinação da cinética de extração no tanque com agitação mecânica a 300 ± 30 rpm.

Experimento	TT1	TT2	TT3	TT4
Tempo (h)	6	12	24	18
Peneira	Massa de gengibre (g) $\pm 0,005$ g			
28	10,13	10,10	10,09	10,08
48	10,09	10,15	10,10	10,12
Total de amostra (g)	20,22	20,25	20,19	20,20

Tabela 2.1b - Condições experimentais usadas na determinação da cinética de extração no tanque com agitação mecânica a 990 ± 30 rpm.

Experimento	TT5	TT6	TT7	TT8
Tempo (h)	12	18	24	6
Peneira	Massa de gengibre (g) $\pm 0,005$ g			
28	10,06	10,07	10,08	10,07
48	10,03	10,08	10,08	10,07
Total de amostra (g)	20,09	20,15	20,16	20,14

2.2.3.3 – Determinação da capacidade do solvente

Foram feitos quatro experimentos de extração em tanque agitado usando quatro diferentes quantidades de solvente (EQUIL1 a EQUIL4). Os dados de operação estão Tabela 2.2. A rotação de 990 ± 30 rpm foi escolhida por razões práticas de melhor agitação para a quantidade de volume a ser trabalhado. A fração fina de partículas foi escolhida devido proporcionar uma maior área de contato entre o sólido e o líquido. O tempo de extração foi de 12 horas e a temperatura, 30°C , em todos os experimentos.

Tabela 2.2 - Condições dos experimentos para determinação da capacidade do solvente.

Experimento	EQUIL1	EQUIL2	EQUIL3	EQUIL4
Razão sólido/solvente	1/7,5	1/10	1/12,5	1/15
Volume etanol (mL)	150	200	250	300
Peneira (mesh)	Massa de gengibre (g) $\pm 0,005$ g			
28	10,06	10,09	10,08	10,08
48	10,03	10,09	10,08	10,08
Total de amostra (g)	20,09	20,18	20,16	20,16

2.2.3.4 - Coluna de Percolação em Leito Fixo

Os experimentos de percolação foram feitos numa coluna de vidro encamisada de 65,5 cm de altura, 4,50 cm de diâmetro externo e 2,96 cm de diâmetro interno contendo um anel de teflon para prender o papel de filtro (Microfibra 1,2 μm Whatman ref, G5/C) e um frasco coletor de vidro, representado esquematicamente na Figura 2.5. O leito fixo foi preparado com cerca de 40,00 g de partículas da fração grossa (50% de 6 mesh e 50% de 10 mesh), pesados numa balança semi-analítica (MARTE, mod. AS2000, cap. 2000 g, $\pm 0,005$ g). A coluna era conectada a um frasco coletor contendo 200 mL de etanol (ECIBRA, PA) que era recirculado por uma bomba peristáltica (MASTERFLEX, mod. 7015-52, coleParmer), a uma vazão de 2,78 mL/s. O frasco coletor era colocado dentro de um banho termostático (POLYSCIENCE, mod. 9510) para controle da temperatura do sistema, mantido a 25°C. O tempo de extração somente era computado a partir do momento que todo o leito de sólido estivesse molhado pelo etanol.

2.2.3.5 - Determinação da cinética de extração no leito fixo

O estudo da cinética de extração na coluna de percolação foi feito realizando-se três experimentos, em duplicatas, nos tempos de 6, 12 e 24 horas, conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Condições operacionais para o estudo da cinética de extração no leito fixo.

Experimento	CT3	CT3.1	CT2	CT2.1	CT1	CT1.1
Tempo (h)	6	6	12	12	24	24
Peneira (mesh)	Massa de gengibre (g) $\pm 0,005$ g					
6	20,03	20,03	20,03	20,06	20,04	20,04
10	20,03	20,02	20,01	19,98	19,99	20,02
Total de amostra (g)	40,06	40,05	40,04	40,04	40,03	40,06

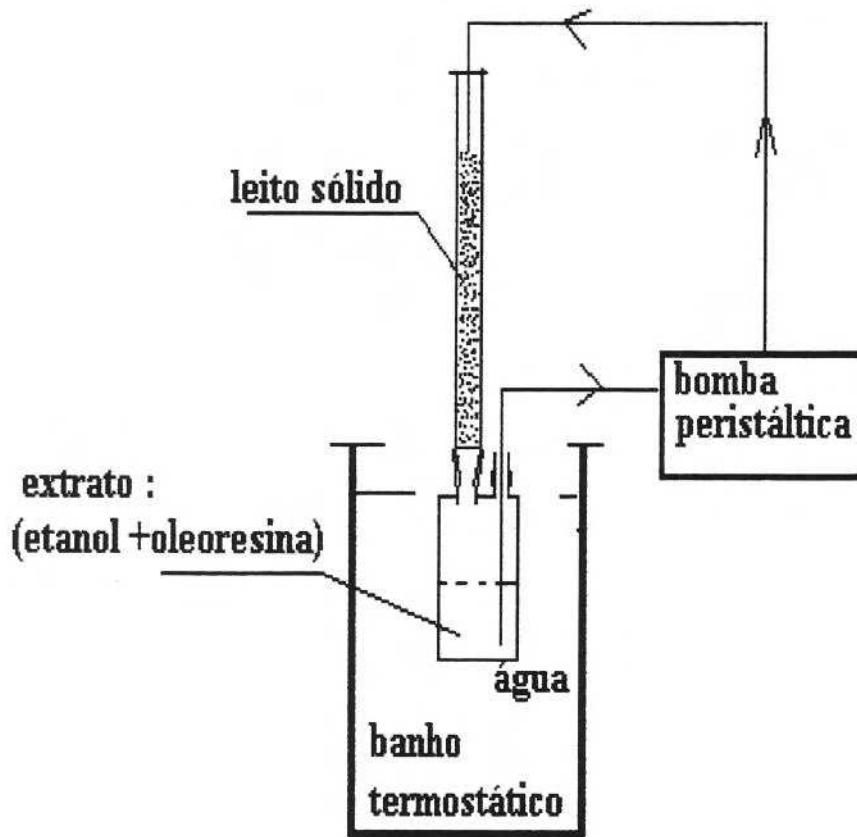


Figura 2.5 - Representação esquemática da coluna de percolação em leito fixo

2.2.3.6 - Calibração da vazão da bomba peristáltica

A calibração da vazão da bomba peristáltica usada nos experimentos de percolação foi feita pelo método direto, usando-se uma proveta graduada, 500 mL, para medida do volume de solvente e um cronômetro digital para medida do tempo. O solvente era succionado do frasco coletor na posição usada nos experimentos de extração e a coleta feita com a proveta na altura do topo da coluna.

2.2.4 – Composição dos Extratos

Os extratos são os filtrados dos produtos resultantes das extrações em tanque agitado e as soluções resultantes das extrações por percolação. A concentração de soluto nestes extratos possibilitaram a determinação dos rendimentos das extrações. Uma vez que os extratos obtidos em todas as extrações eram soluções diluídas do soluto no solvente (cerca de 99% de etanol + água), a quantidade de soluto foi obtida por um método indireto. Foram determinadas as quantidades de etanol e de água e, por diferença, foi obtida a quantidade de soluto.

2.2.4.1 - Determinação da Quantidade de Etanol no Extrato

A quantidade de etanol no extrato foi determinada usando um Cromatógrafo a Gás (VARIAN, mod.3400) equipado com uma coluna capilar (0,25 mm x 25 m) com fase DB5, injetor tipo splitless (0,35 s) e um integrador (VARIAN, mod.4400). As análises se deram injetando-se $1,4 \pm 0,05$ μL de extrato, com o cromatógrafo nas seguintes condições: hidrogênio como gás de arraste (1,6 mL/min); temperatura injetor, 250°C; temperatura detector, 300°C; programação de temperatura: 50°C (5 min) – 280°C, 10°C/min; 280°C (10 min). A determinação da quantidade de etanol foi feita usando-se a área do pico do etanol

nos cromatogramas e a curva de padronização da Figura 2.6, que foi obtida usando-se como padrão interno o limoneno. As soluções de limoneno (SIGMA, L – 2129) em etanol foram injetadas no cromatógrafo nas mesmas condições que seriam injetadas as amostras de extrato, sendo que o volume injetado foi de 0,4 μ L. Os resultados foram ajustados por regressão polinomial de segundo grau, porque a equação resultante da regressão linear reproduziu valores de concentração maiores do que 100 para áreas próximas de 100.

2.2.4.2 - Determinação da Quantidade de Água no Extrato

Como a água tem afinidade com o etanol e a matéria prima (gengibre seco) contém cerca de 7% de umidade residual, tornou-se importante a determinação da quantidade de água no extrato para se computar mais precisamente a quantidade de soluto extraído. Esta determinação foi feita num aparelho Karl Fischer (701 KF Titrino/Metrohm SWISS MADE e 703 TI Stand/ Metrohm SWISS MADE). O aparelho foi inicialmente acondicionado com etanol (MERCK p.a.) e calibrado para dar a quantidade de água em % (m/v) e em seguida feita uma titulação com 0,01 mL de água. Após o acondicionamento completo do aparelho, injetava-se 0,01 mL de extrato no coletor, onde ocorria a titulação com a solução Karl Fischer (MERCK, isenta de piridina), após 10 s de mistura. Esta análise foi feita na Seção de Frutas/DTA/FEA.

2.2.4.3 – Composição do Solute

Os cromatogramas obtidos nas análises descritas no item 2.2.4.1 apresentaram outros picos em tempos de retenção maiores do que aqueles correspondentes ao etanol, possibilitando a identificação e quantificação dos outros componentes do soluto. A identificação dos constituintes foi efetuada através da análise comparativa com o banco de dados do sistema CG-EM (Wiley 139 Lib.) e a quantificação foi feita pela percentagem de área do pico correspondente, normalizada pela curva padrão e corrigida com a subtração do teor de água.

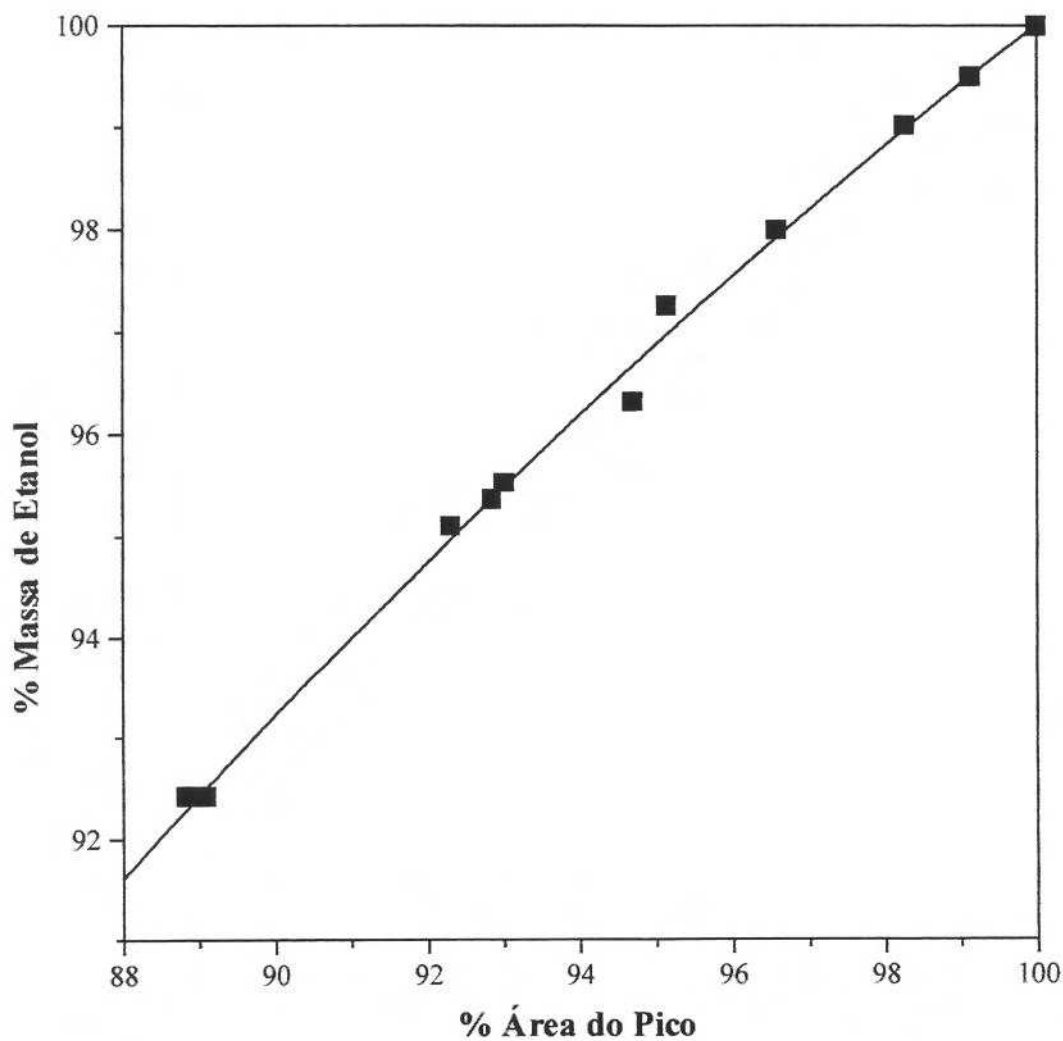


Figura 2.6 - Curva de padronização para o etanol no extrato.

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1– Características da Matéria Prima

A matéria prima usada neste trabalho foi o gengibre, adquirido no município de Juquiá (Vale do Ribeira no Estado de São Paulo), safra junho/julho 1997. Por questões operacionais foi feito um congelamento prévio do material para facilitar a moagem e posterior secagem. O tempo médio de secagem foi de 7 horas e temperatura média de 42°C.

2.3.1.1 - Umidade

Os teores de umidade do gengibre *in natura* e após a secagem, estão apresentados na Tabela 2.4. O valor médio resultante para a umidade do gengibre seco é de 7 ± 1 %. Este valor está abaixo dos encontrados na literatura, [GOVINDARAJAN, 1982], nos quais a umidade variou entre 8,5 % a 11,5%, após vários tipos de tratamento de secagem.

Tabela 2.4 – Teor de umidade do gengibre.

Amostra	Umidade (% $\pm \sigma$)
<i>in natura</i>	78 ± 8
grossa (6/10 mesh)	6 ± 1
média (12/24 mesh)	8 ± 2
finha (28/48 mesh)	6 ± 1

2.3.1.2 - Granulometria

Mesmo com o tratamento de moagem e secagem as partículas mais grossas, retidas nas peneira 6 e 10 mesh se constituíram, ainda, em 40 % do total, como pode ser visto na Tabela 2.5, que mostra a média e o desvio padrão de percentagem de massa retida, resultante de oito ensaios. Poderia se ter aumentado o tempo de moagem, mas, isto provocaria a formação de uma pasta com o descongelamento do gengibre, o que dificultaria o manuseio do material. Apesar disto, conseguiu-se um material menos fibroso, quando comparado com o resultado do gengibre moído *in natura*.

Tabela 2.5 - Análise granulométrica do gengibre seco.

Peneira (mesh)	% Retida $\pm \sigma$
6	40 $\pm$ 12
10	25 $\pm$ 5
12	8 $\pm$ 1
24	18 $\pm$ 4
28	3 $\pm$ 1
48	4 $\pm$ 2
fundo	2 $\pm$ 1

2.3.1.3 – Teor de Óleo Volátil

- Extração por destilação por arraste a vapor

A Tabela 2.6 apresenta os teores de óleo volátil no gengibre seco, determinados através de extrações por destilação por arraste a vapor, como descrito no item 2.2.2.4, expresso em massa de óleo por massa de matéria prima. Verifica-se que a percentagem de óleo volátil é baixa quando comparada com dados da literatura que estão em torno de 2,3% [GOVINDARAJAN, 1982]. Além disso, observa-se uma diminuição na quantidade de óleo volátil com a diminuição do tamanho de partícula. Isto, provavelmente ocorreu devido a perda de voláteis nas partículas menores durante o processo de secagem, ou a quantidade de esferas de vidro que é colocada no leito para evitar que a gelatinização do amido, que também é extraído do gengibre (ver item 2.2.2.4), e gelatiniza com o calor, foi insuficiente, prejudicando a passagem de vapor pelo leito de partículas médias e finas.

Tabela 2.6 – Resultados das medidas de teor de óleo volátil no gengibre seco.

Amostra	Rendimento $\pm \sigma^*$	
	Arraste a vapor	Etanol a frio
	(% m/m)	(% m/m)
Grossa	$0,6 \pm 0,2$	$1,43 \pm 0,09$
Média	$0,41 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,4$
Fina	$0,17 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,7$

*Desvio médio de duas medidas

A Tabela 2.7 apresenta a composição do óleo volátil obtido por destilação por arraste a vapor, resultante da análise cromatográfica descrita no item 2.2.2.4. Esta composição é similar àquela encontrada na literatura [LAWRENCE, 1991; MARQUES, 1995; MONTEIRO, 1999] no tocante a representatividade das classes dos componentes presentes, ou seja, os sesquiterpenos estão presentes em maior proporção, seguidos dos monoterpenos. Observa-se ainda que os monoterpenos estão presentes em maior proporção nas partículas grossas (23,8 %) do que nas partículas médias (12,5 %) e finas (10,3 %), indicando que a cominuição pode ter contribuído para a perda dos constituintes mais voláteis ou que as partículas médias e finas podem ter perdido mais voláteis durante o processo de secagem do que as partículas grossas. Isto também justifica a tendência do rendimento diminuir com o decréscimo do tamanho das partículas.

- Extração com etanol a frio

A determinação do teor de óleo volátil utilizando o método padrão de extração por etanol a frio, conforme descrito no item 2.2.2.4, foi feita pela relação entre a massa de soluto extraída (resíduo obtido no balão do evaporador rotativo) pela massa de gengibre usada. Os resultados estão mostrados também na Tabela 2.6. Apesar de apresentar rendimentos superiores aos alcançados nas extrações por destilação por arraste a vapor, observa-se grandes desvios médios, o que reduz a confiabilidade do método em virtude da dificuldade na separação do solvente. Além disso, o etanol mesmo a baixa temperatura extrai juntamente com os componentes do óleo volátil, outros componentes do gengibre, cuja solubilização é favorecida com o aumento da área de contato que é maior nas partículas mais finas.

O resultado da análise cromatográfica mostrou que a maioria dos componentes não foram identificados. Isto, provavelmente se deve ao fato de que este método de extração usando etanol a frio proporciona um extrato muito diluído em termos de soluto.

Tabela 2.7 - Composição do óleo volátil obtido por destilação por arraste a vapor.

Substância	Teor (%)			
	Fração Grossa	Fração Média	Fração Fina	MONTEIRO, 1999
MT				
α -pineno	2,8	1,6	tr	1,46
canfeno	7,6	4,2	1,1	3,96
β -mirceno	1,6	tr	3,0	1,23
sabineno	10,7	6,7	tr	np
d-limoneno	1,1	tr	6,2	1,16
MTO				
3-decin-2-ol	tr	tr	tr	np
z-citral	2,5	3,3	4,5	np
e-citral	7,0	10,4	7,6	np
2-undecanona	5,7	5,1	np	np
ST				
ar-curcumeno	4,8	7,8	6,1	9,43
α -zingibereno	16,6	16,7	16,9	14,12
farneseno	6,7	3,1	6,5	9,18
β -sesquifelandreno	6,2	8,6	6,4	9,12
STO				
nerolidol	np	np	tr	1,85
α -bergamoteno	tr	2,0	tr	np
farnesol	tr	np	tr	0,98
OUTROS	26,7	30,5	41,7	47,51

np = não apresentou a substância

tr = traços

2.3.1.4 – Teor de Inerte

Na Tabela 2.8 são apresentados os resultados do teor de material inerte contido no gengibre, relativos a extração com etanol. Observa-se que este teor de material inerte é praticamente independente da granulometria, confirmando que os experimentos de extração foram eficientes na retirada de todos os solúveis.

Tabela 2.8 - Quantidade média de material inerte presente gengibre.

Experimento	Fração	% Inerte $\pm \sigma$
03, 07, 09	Grossa	$86,4 \pm 0,2$
04, 05 e 08	Média	$85,3 \pm 0,4$
01, 02 e 06	Fina	$86,5 \pm 0,6$
Média geral		$86,05 \pm 0,71$

2.3.2 – Influência das Variáveis na Extração em Tanque Agitado

2.3.2.1 – Tanque com Agitador Magnético

Os experimentos feitos para determinar o efeito das variáveis tamanho de partícula (TP), relação sólido solvente (RSS), temperatura (T), tempo de extração (TE) e agitação (AGIT) seguiram o plano fatorial fracionado $2^{(5-1)}$, tendo como resposta o rendimento da extração (REND). Na Tabela 2.9 são mostrados os resultados da primeira série de experimentos, feitos no tanque agitado com agitador magnético.

Tabela 2.9 – Resultados das extrações em tanque com agitador magnético, seguindo o plano fatorial $2^{(5-1)}$.

Teste	TP [mesh]	RSS	T [°C]	TE [h]	AGIT	CONC [g _{solute} /100g _{extrato}]	REND [%]
01	6/10	1/5	15	6	Mínima	0,1188	0,2913
02	6/10	1/5	15	12	Máxima	0,3409	0,8779
03	6/10	1/5	25	6	Máxima	0,2054	0,4458
04	6/10	1/5	25	12	Mínima	0,3228	0,6662
05	6/10	1/10	15	6	Máxima	0,2228	1,4155
06	6/10	1/10	15	12	Mínima	0,1465	0,8721
07	6/10	1/10	25	6	Mínima	0,1073	0,6562
08	6/10	1/10	25	12	Máxima	0,1159	0,6595
09	28/48	1/5	15	6	Máxima	0,2780	0,6384
10	28/48	1/5	15	12	Mínima	0,4023	0,8620
11	28/48	1/5	25	6	Mínima	0,3438	0,7205
12	28/48	1/5	25	12	Máxima	0,5176	0,8816
13	28/48	1/10	15	6	Mínima	0,1315	0,6572
14	28/48	1/10	15	12	Máxima	0,1696	0,8907
15	28/48	1/10	25	6	Máxima	0,1044	0,5636
16	28/48	1/10	25	12	Mínima	0,1915	1,1160

A análise do plano fatorial foi feito com o auxílio do pacote computacional STATISTICA versão 5.0. Como não houve replicata não foi possível fazer uma tabela ANOVA porque os graus de liberdade de cada variável foi nulo. No gráfico de probabilidade normal (Figura 2.7) observa-se que a variável TE está afastada do ponto zero da linha de probabilidade normal indicando que o rendimento aumenta com o aumento de TE, no intervalo considerado. Observa-se que a variável RSS está também afastada do ponto zero, mas com valor negativo, indicando um efeito negativo, ou seja, que o rendimento diminui com o

aumento de RSS. É possível que o efeito da variável T seja também significativo, mas no intervalo considerado não houve esta evidência.

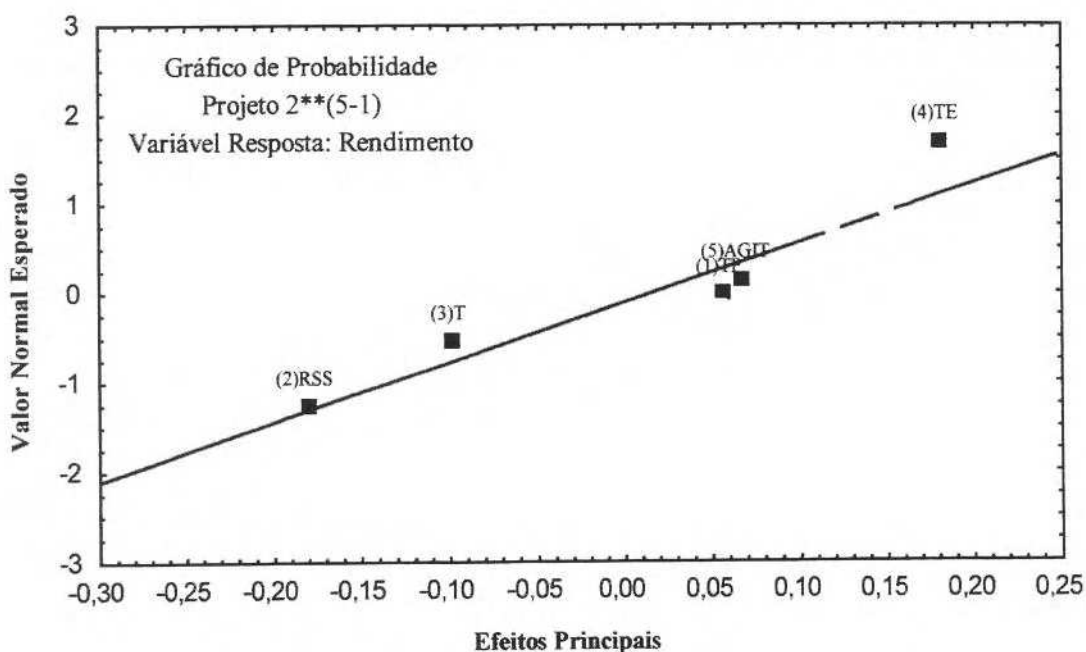


Figura 2.7 - Gráfico de probabilidade dos efeitos das variáveis estudadas temperatura (T), relação sólido solvente (RSS), tamanho de partícula (TP), tempo de extração (TE) e agitação (AGIT) sobre o rendimento.

2.3.2.2 – Tanque com Agitador Mecânico

Para uma melhor avaliação da influência das variáveis agitação (AGIT) e temperatura (T), que não foram significantes nos resultados obtidos no tanque com agitação magnética, foi feita uma série de oito experimentos em tanque com agitador mecânico e com níveis de

temperatura diferentes, conforme descrito no item 2.2.3.1. Estes experimentos foram feitos em duplicata e os resultados estão apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Resultados das extrações em tanque com agitador mecânico.

Exp.	T [°C]	AGIT [rpm]	Extrato* [g]	CONC [g _{soluto} /100g _{extrato}]	10 ² x REND [g _{soluto}]	REND [%]
TR1	15	90	55,23	0,093	5,15	0,2576
TR11	15	90	57,09	0,172	9,81	0,4904
TR2	50	90	52,81	0,338	1,78	0,8920
TR21	50	90	55,31	0,405	2,24	1,1206
TR3	15	300	58,24	0,141	8,20	0,4099
TR31	15	300	57,48	0,076	4,35	0,2174
TR4	50	300	50,51	0,603	3,05	1,5239
TR41	50	300	50,31	0,509	2,56	1,2798

*Extrato etanólico de gengibre obtido após filtração

A análise de variância (Tabela 2.11) considerando o teste de hipótese nula (teste F) mostra que a variável T apresenta a menor probabilidade de hipótese nula ($p < 0,05$), ou seja, tem significância na variável resposta. Isto mostra que, no nível de significância de 5% a temperatura (T) influencia no rendimento (REND). A variável AGIT novamente não apresentou efeito significativo sobre a variável resposta, evidenciando não influenciar no rendimento nos níveis considerados.

Tabela 2.11 – Análise de variância (ANOVA) das variáveis consideradas nas extrações em tanque com agitador mecânico.

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Pr
T	1,480060	1	1,480060	58,30025	0,001580
AGIT	0,056180	1	0,056180	2,21294	0,211072
1 x 2	0,103922	1	0,103922	4,09355	0,113078
Erro	0,101547	4	0,025387		
Erro Total	1,741709	7			

2.3.3 – Comportamento Cinético da Extração em Tanque Agitado

As Tabelas 2.12 e 2.13 apresentam a quantidade total de soluto extraído em relação ao tempo de extração em dois níveis de agitação, a uma temperatura de 30°C. Estes resultados estão também plotados na Figura 2.8. Observa-se que o rendimento tende para um mesmo valor, 0,54%, independente da agitação e da quantidade de etanol utilizadas nas extrações. Isto, se não for considerado o experimento TT7 que parece ter tido algum problema, pois a quantidade de extrato recuperada está abaixo daquelas dos outros experimentos, e a quantidade de solvente retido no sólido, cujo teor de soluto certamente é maior, foi superior, demonstrando que a filtração não foi completa.

São mostrados também nas Tabelas 2.12 e 2.13 os comportamentos das concentrações do soluto no extrato com o tempo de extração. A concentração máxima, de aproximadamente 0,00210 g/g de extrato, pode não ser a capacidade máxima do solvente visto que os resultados indicam que o rendimento máximo tende ao mesmo valor, tanto com RSS 1/5 quanto 1/7,5.

Tabela 2.12 - Resultado das extrações a 300 ± 30 rpm e $V_{\text{EtOH}} = 100$ mL.

Exp.	Tempo [h]	Extrato* [g]	CONC [g _{soluto} /100g _{extrato}]	$10^2 \times \text{REND}$ [g soluto]	REND [%]
TT1	6	56,48	0,071	4,00	0,1978
TT2	12	51,48	0,110	5,61	0,2770
TT4	18	49,11	0,184	9,06	0,4485
TT3	24	55,77	0,210	10,84	0,5367

*Extrato etanólico de gengibre obtido após filtração

Tabela 2.13 - Resultado das extrações a 990 ± 30 rpm e $V_{\text{EtOH}} = 150$ mL.

Exp.	Tempo [h]	Extrato* [g]	CONC [g _{soluto} /100g _{extrato}]	$10^2 \times \text{REND}$ [g soluto]	REND [%]
TT8	6	95,77	0,070	6,71	0,3332
TT5	12	95,46	0,102	9,74	0,4847
TT6	18	96,85	0,111	10,78	0,5351
TT7	24	85,46	0,102	8,75	0,4340

*Extrato etanólico de gengibre obtido após filtração

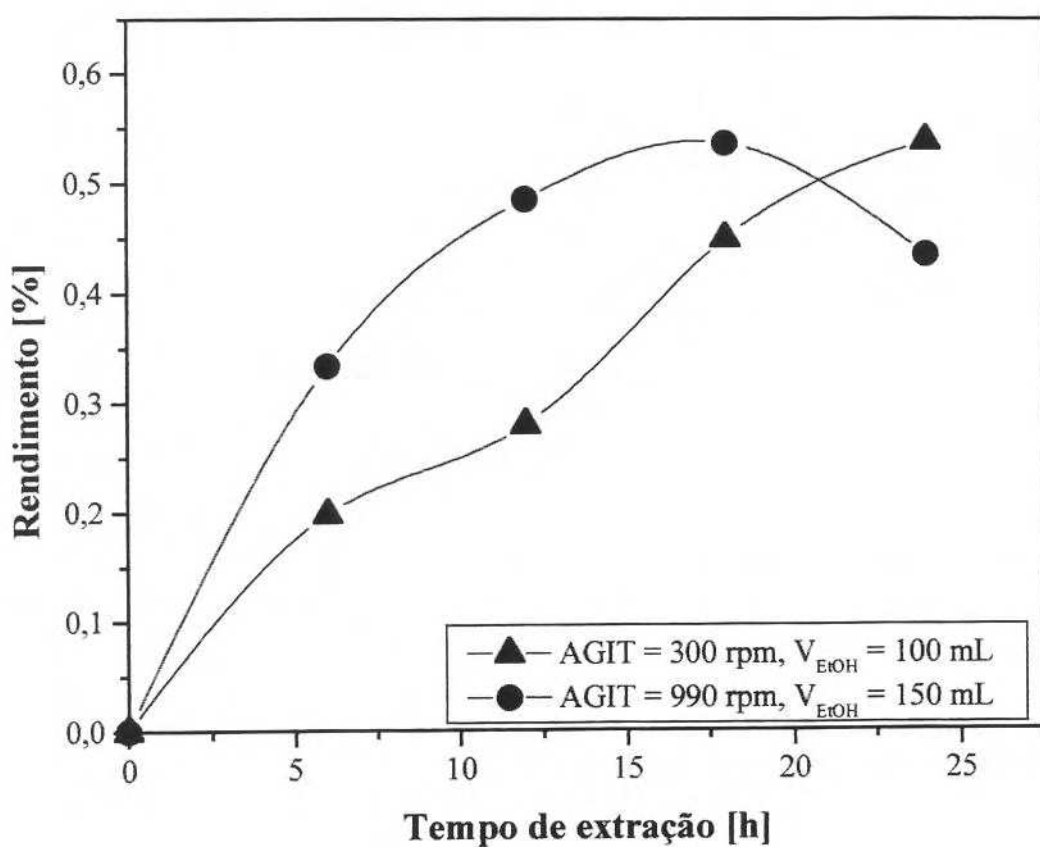


Figura 2.8 - Curva de extração em tanque agitado.

2.3.4 – Comportamento da Extração com a Razão Sólido/Solvente

Os dados obtidos nos experimentos de extração em tanque agitado usando quatro diferentes quantidades de solvente, para uma mesma quantidade de gengibre, estão apresentados na Tabela 2.14 e na Figura 2.9. Não obstante, a indicação do efeito da RSS sobre o rendimento da extração detectado na análise estatística realizada no item 2.3.2.1, os resultados obtidos neste conjunto de experimento mostram que o rendimento da extração não muda muito com

a razão sólido/solvente. Esta divergência pode ser devido os intervalos considerados. Na análise estatística foram considerados os níveis 1/5 e 1/10 e no conjunto de experimentos aqui apresentados as RSS foram: 1/7,5, 1/10, 1/12,5 e 1/15, indicando que somente no primeiro nível de 1/5 foi obtido rendimento menor.

O fato do rendimento da extração não mudar com RSS indica que a resistência à transferência de massa na fase sólida é um fator importante no comportamento da extração, sobrepujando-se à solubilidade. Estes resultados são úteis porque há uma variação na concentração do soluto no extrato em consequência da utilização de quantidades diferentes de solvente.

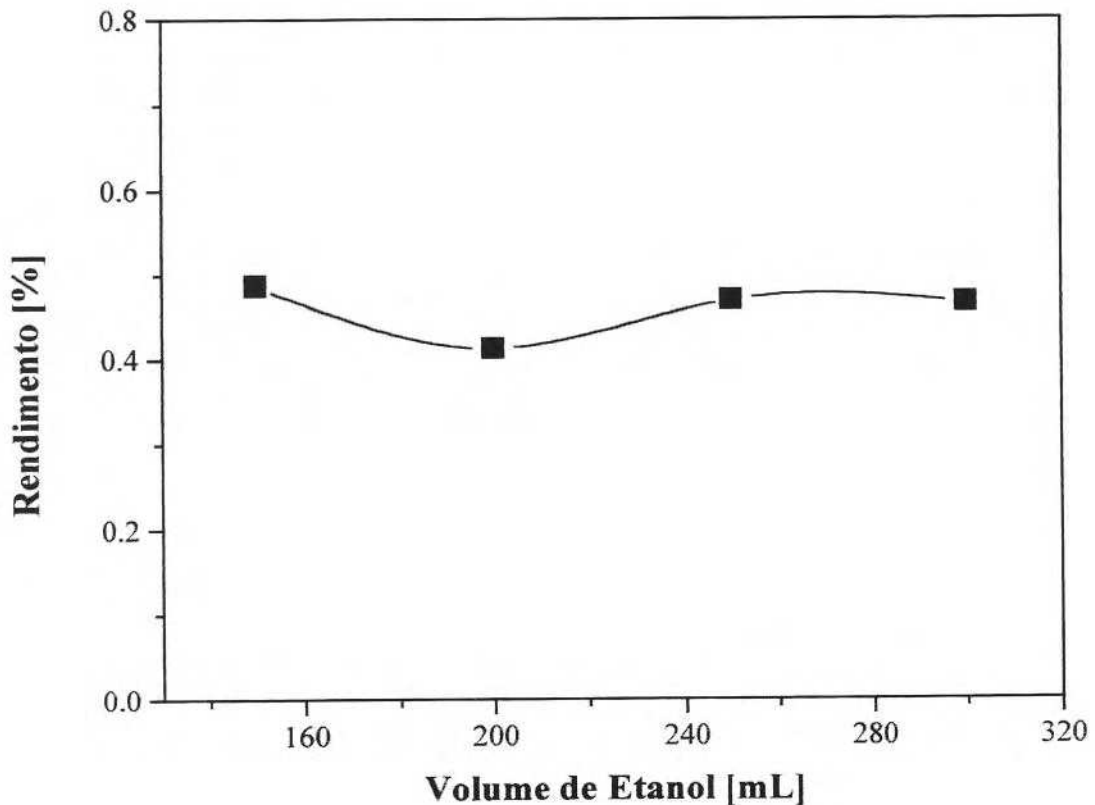


Figura 2.9 – Rendimento das extrações com a variação da razão sólido/solvente (TE = 12 horas e TP = fina).

Tabela 2.14 - Resultados experimentais das extrações com variação da razão sólido/solvente.

Exp.	V _{EtOH} [mL]	Extrato* [g]	CONC [g _{solute} /100g _{extrato}]	10 ² x REND [g soluto]	REND [%]
EQUIL1	150	95,46	0,103	9,80	0,4876
EQUIL2	200	134,46	0,062	8,34	0,4135
EQUIL3	250	171,56	0,055	9,49	0,4705
EQUIL4	300	211,46	0,045	9,42	0,4671

*Extrato etanólico de gengibre obtido após filtração

2.3.5 – Comportamento Cinético da Extração em Leito Fixo

Os resultados dos experimentos realizados na coluna de percolação com leito fixo, estão apresentados na Tabela 2.15 e plotados na Figura 2.10. A disposição dos pontos na Figura 2.10 permite uma visualização melhor do comportamento da extração, indicando a possibilidade de não ter havido o esgotamento completo do soluto no leito no tempo de extração considerado de 24 horas, mesmo alcançando rendimento de 0,54%. No entanto, nas extrações feitas em tanque agitado, os rendimentos tendem a um valor de 0,54% para tempos de extração superiores a 24 horas. A dificuldade na quantificação do soluto extraído em virtude do extrato ser uma solução muito diluída, resultou numa incerteza da localização exata dos pontos experimentais. Teoricamente, os pontos experimentais poderiam estar localizados sobre uma curva como a que está representada na Figura 2.10, em linhas tracejadas.

Tabela 2.15 - Influência da variável tempo no rendimento da extração.

Exp.	Tempo (h)	CONC [g _{solute} /100g _{extrato}]	10 ² x REND [g _{solute}]	REND [%]
CT3	6	0,083	8,75	0,22
CT2	12	0,109	12,34	0,31
CT1	24	0,177	21,49	0,54

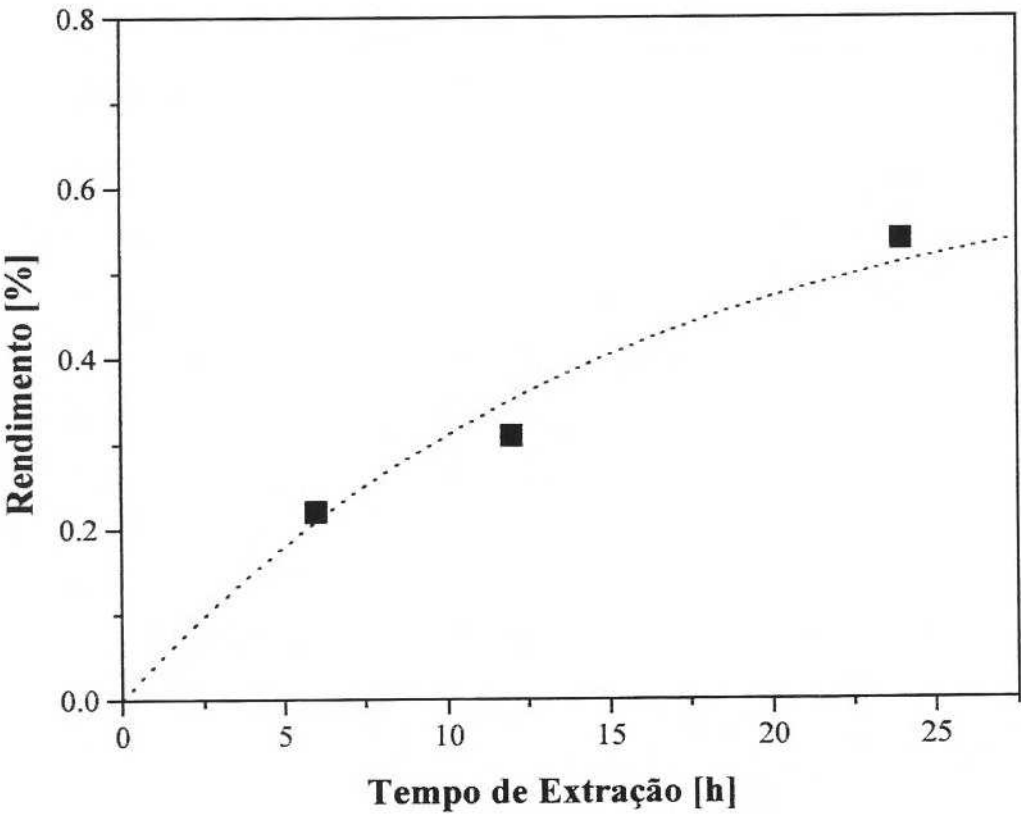


Figura 2.10 - Rendimento da extração na coluna percolada como função do tempo.

2.3.6 – Composição dos Extratos

As composições dos extratos obtidos nas extrações feitas em tanque agitado e em coluna de percolação em leito fixo são mostradas nas Tabelas 2.16 a 2.19, expressas em percentagem de área, percentagem em massa normalizada para 100%, a partir da quantidade de etanol obtida da curva de padronização, sem computar a água, e percentagem em massa considerando a quantidade de água, em colunas sucessivas. Nota-se que a quantidade de água no extrato variou de 1,3 a 2,3%, enquanto que a quantidade de etanol variou de 97,2 a 99,0%, constituindo-se assim, sempre num extrato de gengibre diluído. Em vista disto, observa-se que as oscilações no teor de água devido a erros experimentais, reflete mais no teor de etanol, não afetando sensivelmente o teor de oleoresina e conseqüentemente, a sua composição.

Vale ressaltar que o objetivo inicial da análise cromatográfica dos extratos etanólicos de gengibre, era a quantificação do etanol para o cálculo da concentração do extrato de gengibre no etanol, sem a preocupação imediata da identificação dos constituintes do gengibre. Com a injeção de quantidades de amostra do extrato superiores a 1,4 μL , os cromatogramas resultantes mostravam vários picos com tempo de residência superiores ao do etanol, no entanto, o pico do etanol ultrapassava o limite de detecção. Com a injeção de quantidades de amostra do extrato em torno de 1,4 μL , o pico do etanol ficava melhor definido, no entanto, o número de picos e a própria amplitude se reduziam, dificultando a identificação e quantificação de alguns constituintes presentes. Isto sugere que o etanol extrai mais substâncias do que as detectadas nas análises cromatográficas, comprovando a eficiência do etanol como solvente na extração de componentes do gengibre.

No contexto geral observa-se uma presença maior de sesquiterpenos, o que está de acordo com os resultados obtidos por NOBREGA *et al.* [1997], seguido da mistura de gingeróis e shogaois e de monoterpenos.

Dentre os componentes identificados, o α -zingibereno é o que aparece em maior quantidade em todos os experimentos de extração. Este comportamento foi também observado na oleoresina de gengibre extraída com CO₂ pressurizado realizada por MONTEIRO, 1999.

Nas Tabelas 2.16a (AGIT = 90 rpm,) e 2.16b (AGIT = 300 rpm), são mostradas as composições dos extratos resultantes das extrações feitas em tanque agitado, com um volume de etanol igual a 100 mL durante 12 horas, para avaliação do efeito da temperatura e da agitação. Observa-se uma presença maior dos sesquiterpenos em todas os experimentos. No entanto, comparando-se os experimentos TR1/TR1.1 com os experimentos TR2/TR2.1, os quais mantêm constante a agitação (90 rpm), variando apenas a temperatura, observa-se um aumento médio do teor de monoterpenos de cerca de 100% e, da mistura de gingeróis e shogaois de cerca de 20%, com o aumento da temperatura (15°C para 50°C). MONTEIRO [1999] também observou que na extração de oleoresina de gengibre com CO₂ pressurizado (200 bar), o aumento da temperatura de 16°C para 40°C, proporcionou o aumento no teor da mistura de gingeróis e shogaois de 25,39% para 34,76%.

No caso da influência da agitação verifica-se que somente a mistura de gingeróis e shogaois aumenta acentuadamente com o aumento da agitação, no nível de temperatura maior (50°C). Isto se constitui num reflexo direto do aumento do rendimento explicado pelo aumento da taxa de transferência de massa nesta faixa de velocidade de rotação.

Sabendo-se que a presença dos gingeróis e shogaois são importantes para proporcionar o efeito pungente e que os monoterpenos contribuem também com o sabor da oleoresina, os resultados indicam que a extração de oleoresina do gengibre com etanol é favorecida com o aumento da temperatura e da agitação.

Tabela 2.16a – Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico, a 90 rpm.

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TR1 15°C	etanol	99,905	99,905	98,097
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,003	0,003	0,003
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,004	0,004	0,004
	α -zingibereno	0,022	0,022	0,021
	α -farneseno	0,012	0,012	0,012
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,010	0,010	0,010
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,044	0,044	0,043
	água	-	-	1,810
TR1.1 15°C	etanol	99,827	99,825	97,998
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	0,010	0,010	0,010
	felandreno	0,014	0,014	0,014
	neral	0,004	0,004	0,004
	geranial	0,007	0,007	0,007
	ar-curcumeno	0,011	0,011	0,011
	α -zingibereno	0,038	0,038	0,037
	α -farneseno	0,013	0,013	0,013
	β -bisaboleno	0,007	0,007	0,007
	β -sesquifelandreno	0,016	0,016	0,015
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,055	0,055	0,054
	água	-	-	1,830

Continuação Tabela 2.16a

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TR2 50°C	etanol	99,620	99,655	97,542
	α -pineno	0,012	0,012	0,012
	canfeno	0,032	0,032	0,031
	felandreno	0,035	0,035	0,034
	neral	0,011	0,011	0,011
	geranial	0,014	0,014	0,014
	ar-curcumeno	traço	-	-
	α -zingibereno	0,101	0,101	0,099
	α -farneseno	0,043	0,043	0,042
	β -bisaboleno	0,020	0,020	0,020
	β -sesquifelandreno	0,036	0,036	0,035
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,041	0,041	0,040
	água	-	-	2,120
TR2.1 50°C	etanol	99,564	99,586	97,455
	α -pineno	0,012	0,012	0,012
	canfeno	0,030	0,030	0,029
	felandreno	0,034	0,034	0,033
	neral	0,012	0,012	0,012
	geranial	0,016	0,016	0,016
	ar-curcumeno	0,016	0,016	0,016
	α -zingibereno	0,109	0,109	0,107
	α -farneseno	0,047	0,047	0,046
	β -bisaboleno	0,021	0,021	0,020
	β -sesquifelandreno	0,039	0,039	0,038
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,078	0,078	0,076
	água	-	-	2,140

Continua

Tabela 2.16b – Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico, a 300 rpm.

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TR3 15°C	etanol	99,853	99,857	98,289
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,005	0,005	0,005
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,005	0,005	0,005
	α -zingibereno	0,035	0,035	0,034
	α -farneseno	0,012	0,012	0,012
	β -bisaboleno	0,007	0,007	0,007
	β -sesquifelandreno	0,015	0,015	0,015
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,064	0,064	0,063
	água	-	-	1,570
TR3.1 15°C	etanol	99,923	99,923	98,154
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,004	0,004	0,004
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,003	0,003	0,003
	α -zingibereno	0,022	0,022	0,022
	α -farneseno	0,012	0,012	0,012
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,009	0,009	0,009
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,027	0,027	0,026
	água	-	-	1,770

Continua

Continuação Tabela 2.16b

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TR4 50°C	etanol	99,358	99,383	97,167
	α -pineno	0,012	0,012	0,012
	canfeno	0,032	0,032	0,031
	felandreno	0,036	0,036	0,035
	neral	0,014	0,014	0,014
	geranial	0,019	0,019	0,018
	ar-curcumeno	0,020	0,020	0,019
	α -zingibereno	0,142	0,142	0,139
	α -farneseno	0,062	0,062	0,061
	β -bisaboleno	0,029	0,029	0,028
	β -sesquifelandreno	0,052	0,052	0,051
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,199	0,199	0,195
	água	-	-	2,230
TR4.1 50°C	etanol	99,399	99,480	97,251
	α -pineno	0,012	0,012	0,012
	canfeno	0,033	0,033	0,032
	felandreno	0,037	0,037	0,036
	neral	0,013	0,013	0,013
	geranial	0,018	0,018	0,018
	ar-curcumeno	0,020	0,020	0,020
	α -zingibereno	0,083	0,083	0,081
	α -farneseno	0,058	0,058	0,057
	β -bisaboleno	0,028	0,028	0,027
	β -sesquifelandreno	0,050	0,050	0,049
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,168	0,168	0,164
	água	-	-	2,240

*Percentagem obtida considerando a quantidade de água medida no Karl Fischer

Nas Tabelas 2.17a e 2.17b são apresentadas as composições dos extratos resultantes de dois conjuntos de experimentos TT1-TT4 e TT5-TT8, respectivamente. Esses experimentos foram feitos em tanque agitado usando o agitador mecânico, para verificação do efeito do tempo de extração. Os experimentos do conjunto TT1-TT4 foram feitos a uma velocidade de rotação igual a 300 rpm e volume de etanol igual a 100 mL, e para o conjunto TT5-TT8, 990 rpm e 150 mL. Todos os experimentos foram feitos a 30°C, com tempos de extração de 6, 12, 18 e 24 horas.

Observa-se novamente uma presença maior dos sesquiterpenos e um leve aumento dos monoterpenos com o tempo de extração. Os teores de monoterpenos observados nestes experimentos, feitos a 30°C, são similares àqueles observados no nível menor de temperatura (15°C) relatados na Tabela 2.16a.

O teor da mistura de gingeróis e shogaios aumenta com o tempo de extração em termos percentuais, como mostrado no conjunto de experimentos TT1-TT4, Tabela 2.17a, demonstrando que os componentes pungentes são extraídos mais lentamente, provavelmente por ter uma taxa de transferência de massa menor, no entanto, este comportamento não pode ser observado no conjunto de experimentos TT5-TT8, Tabela 2.17b, quando ocorreu o aumento da rotação para 990 rpm e também o aumento da quantidade de etanol na extração para 150 mL. Embora o extrato etanólico de gengibre mais diluído tenha apresentado um teor menor da mistura de gingeróis e shogaios, há um aumento deste com o tempo de extração entre 6 e 12 horas. Nos tempos de 18 e 24 horas o teor da mistura de gingeróis e shogaios tem uma leve redução, que deve ser devido a erro experimental, visto que deveria se manter no mesmo nível do extrato feito durante 12 horas. Isto porque o aumento da rotação de 300 para 990 rpm, provocou um aumento na taxa de transferência de massa dos componentes pungentes, os quais foram extraídos totalmente com 12 horas de extração.

Dos conjuntos experimentais estudados, até o momento, o maior teor (0,195%) da mistura de gingeróis e shogaios foi para uma temperatura igual a 50°C e agitação igual a 300 rpm.

Tabela 2.17a – Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico a 300 rpm e $V_{\text{etanol}} = 100 \text{ mL}$, para avaliação da cinética de extração.

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TT1 6 horas	etanol	99,928	99,928	98,189
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	traço	-	-
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,005	0,005	0,005
	α -zingibereno	0,015	0,015	0,015
	α -farneseno	0,009	0,009	0,009
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,008	0,008	0,008
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,035	0,035	0,034
	água	-	-	1,740
TT2 12 horas	etanol	99,888	99,888	97,920
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,004	0,004	0,004
	neral	traço	-	-
	geranial	0,004	0,004	0,004
	ar-curcumeno	0,005	0,005	0,005
	α -zingibereno	0,026	0,026	0,025
	α -farneseno	0,009	0,009	0,009
	β -bisaboleno	0,006	0,006	0,006
	β -sesquifelandreno	0,012	0,012	0,012
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,046	0,046	0,045
	água	-	-	1,970

Continua

Continuação Tabela 2.17a

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TT3 24 horas	etanol	99,785	99,785	97,570
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	0,009	0,009	0,009
	felandreno	0,015	0,015	0,015
	neral	traço	-	-
	geranial	0,007	0,007	0,007
	ar-curcumeno	0,014	0,014	0,014
	α -zingibereno	0,042	0,042	0,041
	α -farneseno	0,015	0,015	0,014
	β -bisaboleno	0,009	0,009	0,009
	β -sesquifelandreno	0,019	0,019	0,018
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,085	0,085	0,083
	água	-	-	2,220
TT4 18 horas	etanol	99,812	99,812	97,936
	α -pineno	Traço	-	-
	canfeno	0,009	0,009	0,009
	felandreno	0,015	0,015	0,015
	neral	0,004	0,004	0,004
	geranial	0,006	0,006	0,006
	ar-curcumeno	0,012	0,012	0,012
	α -zingibereno	0,038	0,038	0,037
	α -farneseno	0,014	0,014	0,014
	β -bisaboleno	0,008	0,008	0,008
	β -sesquifelandreno	0,017	0,017	0,016
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,065	0,065	0,063
	água	-	-	1,880

Continua

Tabela 2.17b – Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico a 990 rpm e $V_{\text{etanol}} = 150 \text{ mL}$, para avaliação da cinética de extração.

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TT5 12 horas	etanol	99,897	99,896	97,988
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,004	0,004	0,004
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,004	0,004	0,004
	α -zingibereno	0,021	0,021	0,020
	α -farneseno	0,012	0,012	0,012
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,010	0,010	0,010
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,053	0,053	0,052
	água	-	-	1,910
TT6 18 horas	etanol	99,886	99,887	98,409
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,005	0,005	0,005
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,005	0,005	0,005
	α -zingibereno	0,027	0,027	0,026
	α -farneseno	0,010	0,010	0,010
	β -bisaboleno	0,006	0,006	0,006
	β -sesquifelandreno	0,012	0,012	0,012
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,048	0,048	0,047
	água	-	-	1,480

Continua

Continuação Tabela 2.17b

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
TT7 24 horas	etanol	99,894	99,894	98,328
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,005	0,005	0,005
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,004	0,004	0,004
	α -zingibereno	0,026	0,026	0,025
	α -farneseno	0,009	0,009	0,009
	β -bisaboleno	0,006	0,006	0,006
	β -sesquifelandreno	0,012	0,012	0,012
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,042	0,042	0,041
	água	-	-	1,570
TT8 6 horas	etanol	99,928	99,929	98,630
	α -pineno	traço	traço	-
	canfeno	traço	traço	-
	felandreno	traço	traço	-
	neral	traço	traço	-
	geranial	traço	traço	-
	ar-curcumeno	traço	traço	-
	α -zingibereno	0,016	0,016	0,016
	α -farneseno	0,009	0,009	0,009
	β -bisaboleno	traço	traço	-
	β -sesquifelandreno	0,008	0,008	0,008
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,038	0,038	0,037
	água	-	-	1,300

*Percentagem obtida considerando a quantidade de água medida no Karl Fischer

A Tabela 2.18 apresenta a composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico para avaliação do efeito da capacidade do solvente. Os volumes de etanol usados foram 150, 200, 250 e 300 mL. Os resultados mostram que no extrato menos diluído, ou seja, obtido com 150 mL de etanol, a análise cromatográfica detectou seis componentes da oleoresina. No extrato obtido com 200 mL de etanol, foram detectados quatro componentes, e nos extratos mais diluídos (250 e 300 mL) foram detectados apenas 3 componentes. Isto comprova a dificuldade na identificação dos componentes nos extratos etanólicos de gengibre diluídos, através da análise cromatográfica, visto que, era de se esperar a presença de monoterpenos, sesquiterpenos e da mistura de gingeróis e shogaois em todos os experimentos, os quais foram feitos na mesma temperatura de 30°C e com o mesmo tempo de extração de 12 horas. Mesmo assim, percebe-se a tendência dos comportamentos observados nos experimentos estudados anteriormente (TR e TT), quando a quantidade do α -zingibereno se destaca em relação aos demais componentes.

Os experimentos feitos na coluna de percolação em leito fixo apresentaram um comportamento na composição dos extratos totais semelhante ao do tanque agitado no nível de temperatura mais baixo (TR1 e TR3), conforme mostra a Tabela 2.19. Nestes experimentos não foi quantificada a água e, portanto, o teor de etanol representa a mistura destes dois constituintes. Como os experimentos foram feitos numa temperatura de 25°C, mais uma vez é observado a dificuldade na extração dos monoterpenos a temperaturas mais baixas, até 30°C.

Tabela 2.18 – Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em tanque com agitador mecânico para avaliação do efeito da capacidade do solvente.

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
EQUIL1 150 mL	etanol	99,897	99,896	98,567
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,004	0,004	0,004
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,004	0,004	0,004
	α -zingibereno	0,021	0,021	0,021
	α -farneseno	0,012	0,012	0,012
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,010	0,010	0,010
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,053	0,053	0,052
	água	-	-	1,330
EQUIL2 200 mL	etanol	99,892	99,937	98,448
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	traço	-	-
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	traço	-	-
	α -zingibereno	0,018	0,018	0,018
	α -farneseno	0,015	0,015	0,015
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,010	0,010	0,010
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,020	0,020	0,019
	água	-	-	1,490

Continua

Continuação Tabela 2.18

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
EQUIL3 250 mL	etanol	99,904	99,944	98,735
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	traço	-	-
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	traço	-	-
	α -zingibereno	0,021	0,021	0,020
	α -farneseno	traço	-	-
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,015	0,015	0,015
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,020	0,020	0,020
	água	-	-	1,210
EQUIL4 300 mL	etanol	99,957	99,955	98,915
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	traço	-	-
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	traço	-	-
	α -zingibereno	0,016	0,016	0,016
	α -farneseno	traço	-	-
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,010	0,010	0,010
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,019	0,019	0,019
	água	-	-	1,040

*Percentagem obtida considerando a quantidade de água medida no Karl Fischer

Tabela 2.19 – Composição dos extratos obtidos nos experimentos feitos em coluna de percolação em leito fixo.

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
CT1	etanol	99,829	99,823	99,823
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	0,013	0,013	0,013
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,008	0,008	0,008
	α -zingibereno	0,035	0,035	0,035
	α -farneseno	0,010	0,010	0,010
	β -bisaboleno	0,006	0,006	0,006
	β -sesquifelandreno	0,016	0,016	0,016
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,089	0,089	0,089
	água	-	-	**
CT2	etanol	99,869	99,891	99,891
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	traço	-	-
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,006	0,006	0,006
	α -zingibereno	0,016	0,016	0,016
	α -farneseno	0,008	0,008	0,008
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,010	0,010	0,010
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,079	0,079	0,079
	água	-	-	**

Continua

Continuação Tabela 2.19

Experimento	Composição	% área	% massa	% massa*
CT3	etanol	99,904	99,917	99,917
	α -pineno	traço	-	-
	canfeno	traço	-	-
	felandreno	traço	-	-
	neral	traço	-	-
	geranial	traço	-	-
	ar-curcumeno	0,006	0,004	0,004
	α -zingibereno	0,010	0,007	0,007
	α -farneseno	traço	-	-
	β -bisaboleno	traço	-	-
	β -sesquifelandreno	0,008	0,006	0,006
	mistura (gingeróis e shogaois)	0,083	0,066	0,066
	água	-	-	**

*Percentagem obtida considerando a quantidade de água medida no Karl Fischer

**A água não pode ser quantificada, devido a problemas no uso do Karl Fischer

2.4 - MODELAGEM DA EXTRAÇÃO EM TANQUE AGITADO

Os resultados experimentais das extrações feitas em tanque agitado, foram usados no modelo matemático desenvolvido por SPIRO & SELWOOD (1984) para extração de cafeína de grão de café e usado para representar dados de extração de oleoresinas de gengibre com vários solventes [SPIRO & KANDIAH, 1989; SPIRO, KANDIAH & PRICE, 1990].

O modelo foi desenvolvido considerando as partículas de sólido como sendo esferas circundadas por um filme estagnado de líquido, tendo o fluxo de massa como resultante da difusão do soluto de dentro do sólido para a superfície, transferência na interface e difusão através de um filme do líquido adjacente à superfície. Este mecanismo pode ser representado por um esquema como o mostrado na Figura 2.11.

A taxa de transferência de massa (J) é dada por:

$$\text{No sólido:} \quad J = \frac{AD_S}{R} (C_S - C_{SI}) \quad (2.1)$$

$$\text{Na interface:} \quad J = A(k_1 C_{SI} - k_2 C_1) \quad (2.2)$$

$$\text{No filme de líquido:} \quad J = \frac{AD_L}{\delta} (C_1 - C) \quad (2.3)$$

$$\text{No meio líquido:} \quad J = \frac{d(CV)}{dt} \quad (2.4)$$

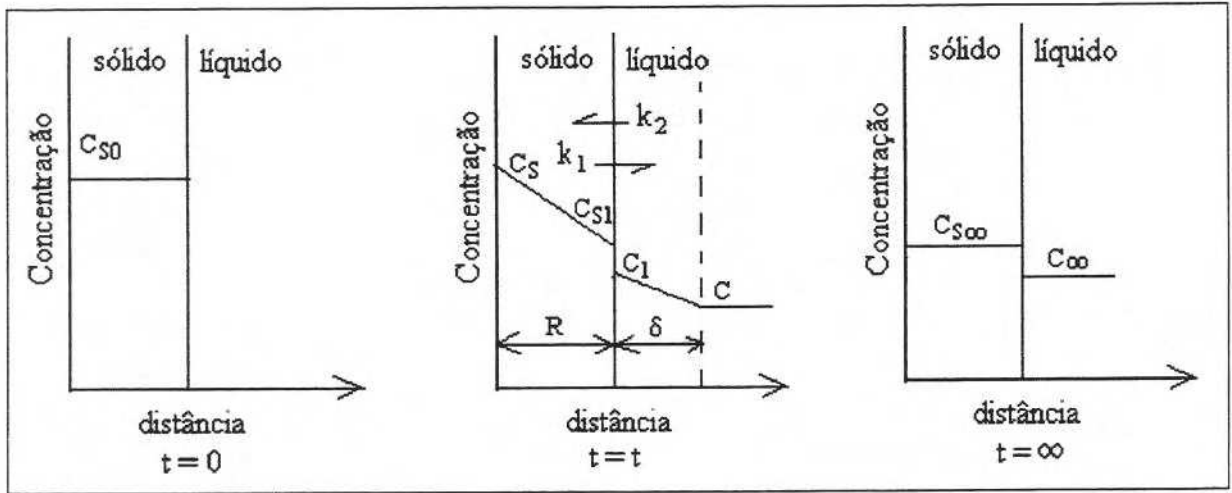


Figura 2.11 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de massa

Onde A é a área do sólido, V é o volume do líquido, R é o raio do sólido, δ é a espessura do filme de líquido, C_S e C são as concentrações do soluto no sólido e no líquido, D_S e D_L são as difusividades do soluto no sólido e no líquido, respectivamente, e k_1 e k_2 são constantes que definem a quantidade de soluto que atravessa a interface por unidade de tempo, seguindo uma cinética de primeira ordem. Destas constantes define-se o coeficiente de distribuição do soluto nas duas fases, K , assumindo-se a condição de equilíbrio, $k_1 C_{S1} = k_2 C_1$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_1}{C_{S1}} \quad (2.5)$$

Combinando-se as Equações 2.1 – 2.5, obtém-se:

$$C_S = \frac{J}{A} \left[\frac{R}{D_S} + \frac{1}{k_1} + \frac{\delta}{KD_L} \right] + \frac{C}{K} \quad (2.6)$$

Um balanço global em termos de soluto dentro do sistema fornece:

$$S = V_S C_{S0} = V_S C_{S\infty} + V C_{\infty} = C_{\infty} \left(\frac{V_S}{K} + V \right) \quad (2.7)$$

Para calcular a quantidade de soluto, S, a qualquer tempo t, é necessário definir a quantidade de soluto na partícula, no filme e no extrato.

Assumindo-se distribuição linear de concentração, a quantidade de soluto na partícula é:

$$S_P = \int_0^R 4 \pi r^2 C_S dr = V_S \left(\frac{C_S}{4} + \frac{3C_{S1}}{4} \right) \quad (2.8)$$

Considerando o volume do filme como $A\delta$, a quantidade de soluto dentro dele será dada pela média das concentrações:

$$S_f = \left(\frac{C_1 + C}{2} \right) \quad (2.9)$$

E a quantidade de soluto no extrato é:

$$S_L = (V - A\delta)C \quad (2.10)$$

A quantidade total de soluto no sistema é a soma das três parcelas:

$$S = V_S \left[C_S - \frac{3}{4}(C_S - C_{S1}) \right] + \frac{1}{2} A\delta(C_1 - C) + VC \quad (2.11)$$

Tomando-se os valores de C_S , $(C_S - C_{S1})$ e $(C_1 - C)$ das Equações 2.6, 2.1 e 2.3, e combinando com a Equação 2.7, obtém-se:

$$(C_\infty - C) \left(V + \frac{V_S}{K} \right) = J \left[\frac{R^2}{12D_S} + \frac{R}{3k_1} + \frac{R\delta}{3KD_L} + \frac{\delta^2}{2D_L} \right] \quad (2.12)$$

O último termo da Equação 2.12 pode ser desprezado porque δ^2 é muito pequeno. Considerando-se a definição da Equação 2.4, a Equação 2.12 pode ser representada por:

$$\frac{dC}{C_{\infty} - C} = \frac{dy}{y_{\infty} - y} = k_{\text{obs}} dt \quad (2.13)$$

que integrada resulta na Equação 2.14 que pode ser comparada com os resultados experimentais:

$$\ln\left(\frac{y_{\infty}}{y_{\infty} - y}\right) = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (2.14)$$

onde y e y_{∞} são as concentrações da oleoresina no extrato a um tempo t e a um tempo infinito, respectivamente, e k_{obs} é dado por

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} \left(1 + \frac{w}{\varrho KV}\right) = \frac{R^2}{12D_S} + \frac{R}{3k_1} + \frac{R\delta}{3KD_L} \quad (2.15)$$

onde w é a massa total de sólido. Os termos do segundo membro representam, sucessivamente, resistências na fase sólida, na interface e na fase líquida.

Para testar o modelo foram usados os dados dos experimentos feitos a 30°C, com rotações iguais a 300 e 990 rpm e volumes de etanol iguais a 100 e 150 mL, respectivamente, os quais foram apresentados nas Tabelas 2.12 e 2.13. Os valores da concentração y_{∞} foram estimados para as duas condições ajustando-se os pontos experimentais de concentração

com uma equação exponencial, extrapolando-se para o tempo infinito. Isto, está mostrado na Figura 2.12.

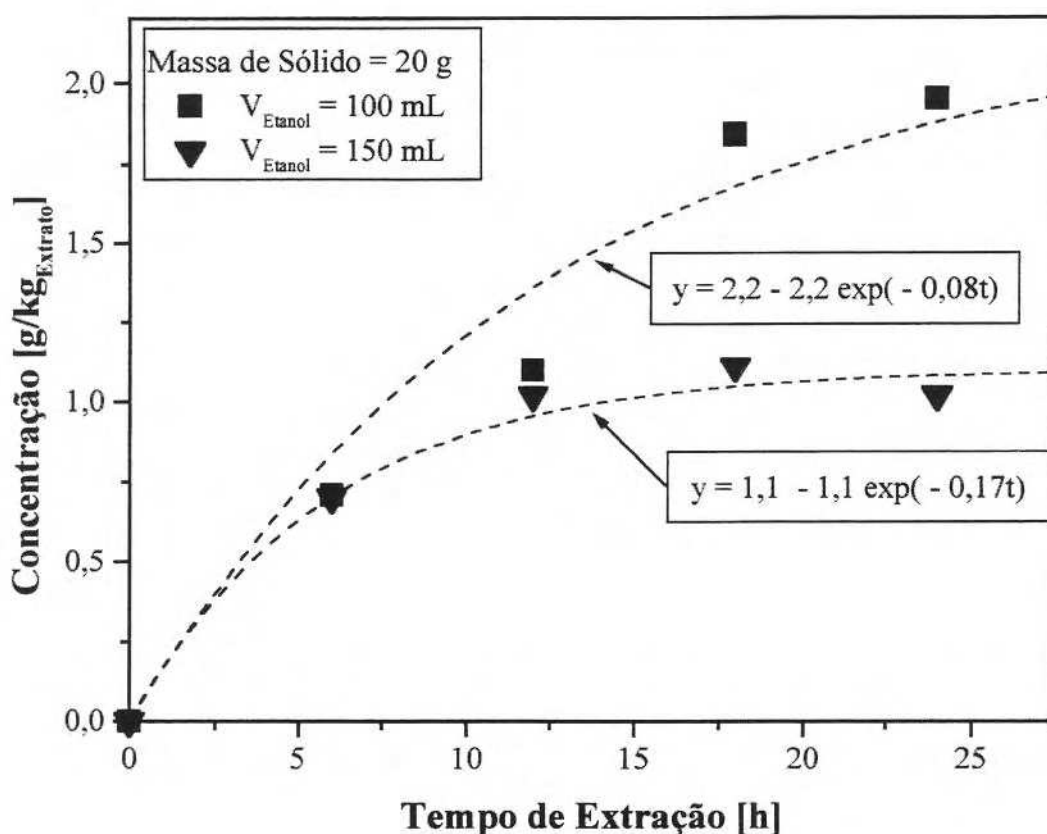


Figura 2.12 - Ajuste dos pontos experimentais para predição de y_{∞}

Com os valores de y_{∞} igual a 2,2 g/kg nas extrações com 100 mL de etanol e 1,1 g/kg nas extrações com 150 mL de etanol, foram obtidos os valores da relação de concentrações $y_{\infty}/(y_{\infty} - y)$ para os respectivos tempos. Estes pontos estão plotados na Figura 2.13, os quais foram ajustados com a Equação 2.14, usando o pacote estatístico Origin 4.1, obtendo-se um valor de $k_{\text{obs}} = 0,08 \text{ h}^{-1}$ para os dois conjuntos de pontos experimentais, cujos valores são coincidentes. Este valor baixo de k_{obs} sugere que a difusão no sólido é a etapa determinante

da transferência de massa. Assim, na Equação 2.15 foi considerada apenas a resistência da fase sólida, dada pelo primeiro termo do segundo membro, ou seja,

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} \left(1 + \frac{w}{\rho K V} \right) = \frac{R^2}{12 D_s} \quad (2.16)$$

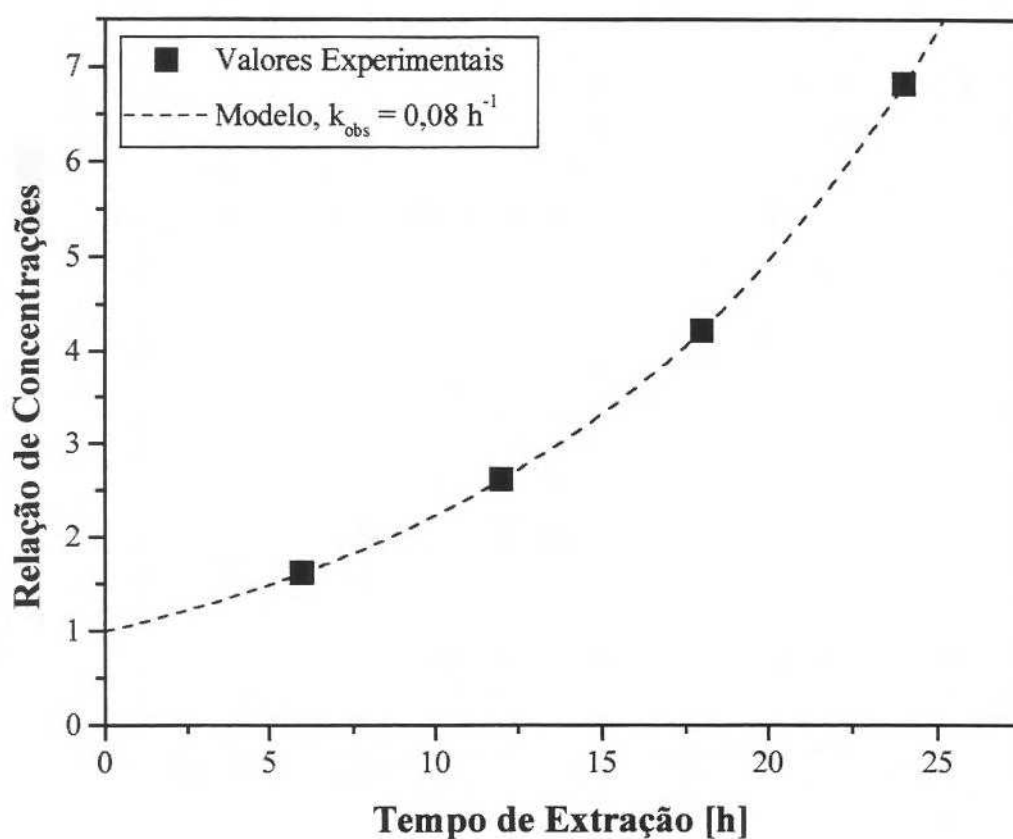


Figura 2.13 - Comparação dos dados experimentais com o modelo

O coeficiente de distribuição, K , foi calculado com o auxílio de um balanço de massa do soluto, considerando-se uma massa w de gengibre seco contendo uma concentração x_0 (g/kg) do soluto. Após a extração a massa de gengibre está mudada para W , contendo uma concentração do soluto x_∞ (g/kg). Denominando de E a massa da solução ao término da extração, tendo uma concentração do soluto extraído y_∞ , um balanço de massa do soluto dá:

$$wx_0 = Wx_\infty + Ey_\infty \quad (2.17)$$

Introduzindo a razão As , definida por

$$As = \frac{\text{massa do residuo molhado}}{\text{massa do gengibre original}} = \frac{W}{w} \quad (2.18)$$

Visto que, $y_\infty/x_\infty = K$, a Equação 2.17 pode ser rearranjada obtendo-se

$$\frac{1}{y_\infty} = \frac{1}{x_0} \frac{E}{w} + \frac{As}{Kx_0} \quad (2.19)$$

Um gráfico de $1/y_\infty$ contra E/w , será uma linha reta com um coeficiente angular igual a $1/x_0$ e um coeficiente linear igual a As/Kx_0 . Para construir este gráfico, usou-se os resultados experimentais das extrações com variação da razão sólido solvente dados na Tabela 2.14. A regressão linear desses dados resultou num coeficiente angular igual a 0,2078 e um

coeficiente linear igual a 0,076 ($r^2 = 0,96$). O inverso do coeficiente angular, correspondente ao valor de x_0 , é igual a 4,81 g/kg, que está ligeiramente abaixo dos rendimentos alcançados em 24 horas em virtude dos valores de y_∞ terem sido obtidos com extrações de 12 horas, tempo no qual os rendimentos não ultrapassaram 0,48 %. A partir do coeficiente linear, tendo-se $A_s = 1,9$, obteve-se o valor de $K = 5,2$. Com este valor e os dados experimentais $d_p = 0,446$ mm, $w = 20$ g, $\rho = 0,79$ g/cm³, usados na Equação 2.16, obteve-se os valores do coeficiente de difusão na fase sólida, $D_s = 8,78 \times 10^{-10}$ cm²/s para $V = 100$ mL e $D_s = 8,92 \times 10^{-10}$ cm²/s para $V = 150$ mL.

2.5 - CONCLUSÕES

- O procedimento de moagem e secagem do gengibre foi satisfatório. No entanto, sugere-se um estudo mais aprofundado para secagem desta especiaria, pois, como foi possível observar nos resultados obtidos nas extrações, a quantidade de óleo volátil e/ou oleoresina contida no gengibre seco está abaixo dos valores encontrados na literatura, indicando uma possível perda durante este pré-tratamento. No entanto, os componentes detectados no extrato estão em proporções similares àqueles reportados na literatura para extrações com etanol.
- Os resultados experimentais permitiram uma avaliação no processo de extração em tanque agitado, mostrando que dentre as variáveis estudadas, o tempo de extração e a temperatura são os que mais interferem no rendimento da extração. Foi observado também um aumento dos monoterpenos com a temperatura e da mistura de gingeróis e shogaois com a agitação.
- Foi observado uma presença maior de componentes constituintes dos monoterpenos e da quantidade da mistura de gingeróis e shogaois a temperatura de 50°C, que foi o nível de temperatura mais alto.
- O modelo matemático considerando a difusão através do sólido, interface e filme de líquido foi usado para ajustar os dados experimentais, das extrações em tanque agitado, permitindo o cálculo do coeficiente de difusão no sólido. A consideração de que a resistência à transferência de massa é dada pela resistência na fase sólida se mostrou satisfatória.
- O rendimento de 0,54% obtido na coluna de percolação em leito fixo depois de 24 horas de extração, é similar ao encontrado nas extrações usando tanque agitado. Isto demonstra que o sistema de percolação em leito fixo, nas condições hidrodinâmicas usadas, permitiu um contato efetivo do solvente com as partículas de sólido.

CAPÍTULO 3

SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO EXTRATO DE

GENGIBRE DO ETANOL

3.1 - INTRODUÇÃO

O processo de extração de oleoresina de matrizes sólidas com solventes orgânicos envolve a etapa de separação do solvente do produto final. Esta etapa de separação do solvente talvez, seja a parte difícil do processo, pois, dependendo do solvente utilizado tanto menor deve ser o seu teor residual para se ter um produto de qualidade.

A recuperação do solvente é uma etapa importante no custo final do produto, porque envolve além do consumo de energia, cuidados especiais com as variáveis do processo para evitar perdas na qualidade e no rendimento do produto. Por isto, a remoção do solvente tem sido uma preocupação no desenvolvimento de processo de extração de oleoresinas. PINTAURO [1971], descrevendo a extração de oleoresina de pimenta-do-reino, sugere a destilação na etapa de separação até um máximo permitido. PRUTHI [1980], indica um procedimento a vácuo para remoção dos últimos traços de solvente com um evaporador de filme ou destilação simples seguida de destilação azeotrópica.

O dióxido de carbono quando empregado em condições subcríticas ou supercríticas apresenta características amenas de pressão e temperatura que permitem a obtenção de extratos isentos de solvente na etapa de despressurização, preservando, portanto, suas características de sabor.

A dificuldade da separação do sistema solvente/soluto nos processos convencionais de extração motivou o estudo da análise da separação do extrato de gengibre do etanol.

Neste trabalho foi realizada uma avaliação do emprego do dióxido de carbono para a remoção do etanol, presente nos extratos resultantes dos experimentos de extração. Para isto, foi desenvolvido um estudo do equilíbrio de fases entre o extrato etanólico de gengibre e o dióxido de carbono. A metodologia usada envolve o cálculo de dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor, a baixas pressões, empregando o método UNIFAC; a utilização da equação de estado de Peng-Robinson, com as regras de mistura de van der Waals, para modelar o equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas; e a análise de separação através dos coeficientes de distribuição dos constituintes dos extratos etanólicos de gengibre obtidos nos experimentos de extração.

3.2 – MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Para a simulação da separação do extrato de gengibre do etanol, a predição do equilíbrio líquido-vapor, utilizando uma equação de estado cúbica, foi aplicada inicialmente entre o dióxido de carbono e uma mistura multicomponente modelo constituída de 75 %, em massa, de etanol e, 25 %, em massa, de extrato de gengibre, baseada na composição total de NÓBREGA *et al.* [1997], obtida conforme descrito no item 1.3. A seguir, esta metodologia foi aplicada para o sistema real, entre o dióxido de carbono e a mistura multicomponente do extrato etanólico de gengibre, obtido neste trabalho como descrito no item 2.3.2.2, cuja composição total é mostrada na Tabela 2.16.

3.2.1 – Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor dos diferentes sistemas multicomponentes estudados neste trabalho foi realizada empregando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson [PENG & ROBINSON, 1976], com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária.

Os parâmetros de interação binária foram obtidos utilizando dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sub-sistemas binários dos constituintes das misturas multicomponentes, e também, desses constituintes com o dióxido de carbono. Na ausência de informações experimentais de equilíbrio entre os constituintes do extrato etanólico de gengibre, os dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor foram calculados empregando o método UNIFAC de Dortmund [GMEHLING *et al.*, 1993], os quais foram utilizados para a determinação dos parâmetros de interação binária.

A equação de Peng-Robinson é dada por

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + (V - b)} \quad (3.1)$$

Para misturas os parâmetros $a(T)$ e b são obtidos através das propriedades termofísicas dos componentes puros (T_c, P_c, ω), da composição e de uma regra de mistura, com as interações entre os componentes da mistura representadas pelos parâmetros de interação binária.

As regras de mistura de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária são dadas pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum_j \sum_i x_i x_j a_{ij} \quad (3.2)$$

$$b_m = \sum_j \sum_i x_i x_j b_{ij} \quad (3.3)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - K a_{ij}) \quad (3.4)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} (1 - K b_{ij}) \quad (3.5)$$

onde Ka_{ij} e Kb_{ij} são os parâmetros de interação binária determinados através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido/vapor.

3.2.2 - Propriedades dos Componentes Puros

As propriedades termofísicas, temperatura normal de ebulição (Tb), temperatura crítica (Tc) e pressão crítica (Pc), das substâncias puras podem ser determinadas experimentalmente, porém muitos constituintes de produtos naturais sofrem degradação antes de atingir suas condições críticas e, portanto, tem de ser determinadas por algum método de predição. Este é o caso de muitas das substâncias constituintes do extrato de gengibre.

Neste trabalho, o método de CONSTANTINOU & GANI [1994] foi utilizado para a predição de Tb , Tc e Pc das substâncias puras do extrato de gengibre e, para a predição do fator acêntrico (ω), foi utilizado o método de CONSTANTINOU *et al.* [1995]. Esta escolha foi feita com base na avaliação dos métodos preditivos de propriedades termofísicas feita por MOURA *et al.* [2000].

3.2.3 - Parâmetros de Interação Binária

Os parâmetros de interação binária foram determinados empregando o programa Edeflash [ARAÚJO *et al.*, 1997], que utiliza o procedimento PT flash [ARAÚJO, 1997; ARAÚJO & MEIRELES, 2000], e o método matemático Simplex modificado de NELDER & MEAD [1965], para a minimização da seguinte função objetivo:

$$F.O = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x_i^c - x_i^e}{x_i^e} \right)^2 + \left(\frac{y_i^c - y_i^e}{y_i^e} \right)^2 \right]_j \quad (3.6)$$

Esta função objetivo representa a soma dos quadrados dos erros relativos para a predição das frações molares nas fases líquida e vapor, ou seja, de todas as frações molares (x_1, x_2, y_1, y_2) [ARAUJO, 1997]. A média do erro relativo (X_m) para a predição das n variáveis (todas as frações molares) é calculada por

$$X_m = \frac{\sqrt{F.O}}{n} \quad (3.7)$$

3.2.4 – Obtenção dos Dados Pseudo-Experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor

A aplicação das equações de estado para descrever o equilíbrio de fases depende de dados experimentais para a determinação de seus parâmetros de interação binária.

De acordo com as diferentes composições do extrato etanólico de gengibre apresentado na Tabela 2.16, verifica-se a ausência na literatura de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos seus sub-sistemas binários.

Na ausência de dados experimentais de equilíbrio, a determinação dos parâmetros de interação binária para a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals utilizou a metodologia de predição de dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor, a baixas pressões, empregando o método de contribuição de grupos, UNIFAC, assumindo que os parâmetros são independentes da pressão [ARAUJO *et al.*, 1995; CHRISCHOON *et al.*, 1995; MASSON, 1999].

Os dados pseudo-experimentais foram determinados empregando o método UNIFAC de Dortmund [GMEHLING *et al.*, 1993] para gerar os coeficientes de atividade e as

composições da fase líquida, associados a igualdade das fugacidades para a determinação da pressão total e da composição de equilíbrio da fase vapor.

Foi utilizado o programa Gamafi [ARAUJO *et al.*, 1997] desenvolvido em Delphi 1,0 para gerar os dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor considerando a fase vapor ideal conforme algoritmo descrito por SANDLER [1989].

O programa Gamafi utiliza como dados de entrada, a temperatura do sistema e as pressões de saturação dos componentes puros. As pressões de saturação dos constituintes do extrato etanólico de gengibre foram determinadas empregando a correlação de VETERE [1991].

3.2.5 – Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor

3.2.5.1 – Sub-Sistemas Binários

Para a análise da habilidade de predição do método UNIFAC de Dortmund [GMEHLING *et al.*, 1993] de sistemas envolvendo terpenos, etanol e água, foram selecionados os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas α -pineno/ β -pineno a 373,15 K [REICH & SANHEZA, 1992], ciclohexano/ β -pineno a 343,15 K [REICH & SANHUEZA, 1992] e etanol/água a 333,15 K [KURIHARA *et al.*, 1995].

A habilidade de correlacionar dados de equilíbrio líquido-vapor da equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária foi avaliada. Para isto, foram usados os dados experimentais dos sistemas metanol/água a 323,15 K [KURIHARA *et al.*, 1995], CO₂/ α -pineno a 323,15 K [PAVLÍCEK & RICHER, 1993], CO₂/água a 323,15 K [WIEBE & GADDY, 1940] e CO₂/etanol a 313,4 K [SUSUKI *et al.*, 1990].

O sistema metanol/água foi utilizado para verificar a representação tanto dos dados de

equilíbrio líquido-vapor experimentais, quanto dos dados de equilíbrio calculados pelo método UNIFAC de Dortmund [GMEHLING *et al.*, 1993].

3.2.5.2 – Sistemas Multicomponentes

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas multicomponentes utilizou o programa Edeflash [ARAUJO, 1997; ARAUJO & MEIRELES, 2000] empregando o procedimento flash.

Para a opção do cálculo de equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, o programa necessita dos seguintes dados de entrada: propriedades dos componentes puros (T_c, P_c, ω), matriz de parâmetros de interação binária (Ka_{ij}, Kb_{ij}) e a composição do sistema multicomponente em base livre de solvente.

Os dados experimentais do sistema CO₂/etanol/água com traços de constituintes orgânicos a 313,15 K e 97 bar de HIRAHAMA *et al.* [1993] foram utilizados para a avaliação da equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, na simulação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes de produtos naturais em dióxido de carbono. A Tabela 3.1 apresenta a composição do sistema etanol/água/traços de constituintes orgânicos.

Para a simulação da separação do extrato de gengibre do etanol empregando dióxido de carbono utilizou-se, inicialmente, uma mistura multicomponente modelo constituída de 75% em massa de etanol e 25% em massa do extrato de gengibre. A escolha desses percentuais foi feita com base na informação preliminar de que o extrato etanólico de gengibre possuía muito etanol, e que esta composição, correspondente a 92,8 % molar em etanol, resultou numa proximidade do percentual de etanol no extrato etanólico de gengibre obtido neste trabalho, conforme Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1 – Composição do sistema multicomponente etanol/água + traços de constituintes orgânicos [HIROHAMA *et al.*, 1993].

Substância	Fração molar (%)
etanol	31,71
água	66,55
acetaldeído	0,42
metanol	0,58
1-propanol	0,31
etilacetato	0,21
2-pentanol	0,22

O extrato de gengibre usado na mistura multicomponente modelo, foi representado por um sistema de oito constituintes, voláteis e pungentes, da oleoresina, baseado na composição total obtida por NÓBREGA *et al.* [1997]. Para uma melhor representação do extrato de gengibre, a seleção das substâncias foi feita por função química, levando-se em consideração a percentagem de cada constituinte: monoterpenos (α -pineno e β -pineno), monoterpeno oxigenado (geranial), sesquiterpenos (α -zingibereno, α -farneseno e β -sesquifelandreno) e composto pungente (6-gingerol). A composição desta mistura multicomponente modelo está na Tabela 3.2. Vale ressaltar que apesar de NÓBREGA *et al.* [1997] terem usado etanol nos seus experimentos, as percentagens de etanol e de água no extrato resultante não foram quantificadas.

Tabela 3.2 – Composição da mistura multicomponente modelo.

Substância	Fração molar (%)
α -pineno	0,146
β -pineno	0,607
geranial	0,267
α -zingibereno	3,22
α -farneseno	1,62
β -sesquifelandreno	1,10
6-gingerol	0,24
etanol	92,8

A mistura multicomponente deste trabalho foi composta com base na composição total do experimento TR2 (Tabela 2.6), no qual foram quantificados também o etanol e a água, como descrito no item 2.2.4. A Tabela 3.3 apresenta a composição da mistura multicomponente do extrato etanólico de gengibre obtido no experimento TR2, selecionada, usando o mesmo critério da composição da mistura multicomponente modelo (por função química, considerando o percentual do componente representativo). O 6-gingerol está representando uma mistura de gingeróis e shogaois, picos estes observados no cromatograma, entretanto, não identificados devido a impossibilidade de comparação dos seus espectros de massa com o banco de dados do sistema CG-EM. Os detalhes da rotina de cálculo das frações molares das substâncias no extrato etanólico de gengibre, usadas na simulação, estão apresentados no Anexo 1.

Tabela 3.3 - Composição da mistura multicomponente do extrato etanólico de gengibre do experimento TR2.

Substância	Fração molar (%)
α -pineno	0,0026
geranial	0,0025
α -zingibereno	0,0144
α -farneseno	0,0061
β -sesquifelandreno	0,0051
6-gingerol	0,0058
etanol	96,4724
água	3,4911

3.2.6 – Método de Análise da Separação

Para a análise termodinâmica da separação do etanol do extrato de gengibre com dióxido de carbono, foram calculados os coeficientes de distribuição de cada constituinte a partir dos dados preditos de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas multicomponentes em base livre de dióxido de carbono considerando as seguintes equações:

$$y_i = \frac{y_i M_i}{\sum_i y_i M_i} \quad \text{e} \quad x_i = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (3.8)$$

$$y'_i = \frac{y_i}{(1 - y_{CO_2})} \quad \text{e} \quad x'_i = \frac{x_i}{(1 - x_{CO_2})} \quad (3.9)$$

$$K = \frac{y'_i}{x'_i} \quad (3.10)$$

Baseado nos valores dos coeficientes de distribuição, os sistemas multicomponentes foram reduzidos a misturas pseudo-binárias consistindo de constituintes leves, onde os coeficientes de distribuição são maiores que 1 e, constituintes pesados onde os coeficientes de distribuição são menores que 1, determinando, portanto, os fatores de separação de acordo com as seguintes relações

$$K_{leves} = \frac{\sum y'_{leves}}{\sum x'_{leves}} \quad (3.11)$$

$$K_{pesados} = \frac{\sum y'_{pesados}}{\sum x'_{pesados}} \quad (3.12)$$

$$\alpha = \frac{K_{leves}}{K_{pesados}} \quad (3.13)$$

3.3 - RESULTADOS

3.3.1 – Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras

O conhecimento prévio das propriedades termofísicas das substâncias químicas é de fundamental importância na predição do equilíbrio de fase dos sistemas utilizando equação de estado cúbica. Na Tabela 3.4 estão apresentadas as temperaturas de ebulição, temperaturas críticas, pressões críticas, fatores acêntricos e ainda os pesos moleculares para o conjunto de substâncias dos sistemas estudados neste trabalho. Na ausência de dados experimentais, esses valores foram preditos segundo método descrito no item 3.2.2.

As pressões de saturação das substâncias puras do extrato de gengibre preditas pelo método proposto por VETERE [1991] estão apresentadas na Tabela 3.5. As constantes de Antoine determinadas por REICH & SANHUEZA [1992] para as substâncias α -pineno e β -pineno foram usadas, neste caso, para o cálculo de suas pressões de saturação.

As estruturas moleculares das substâncias presentes no extrato de gengibre são apresentadas no Anexo 2.

Tabela 3.4 – Propriedades termofísicas das substâncias puras.

Substância	Mol	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
acetaldeído ^{a,b}	44	269,68	448,22	56,86	0,303
água ^c	18,015	373,2	647,3	221,2	0,344
α -pineno ^{a,b}	136	421,61	638,41	30,35	0,2208
α -zingibereno ^{a,b}	204	521,04	707,30	15,46	0,6032
β -pineno ^{a,b}	136	414,79	632,02	29,11	0,1705
β -sesquifelandreno ^{a,b}	204	520,23	704,96	15,42	0,5563
dióxido de carbono ^c	44	194,70	304,2	73,83	0,224
etanol ^c	46,069	351,4	513,9	61,4	0,644
etil acetato ^c	88,107	350,3	523,2	38,3	0,362
α -farneseno ^{a,b}	204	533,09	704,96	13,81	0,7520
geranial ^{a,b}	166	504,46	682,34	20,10	0,7324
6-gingerol ^{a,b}	204	655,95	851,04	19,89	1,3080
metanol ^c	32,042	337,7	512,6	80,9	0,556
2-pentanol ^{a,b}	88	410,19	576,41	36,95	0,5724
1-propanol ^c	60,096	370,3	536,8	51,7	0,623

^a CONSTANTINO & GANI [1994] para o cálculo de T_b , T_c e P_c ^b CONSTANTINO *et al.* [1995] para o cálculo de ω ^c REID *et al.* [1987]

Tabela 3.5 - Pressão de saturação das substâncias puras.

Substância	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K
α -pineno ¹	$8,23910 \times 10^{-3}$	$14,3575 \times 10^{-3}$	$23,9940 \times 10^{-3}$	$38,6307 \times 10^{-3}$
α -zingibereno	$1,05939 \times 10^{-4}$	$2,32127 \times 10^{-4}$	$4,79695 \times 10^{-4}$	$9,40135 \times 10^{-4}$
β -pineno ¹	$5,47999 \times 10^{-3}$	$9,74396 \times 10^{-34}$	$16,5844 \times 10^{-3}$	$27,1491 \times 10^{-3}$
β -sesquifelandreno	$1,05016 \times 10^{-4}$	$2,30807 \times 10^{-4}$	$4,78262 \times 10^{-4}$	$9,39595 \times 10^{-4}$
α -farneseno	$3,68060 \times 10^{-5}$	$8,70674 \times 10^{-5}$	$1,92984 \times 10^{-4}$	$4,03288 \times 10^{-4}$
geranial	$1,16056 \times 10^{-4}$	$2,59565 \times 10^{-4}$	$5,46733 \times 10^{-4}$	$1,09080 \times 10^{-3}$
6-gingerol	$6,18089 \times 10^{-9}$	$2,20946 \times 10^{-8}$	$7,21660 \times 10^{-8}$	$2,17182 \times 10^{-7}$

¹ Constantes de Antoine calculadas no trabalho de REICH & SANHUEZA, [1992]

3.3.2 – Validação da Metodologia de Análise da Separação

3.3.2.1 – Validação do Emprego do Método UNIFAC

O método UNIFAC de Dortmund [GMEHLING *et al.*, 1993] foi utilizado para gerar dados de equilíbrio líquido-vapor (pseudo-experimentais) para misturas binárias a baixas pressões.

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam o comportamento de dados pseudos-experimentais comparados com dados experimentais da literatura para os sistemas α -pineno/ β -pineno a 373,15 K [REICH & SANHUEZA, 1992], ciclohexano/ β -pineno a 343,15 K [REICH & SANHEZA, 1992] e etanol/água a 333,15 K [KURIHARA *et al.*, 1995], respectivamente.

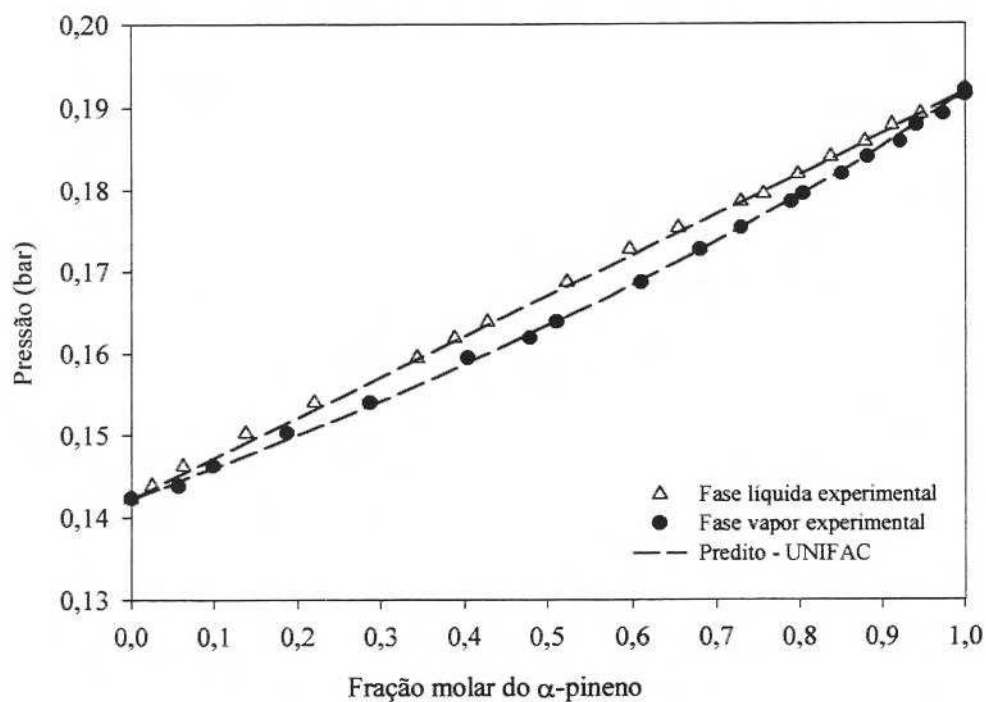


Figura 3.1 – Equilíbrio de fases para o sistema α -pineno/ β -pineno a 373,15 K.

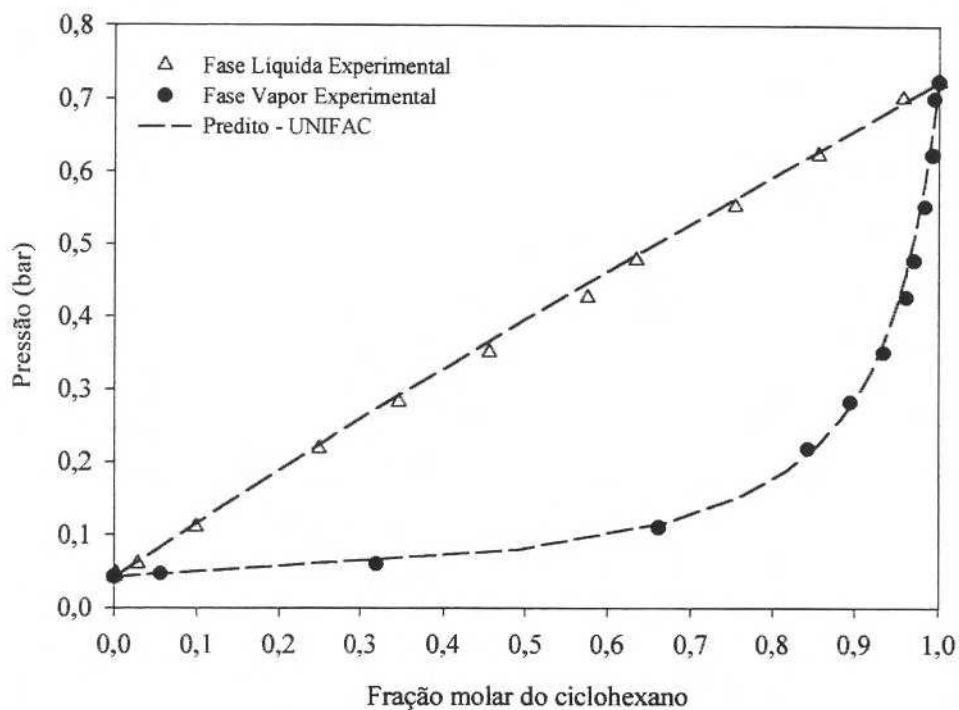


Figura 3.2 – Equilíbrio de fases para o sistema ciclohexano/ β -pineno a 343,15 K.

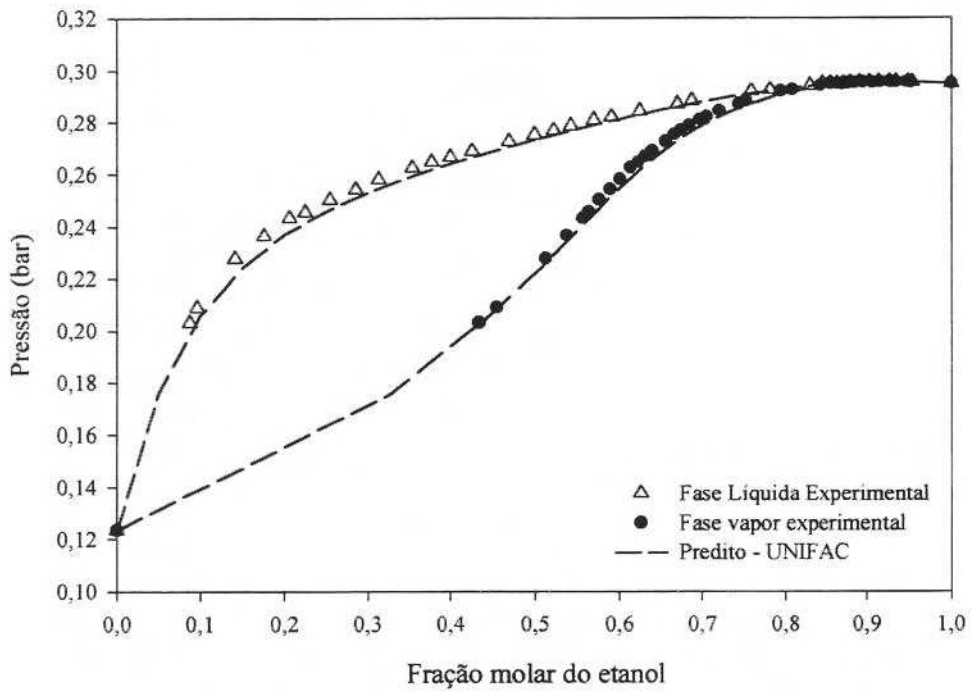


Figura 3.3 – Equilíbrio de fases para o sistema etanol/água a 323,15 K.

Pode-se observar que em todos os três casos, a predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor pelo método UNIFAC descreveu o comportamento de equilíbrio quando comparada com os dados experimentais. O comportamento obtido para o sistema etanol/água, mostrado na Figura 3.3, era o esperado, pois, este sistema foi utilizado para o desenvolvimento do método UNIFAC [FREDENSLUND *et al.*, 1977], usando os dados obtidos por Merti [1972], para uma faixa de temperatura de 303-363 K. Os dados usados na Figura 3.3, no entanto, são de outro autor [KURIHARA *et al.*, 1995], o que justifica a sua utilização para confirmar a reprodutibilidade do método.

Os valores das pressões de saturação de cada componente usados no método UNIFAC foram determinados através da Equação de Antoine com os parâmetros descritos na literatura (α -pineno/ β -pineno a 373,15 K [REICH & SANHUEZA, 1992], ciclohexano/ β -pineno a 343,15 K [REICH & SANHEZA, 1992] e etanol/água a 333,15 K [KURIHARA *et al.*, 1995]).

3.3.2.2 – Validação do Emprego de Equação de Estado Cúbica para Sistema Binário

A Figura 3.4 mostra o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para o sistema metanol/água a 323,15 K. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor são comparados com os dados pseudo-experimentais calculados pelo método UNIFAC. Também é feita uma comparação com os dados calculados usando a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, a partir dos dados pseudo-experimentais, calculados pelo método UNIFAC e, também com os dados experimentais da literatura [KURIHARA *et al.*, 1995]. Observa-se que os dados de equilíbrio calculados pelo UNIFAC novamente estão de acordo com os dados experimentais. A habilidade de correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor da equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, também se mostrou adequada.

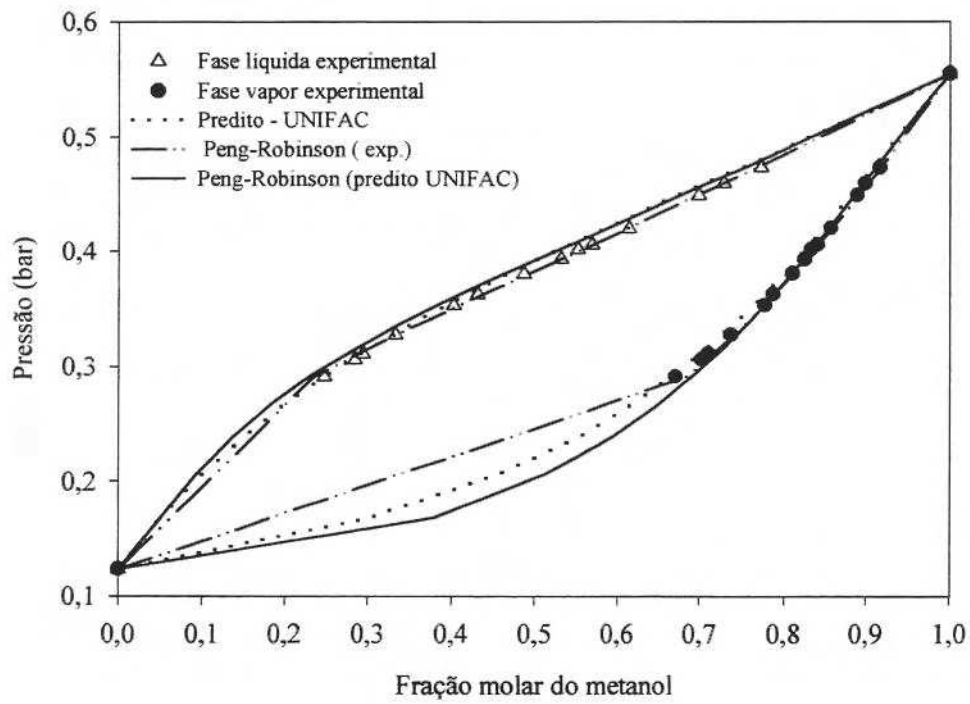


Figura 3.4 – Equilíbrio de fases para o sistema metanol/água a 323,15 K.

Observa-se que, na região onde não existem dados experimentais (Figura 3.4), há uma diferença nos resultados obtidos pelos três métodos utilizados (UNIFAC, Peng-Robinson com dados experimentais e Peng-Robinson com dados pseudo-experimentais). O método UNIFAC descreveu o comportamento do equilíbrio líquido-vapor com 21 pontos calculados na faixa de composição de 0 a 1,0 (fração molar). Estes pontos foram utilizados no ajuste dos parâmetros de interação binária da equação de Peng-Robinson. Os 13 pontos experimentais de KURIHARA *et al.* [1995] usados no ajuste dos parâmetros de interação binária da equação de Peng-Robinson, cobrem somente a faixa de composição de 0,67 a 0,93 (fração molar) na fase gasosa. Portanto, os parâmetros de interação binária obtidos a partir dos dados pseudo-experimentais devem permitir uma resposta mais eficiente da equação de estado de Peng-Robinson para toda a faixa de composição, do que os parâmetros de interação binária obtidos a partir dos dados experimentais.

Outros sistemas binários, incluindo-se alguns contidos nos sistemas multicomponentes (CO_2 /etanol/água + traços de constituintes orgânicos, mistura modelo e extrato etanólico de gengibre) foram também utilizados para a validação do emprego da equação de estado de Peng-Robinson. Para cada um desses sistemas binários foram calculados os parâmetros de interação binária da equação de Peng-Robinson. Na Tabela 3.6 estão relacionadas as referências dos pontos experimentais usados no ajuste dos parâmetros de interação binária, e estes são mostrados na Tabela 3.7, juntamente com as funções objetivo e as médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste dos parâmetros.

Também foram utilizados dados binários de equilíbrio líquido-vapor, pseudo-experimentais, calculados pelo método UNIFAC para aqueles sistemas que não dispunham de dados experimentais divulgados na literatura, para ajuste de parâmetros de interação binária da equação de estado de Peng-Robinson. A Tabela 3.8 apresenta estes parâmetros de interação, as funções objetivo e as médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste dos parâmetros. Para alguns sistemas, o ajuste dos parâmetros de interação binária da equação de Peng-Robinson, para os dados pseudo-experimentais, não convergiu.

Tabela 3.6 - Referências dos dados experimentais dos sistemas usados para o ajuste dos parâmetros de interação binária.

Sistemas	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Referência
ciclohexano/ β -pineno	343,15	0,0423 0,7247	REICH & SANHUEZA, 1992
etanol/água	323,15	0,2033 0,2955	KURIHARA <i>et al.</i> , 1995
CO ₂ /metanol	313,14	13 80	CHANG <i>et al.</i> , 1997
CO ₂ /água	298,15 323,15	25 202	WIEBE & GADDY, 1940
CO ₂ /etanol	313,4 333,4	5 106	SUZUKI <i>et al.</i> , 1990
CO ₂ /1-propanol	313,4	5 82	SUZUKI <i>et al.</i> , 1990
CO ₂ /2-pentanol	313,2	10 86,7	LEE & LEE, 1998
CO ₂ /etilacetato	313,15	20 82	WAGNER & PAVLÍČEK, 1994
CO ₂ / α -pineno	313,15 328,15	34 96	PAVLÍČEK & RICHER, 1993
metanol/água	323,15	0,29 0,48	KURIHARA <i>et al.</i> , 1995

Tabela 3.7 - Parâmetros de interação binária determinados, funções objetivo e médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste de parâmetros (baseados em dados de ELV experimentais).

Sistemas	T (K)	Peng-Robinson			
		Ka_{ij}	Kb_{ij}	$F.O$	Xm
CO ₂ /α-pineno	323,15 328,15	0,0825	0,0000033	14,3620	0,0560
ciclohexano/β-pineno	343,15	0,0523164202	0,1839066887	18,8422	0,3339
CO ₂ /água	298,15 304,19 323,15	0,2442090056	0,207746333	0,5762	0,0632
metanol/água	323,15	-0,0668150019	0,0121109937	0,02704	0,01027
etanol/água	323,15	-0,148440424	-0,043277022	14,4268	0,0999
CO ₂ /metanol	313,14	0,0954939737	0,1030200623	4,6868	0,1273
CO ₂ /1-propanol	313,14	0,0686573053	0,0071372238	1,3832	0,1176
CO ₂ /etilacetato	313,2	-0,3064223049	-0,255441580	2,1828	0,1136
CO ₂ /2-pentanol	313,15	0,060564152	-0,096322687	6,2146	0,2770
CO ₂ /etanol	313,15 313,4 333,4	0,0922	0,000000268	2,1451	0,2159

Tabela 3.8 - Parâmetros de interação binária determinados, funções objetivo e médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste de parâmetros (baseados nos dados de ELV calculados pelo método UNIFAC).

Sistemas	T (K)	Peng-Robinson			
		Ka_{ij}	Kb_{ij}	$F.O$	Xm
α -pineno/etanol	303,15	-0,567995520	-0,600703833	36,1611	0,2863
	313,15	-0,068387982	-0,04265999	44,4204	0,3173
	323,15	-0,6184084087	-0,703073942	27,1478	0,2481
	333,15	-0,5682010458	-0,638246672	22,13576	0,2240
β -pineno/etanol	303,15	0,261036476	0,4087011623	39,6536	0,29986
	313,15	0,1891292396	0,348177907	41,25006	0,3058
	323,15	-0,234111811	-0,178798032	52,1598	0,3439
	333,15	-0,22880573	-0,183352146	42,7176	0,31123
farneseno/etanol	303,15	-0,8830952273	-0,853376405	17,0642	0,1967
	313,15	-0,866027205	-0,85240491	16,6831	0,1945
	323,15	-0,845085342	-0,846818077	16,1863	0,1916
	333,15	-0,8443213907	-0,86551377	15,5727	0,1879
α -zingibereno/etanol	303,15	-0,863670565	-0,838811294	15,7823	0,1892
	313,15	-0,3432192707	-0,299658679	12,3246	0,16717
	323,15	-0,356988237	-0,301951504	13,6585	0,1759
	333,15	-0,3471385236	-0,303075287	12,3260	0,1672
geranial/etanol	303,15	-0,668631869	-0,707499465	14,8071	0,1832
	313,15	-0,6455226768	-0,688837492	14,3307	0,1803

Continua

Continuação Tabela 3.8

Sistemas	T (K)	Peng-Robinson			
		Ka_{ij}	Kb_{ij}	$F.O$	Xm
geranial/etanol	323,15	-0,57605568158	-0,632557169	14,2184	0,17955
	333,15	-0,5804446728	-0,62962210	11,6615	0,1797
metanol/etanol	313,15	0,4071920353	0,459796242	9,3924	0,1459
etilacetato/etanol	313,15	0,221779754	0,211795138	27,9135	0,2935
α -pineno/farneseno	303,15	-0,071765755	0,00519949	29,0915	0,2568
	313,15	-0,069453822	0,010127658	29,02182	0,2565
	323,15	-0,2777713	-0,2313998	21,3612	0,2209
	333,15	-0,282215063	-0,232226195	26,067	0,24312
β -pineno/farneseno	303,15	-0,090716108	0,012392723	33,4011	0,2752
	313,15	-0,09100527	0,0137199168	32,3019	0,2706
	323,15	-0,093430597	0,01256418	31,3518	0,2666
	333,15	-0,42945977	-0,32089026	25,1700	0,2389
α -zingibereno/ farneseno	303,15	0,182971718	0,085545388	67,9325	0,39248
	313,15	0,5257661927	0,1183802719	66,9967	0,3898
α -pineno/ α -zingibereno	303,15	-0,067866916	0,010106634	25,84728	0,24209
	313,15	-0,28841997	-0,237544188	19,8755	0,21229
	323,15	-0,329799823	-0,288570559	18,5283	0,20497
	333,15	-0,3321013027	-0,29276409	17,45903	0,19897
β -pineno/ α -zingibereno	303,15	-0,0920157193	0,012073604	30,881	0,2646
	313,15	-0,0898754683	0,0146204043	33,37026	0,27508
	323,15	-0,4380194933	-0,319986198	24,3659	0,23506
	333,15	-0,51724267169	-0,415298678	23,1374	0,22905

Continua

Continuação Tabela 3.8

Sistemas	T (K)	Peng-Robinson			
		Ka_{ij}	Kb_{ij}	$F.O$	Xm
α -pineno/ β -sesquifelandreno	303,15	-0,0715468517	0,010240845	21,0394	0,2184
	313,15	-0,3399216199	-0,283911945	15,8354	0,18949
	323,15	-0,3465970279	-0,299566822	14,9752	0,18427
	333,15	-0,3622649007	-0,319758345	14,0817	0,17869
β -pineno/ β -sesquifelandreno	303,15	-0,0952028367	0,0125290689	26,89639	0,24696
	313,15	-0,5206241949	-0,39553948	21,5585	0,2211
	323,15	-0,4739968997	-0,35195089	21,03406	0,21839
	333,15	-0,54667118	-0,433127377	20,5744	0,21599
α -pineno/geranial	303,15	-0,06145863	0,0074950285	20,7908	0,2171
	313,15	-0,065700656	0,0078547633	28,9238	0,2561
	323,15	-0,302767065	-0,279433852	16,9377	0,19597
	333,15	-0,3222422488	-0,304230003	15,7736	0,1891
α -pineno/água	303,15	-0,3287003959	0,046977633	68,0244	0,4582
	313,15	-0,23821505333	-0,118751694	68,0197	0,4581
	323,15	-0,1133227650	0,186263730	68,0152	0,4582
	333,15	-0,809475503	0,264665422	65,3210	0,4263
geranial/água	303,15	-0,1845840541	0,192470438	68,033	0,4586
	313,15	-0,1888878349	0,188482246	68,0324	0,4260
	323,15	-0,393498085	0,0003765411	63,9231	0,4418
	333,15	-0,3914080442	0,0003759392	68,0095	0,4581
α -zingibereno/água	303,15	-0,3439958088	0,1692200651	68,0222	0,4582
	313,15	-0,48052876559	0,0809242585	68,0179	0,4580
	323,15	-0,4364880355	0,1493993700	66,1247	0,4269
	333,15	-0,3850057766	0,1658569618	63,0415	0,4268

Continua

Continuação Tabela 3.8

Sistemas	T (K)	Peng-Robinson			
		Ka_{ij}	Kb_{ij}	$F.O$	X_m
α -farneseno/água	303,15	-0,438696287	0,1204056254	68,0213	0,4582
	313,15	-0,4800280194	0,117836331	68,009	0,4581
	323,15	-0,3767570138	0,152224419	68,0130	0,4584
	333,15	-0,3275556945	0,1739411926	68,010	0,4581
β -sesquifelandreno/água	303,15	-0,37007364749	0,1663903307	68,0218	0,4588
	313,15	-0,410094287	0,1328791406	68,0742	0,4579
	323,15	-0,3316518570	0,1816950003	68,0141	0,4588
	333,15	-0,4850570312	0,080875781	68,011	0,4581
etanol/água	323,15	-0,1113019618	-0,001990588	7,0516	0,1264
metanol/água	323,15	-0,01339292107	0,0677660406	0,2156	0,0221
metanol/etilacetato	313,15	0,3717900432	0,385031828	48,1245	0,3651
água/etilacetato	313,15	0,006319713	0,118524186	28,7579	0,2554
acetaldeído/etilacetato	313,15	-0,5857146592	-0,582944146	14,1361	0,1790
1-propanol/etilacetato	313,15	0,00392284428	-0,012417205	6,6914	0,1232
água/1-propanol	313,15	-0,355837809	-0,199249638	50,0169	0,3368
etanol/1-propanol	313,15	-0,0432984894	-0,016103639	13,6160	0,1757
metanol/1-propanol	313,15	0,27273080057	0,3228109689	9,3916	0,1459
acetaldeído/1-propanol	313,15	-0,2884174743	-0,191595427	19,7985	0,2119
etanol/2-pentanol	313,15	-0,224735670	-0,225425561	0,6201	0,0375
água/2-pentanol	313,15	-0,0042783553	0,1533198881	19,447	0,2099
acetaldeído/2-pentanol	313,15	-0,1919588010	-0,107691161	8,7543	0,1409
1-propanol/2-pentanol	313,15	-0,804905399	-0,853946506	6,4485	0,1270
etilacetato/2-pentanol	313,15	-0,017547647	-0,068154714	1,0554	0,0489
acetaldeído/metanol	313,15	-0,661126528	-0,590410558	12,7392	0,1699

Os parâmetros de interação binária foram utilizados para calcular o equilíbrio líquido-vapor nas condições de temperatura e pressão correspondentes aos dados experimentais ou aos dados calculados pelo método UNIFAC.

As Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 mostram a comparação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas CO_2/α -pineno a 323,15 K [PAVLÍCEK & RICHER, 1993], $\text{CO}_2/\text{água}$ a 323,15 K [WIEBE & GADDY, 1940] e $\text{CO}_2/\text{etanol}$ a 313,4 K [SUSUKI *et al.*, 1990] com os calculados utilizando-se a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, para avaliar a habilidade desse procedimento de cálculo de equilíbrio líquido-vapor. Para o sistema CO_2/α -pineno, observa-se a reprodutibilidade dos dados de equilíbrio na fase vapor ($\Delta y = 0,0012$), no entanto, os valores calculados descrevem apenas qualitativamente o comportamento para a fase líquida ($\Delta x = 0,0373$). Para o sistema $\text{CO}_2/\text{água}$, dentro do intervalo de dados experimentais disponíveis, a capacidade de correlação da equação de estado foi adequada ($\Delta x = 0,0025$ e $\Delta y = 0,0005$). O mesmo comportamento positivo foi observado para o sistema $\text{CO}_2/\text{etanol}$ ($\Delta x = 0,0190$ e $\Delta y = 0,0009$).

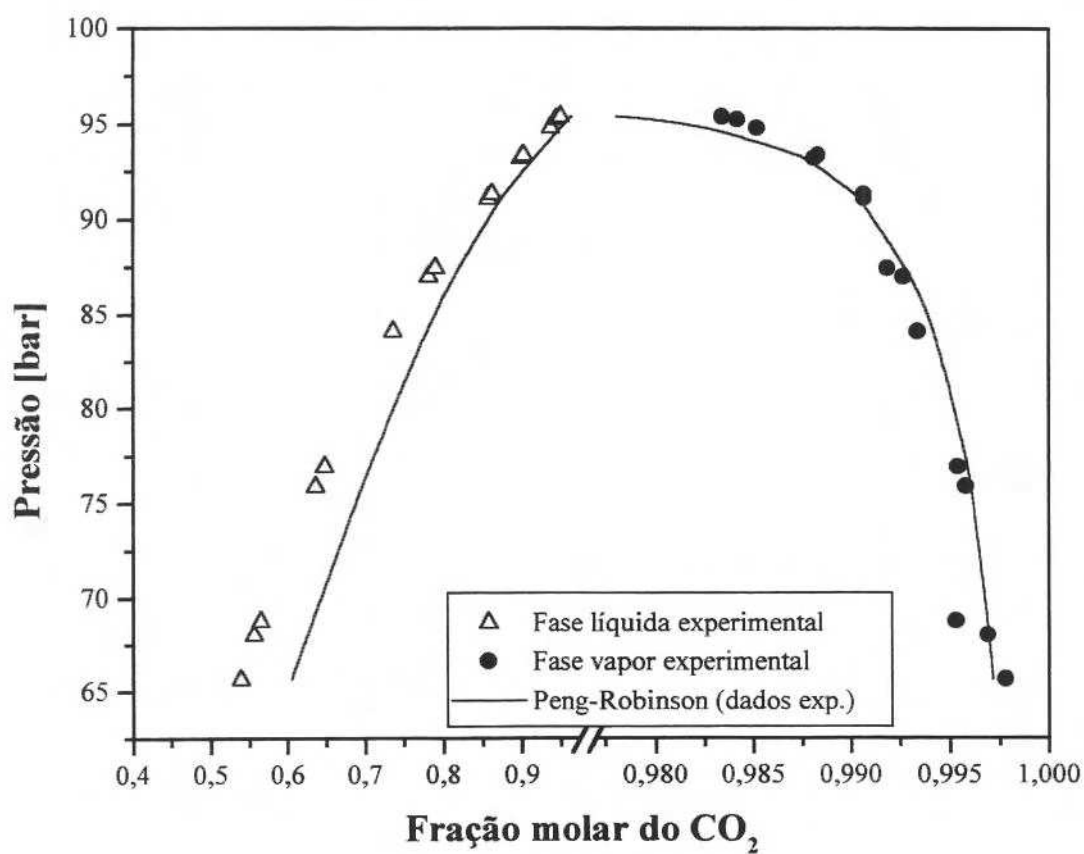


Figura 3.5 – Equilíbrio de fases para o sistema $\text{CO}_2/\alpha\text{-pineno}$, a $323,15\text{ K}$.

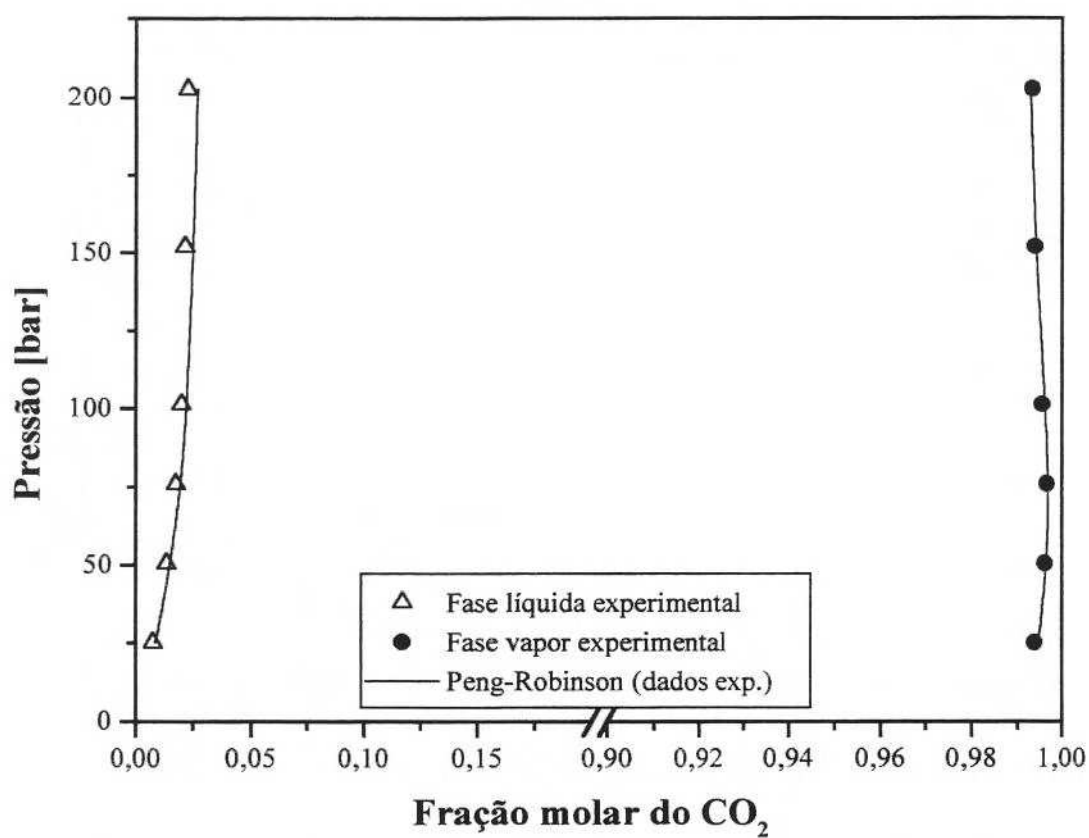


Figura 3.6 – Equilíbrio de fases para o sistema CO₂/água, a 323,15 K.

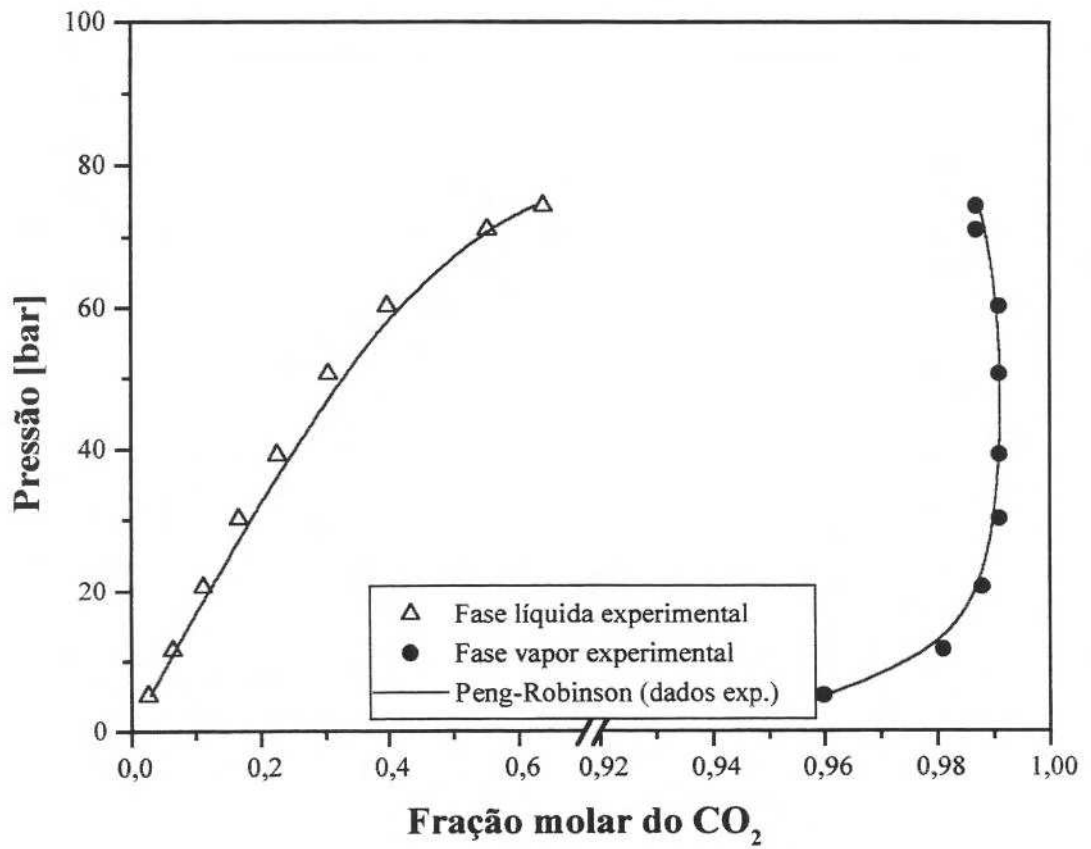


Figura 3.7 – Equilíbrio de fases para o sistema CO₂/etanol, a 313,4 K.

3.3.2.3 – Validação do Emprego de Equação de Estado Cúbica para Sistema Multicomponente

O programa Edeflash [ARAÚJO, 1997; ARAUJO & MEIRELES, 2000] foi utilizado no cálculo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas multicomponentes. Na ausência de dados experimentais, os parâmetros de interação binária foram determinados baseados no conjunto de dados de equilíbrio líquido-vapor gerados pelo método UNIFAC.

Iniciamente, foram utilizados os dados experimentais do sistema CO₂/etanol/água com traços de constituintes orgânicos a 313,15K e 97 bar obtidos por HIROHAMA *et al.* [1993], para a validação do emprego da equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros na simulação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes de produtos naturais em dióxido de carbono. A Tabela 3.9 compara a composição das fases em equilíbrio desse sistema multicomponente a 97 bar e 313,15 K. Observou-se que a habilidade de predição da equação de Peng-Robinson com todos os parâmetros de interação dos sub-sistemas, pode ser considerada satisfatória porque os desvios entre os valores encontrados e os experimentais são pequenos.

Devido a comprovada habilidade da equação de Peng-Robinson, com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, na predição do equilíbrio líquido-vapor dos sistema multicomponentes, esta foi aplicada para descrever o sistema constituído da mistura multicomponente modelo, apresentada na Tabela 3.2 e do sistema obtido neste trabalho, apresentado na Tabela 3.3. Os dados de equilíbrio líquido-vapor preditos para esses dois sistemas foram usados para calcular os coeficientes de distribuição para a análise da separação do extrato de gengibre do etanol usando dióxido de carbono.

Tabela 3.9 - Resultados do equilíbrio líquido-vapor, a 97 bar e 313,15 K, do sistema multicomponente CO₂/etanol/água + traços de constituintes orgânicos.

Substância	HIROHAMA <i>et al.</i> [1993] (fração molar experimental)		Peng-Robinson (fração molar predita)	
	Fase Líquida	Fase Vapor	Fase Líquida	Fase Vapor
dióxido de carbono	0,09920	0,94709	0,12577	0,85863
etanol	0,26634	0,03733	0,27721	0,02827
água	0,62335	0,01120	0,58180	0,01256
acetaldeído	0,00200	0,00189	0,00367	0,03222
metanol	0,00479	0,00041	0,00507	0,00039
1-propanol	0,00222	0,00044	0,00271	0,000066
etil acetato	0,00068	0,00120	0,00183	0,06697
2-pentanol	0,00142	0,00045	0,00192	0,00089

3.3.3 – Análise da Separação do Extrato de Gengibre do Etanol

Para a análise da separação do extrato de gengibre do etanol foram calculados os coeficientes de distribuição a partir das isotermas de equilíbrio do sistema multicomponente em base livre de solvente, descrito no item anterior.

Nas Figuras 3.8 a 3.11 estão apresentados os coeficientes de distribuição dos constituintes da mistura multicomponente modelo baseada na composição de extrato de gengibre obtida por NÓBREGA *et al.* [1997], em base livre de solvente, em função da pressão, a temperaturas de 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K. Os dados de equilíbrio líquido-vapor usados foram obtidos, considerando-se somente os parâmetros de interação binária dos sub-sistemas CO₂/α-pineno e CO₂/etanol, porque só se dispunha de dados experimentais destes pares binários.

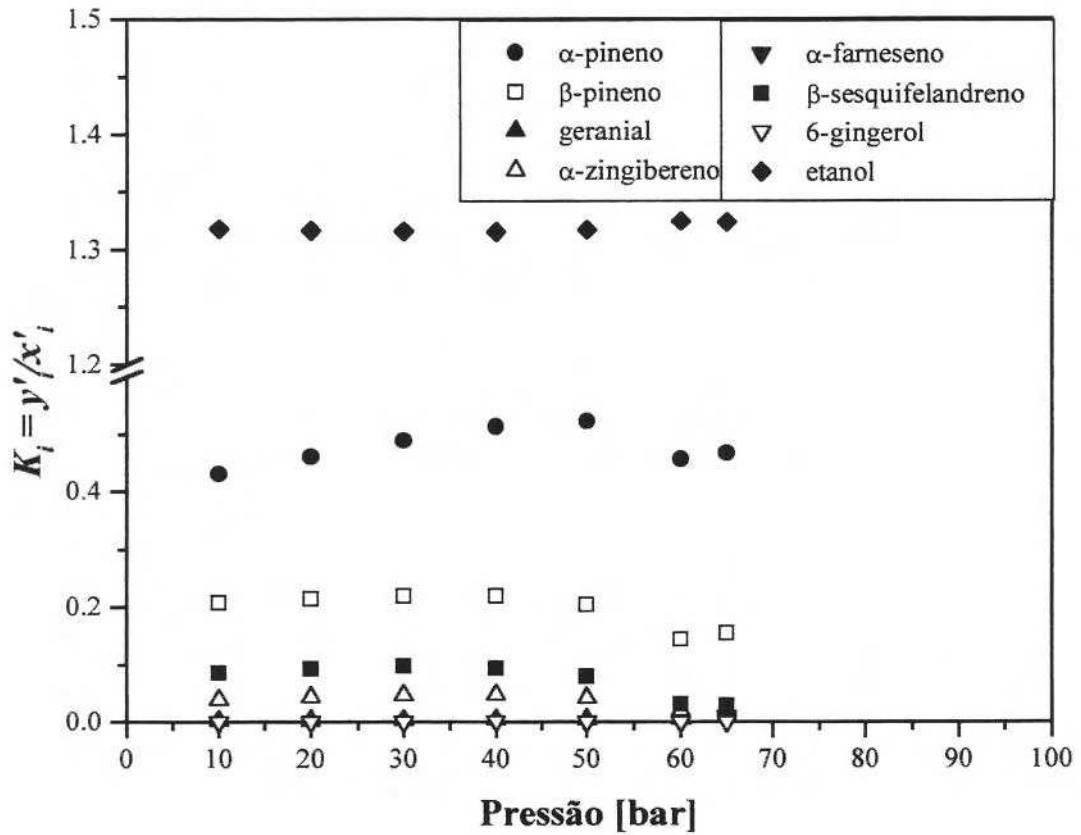


Figura 3.8 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 303,15 K (parâmetros de interação CO_2 /componente i).

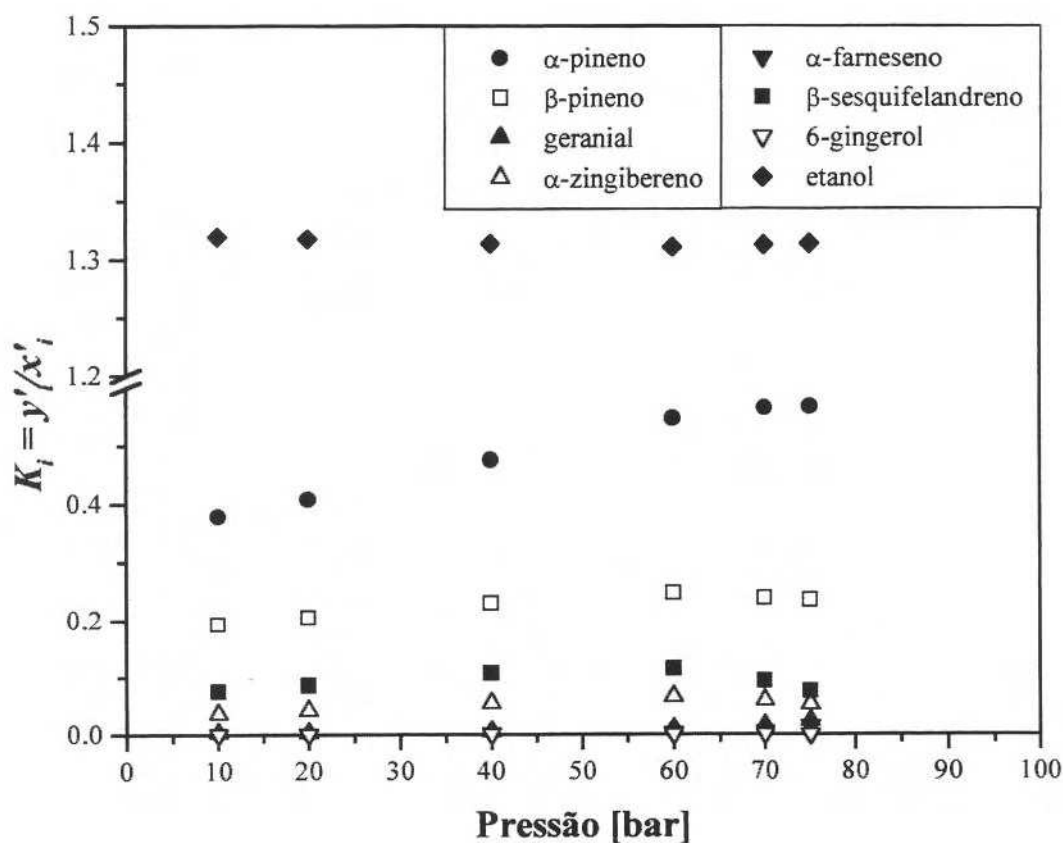


Figura 3.9 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 313,15 K (parâmetros de interação CO_2 /componente i).

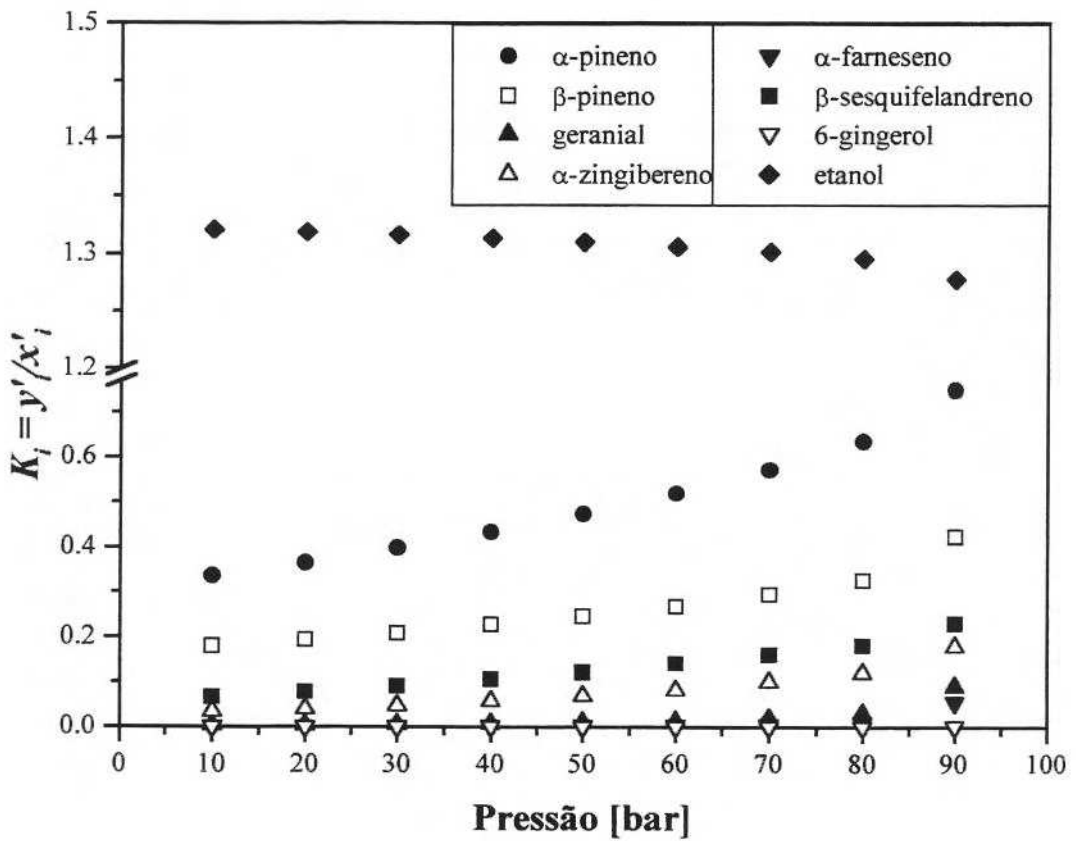


Figura 3.10 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 323,15 K (parâmetros de interação CO_2 /componente i).

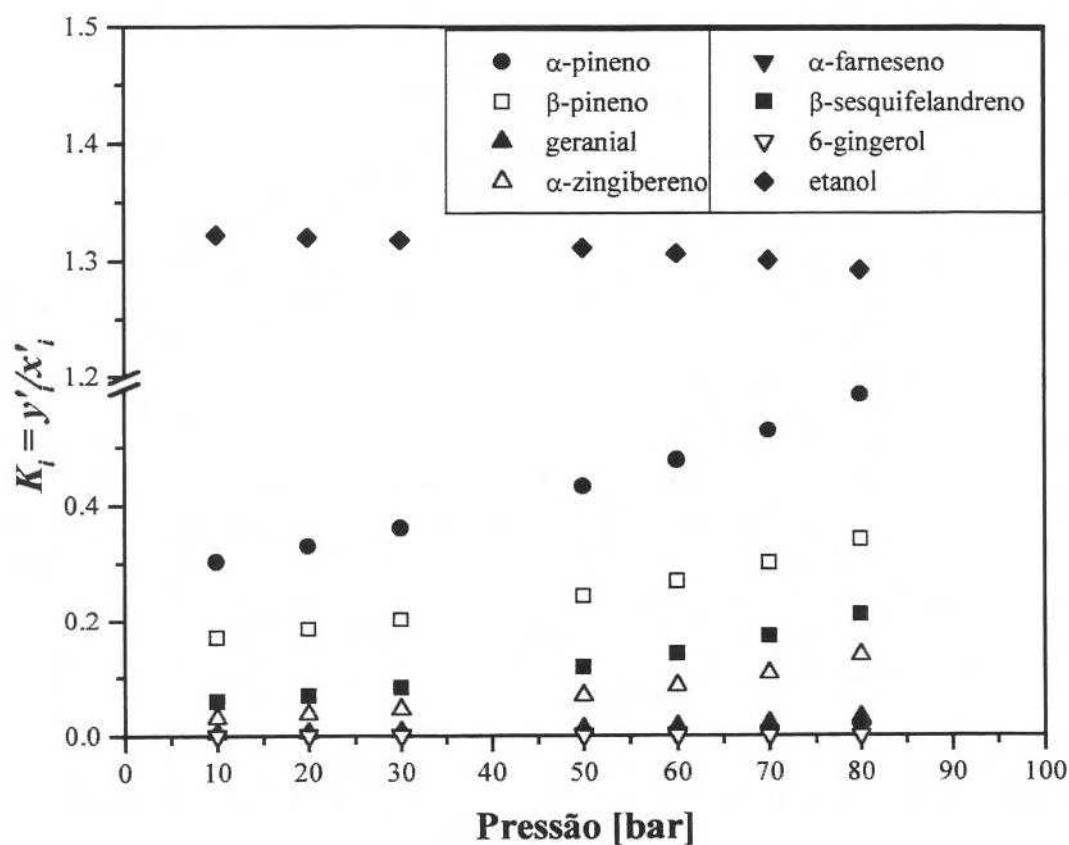


Figura 3.11 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 333,15 K (parâmetros de interação CO₂/componente i).

Os coeficientes de distribuição dos constituintes da mistura multicomponente modelo, em base livre de solvente, mostram que o etanol é preferencialmente enriquecido na fase vapor (coeficiente de distribuição maior que 1) e todos os componentes do extrato de gengibre (terpenos, sesquiterpenos, 6-gingerol) são preferencialmente enriquecidos na fase líquida para todas as isotermas. A faixa de pressão para a separação das fases é regida pelo envelope de fases do sistema binário etanol/dióxido de carbono para todas as isotermas estudadas.

Baseado nas propriedades termofísicas, particularmente T_b , nas propriedades das funções químicas e na solubilidade dos constituintes do extrato de gengibre em etanol, é de se esperar que os mesmos se concentrem preferencialmente na fase líquida.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9 mostram que o comportamento dos coeficientes de distribuição com a variação da pressão de 10 a 75 bar, nas temperaturas de 303,15 K e 313,15 K é semelhante. Observa-se que a partir de 60 bar, houve um decréscimo nos valores dos coeficientes de distribuição, possivelmente devido a dificuldade de convergência do flash, na região próxima ao ponto crítico do dióxido de carbono. A ausência de pontos a 30 e 50 bar, na Figura 3.9, é devido a não convergência do programa computacional PTflash.

Nas isotermas a 323,15 K e 333,15 K (Figuras 3.10 e 3.11) observa-se o aumento acentuado dos coeficientes de distribuição do α -pineno e β -pineno com o aumento da pressão entre 10 e 90 bar. Isto, provavelmente, se deve ao fato da pressão de vapor aumentar com o aumento da temperatura. Entretanto, os mesmos ainda se mantêm enriquecidos na fase líquida. Os coeficientes de distribuição mostram que o etanol continua sendo enriquecido na fase gasosa. A ausência de pontos a 40 bar, na Figura 3.11, é devido a não convergência do programa computacional PTflash.

Mais uma vez é observado que a separação do extrato de gengibre do etanol com dióxido de carbono é mais favorável a 10 bar, ou seja a baixas pressões. Este comportamento observado nas Figuras 3.8 a 3.11 deve-se, provavelmente, ao estado termodinâmico do solvente do CO_2 , que se encontra na fase gasosa. Neste estado, o poder de solvatação do CO_2 é baixo, e portanto solubiliza apenas o etanol. Aumentando-se a pressão, aumenta-se o

poder de solvatação do CO_2 , solubilizando mais fortemente o etanol que arrasta consigo alguns componentes do extrato de gengibre, dificultando a separação.

Baseado nos valores dos coeficientes de distribuição, a mistura multicomponente modelo foi reduzida a uma mistura pseudo-binária consistindo de constituintes leves, onde o coeficiente de distribuição é maior que 1 (etanol) e constituintes pesados (terpenos, sesquiterpenos, 6-gingerol) determinando-se o fator de separação para as diferentes temperaturas (Figura 3.12). Os resultados demonstram que o fator de separação decresce com o aumento da pressão, significando que a separação é mais difícil a pressões elevadas. Este comportamento também foi observado experimentalmente por BUDICH [1999] para o fracionamento do óleo da casca da laranja empregando o dióxido de carbono como solvente em colunas em contracorrente. Nesta análise preliminar verifica-se que o etanol pode ser separado do extrato de gengibre empregando o dióxido de carbono em condições supercríticas ou no estado gasoso.

Para uma melhor reprodutibilidade dos dados experimentais de equilíbrio de fases de sistema multicomponente é necessário usar o maior número de parâmetros de interação binária de seus sub-sistemas, fato este comprovado por CHRISOCHOOU *et al.* [1995] e MASSON [1999]. Então, foram calculados todos os parâmetros de interação binária para os sub-sistemas da mistura multicomponente modelo baseada na composição de extrato de gengibre obtida por NÓBREGA *et al.* [1997]. Nas Figuras 3.13 a 3.16 estão apresentados os coeficientes de distribuição desses constituintes, em base livre de solvente, nas temperaturas de 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K. Observa-se que o etanol continua sendo enriquecido na fase vapor para todas as isotermas e faixa de pressão estudadas. A ausência de pontos a 50 bar, na Figura 3.13, é devido a não convergência do programa computacional PTflash.

O comportamento dos coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato de gengibre com a pressão mostra um crescimento acentuado do coeficiente de distribuição do β -pineno e um crescimento moderado dos coeficientes de distribuição α -pineno e do β -sesquifelandreno a 303,15 K e 313, 15 K (Figuras 3.13 e 3.14). A temperaturas mais altas, 323,15 K e 333,15 K, o crescimento mais acentuado é para o coeficiente de distribuição do

β -sesquifelandreno, como mostrado nas Figuras 3.15 e 3.16. Observando-se as estruturas químicas dos constituintes do extrato de gengibre, nota-se que os dois componentes, β -pineno e β -sesquifelandreno, que tendem a enriquecer na fase gasosa com o aumento de pressão, têm em comum um grupo CH_2 ligado por uma dupla ligação a um núcleo cíclico. Isto provavelmente pode ser usado para explicar este aumento do coeficiente de distribuição com o aumento da pressão, ou seja, o aumento da solubilidade destes constituintes no CO_2 , visto que as outras propriedades termofísicas não justificam este comportamento.

O comportamento do fator de separação apresentado na Figura 3.17 mostra que aqui também, a separação do extrato de gengibre do etanol é favorecida com a redução da pressão, tendo-se a maior separação a 10 bar e 333,15 K, dentro dos limites estudados.

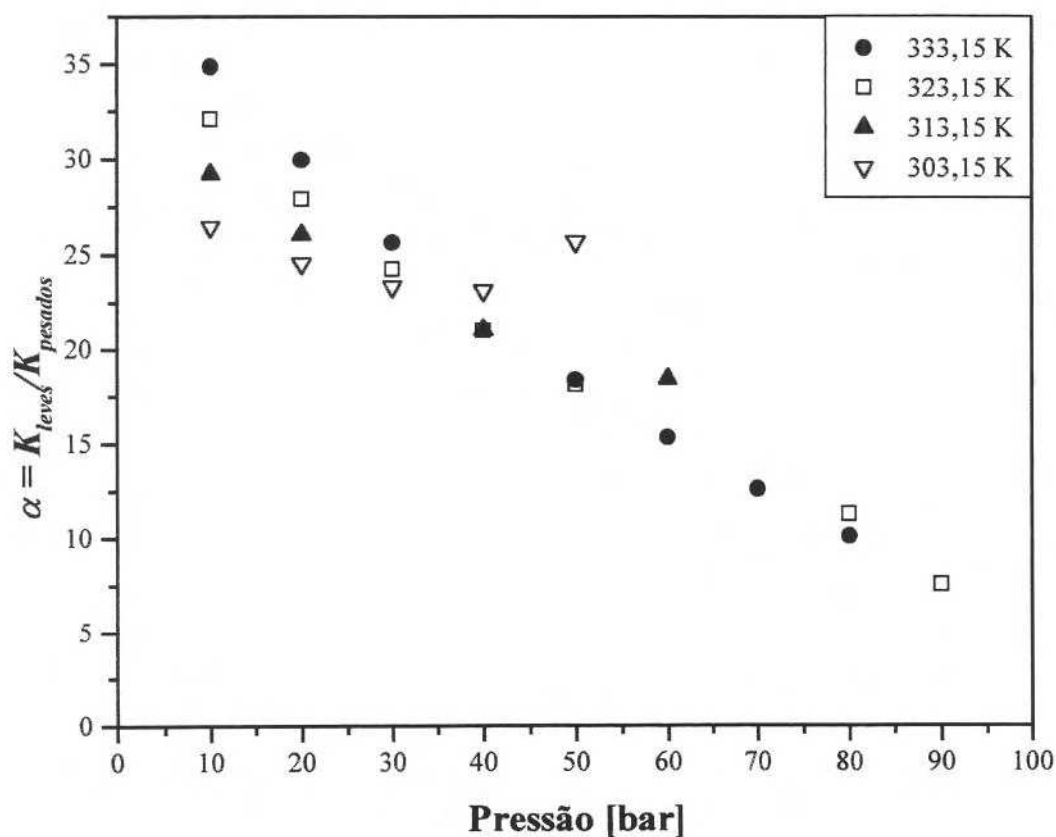


Figura 3.12 – Fator de separação do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a diferentes temperaturas (parâmetros de interação CO₂/componente i).

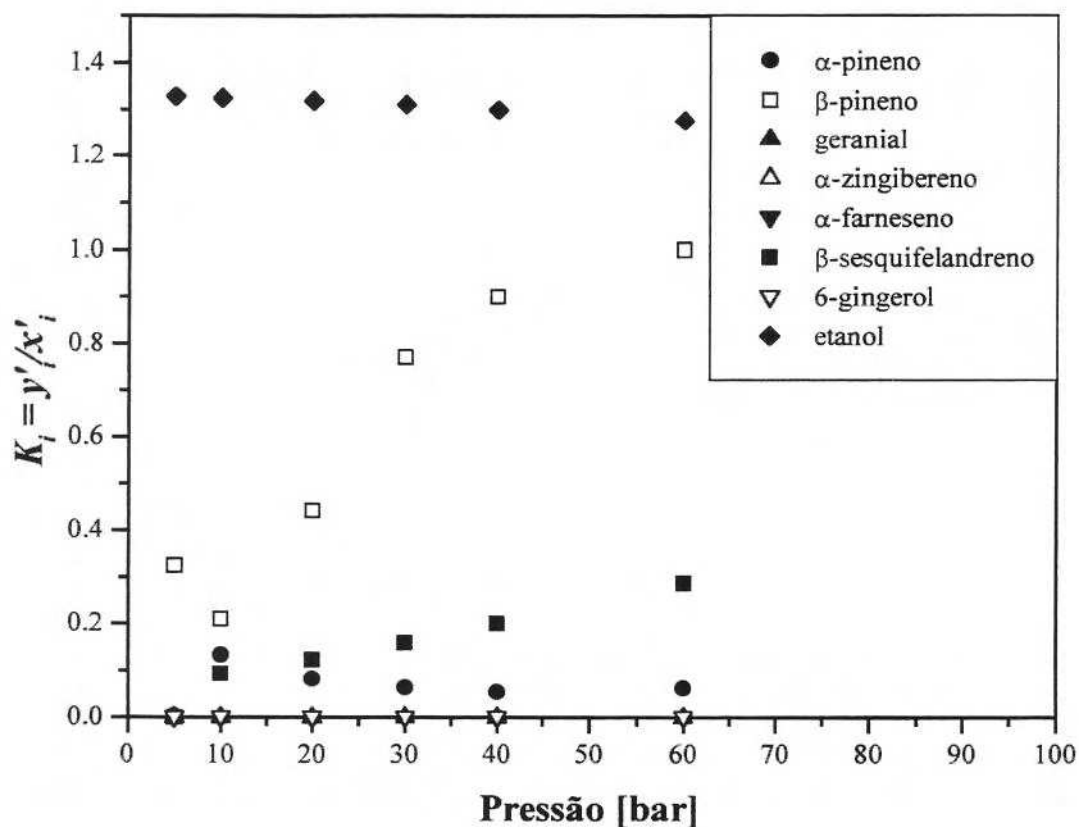


Figura 3.13 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 303,15 K, com todos os parâmetros de interação.

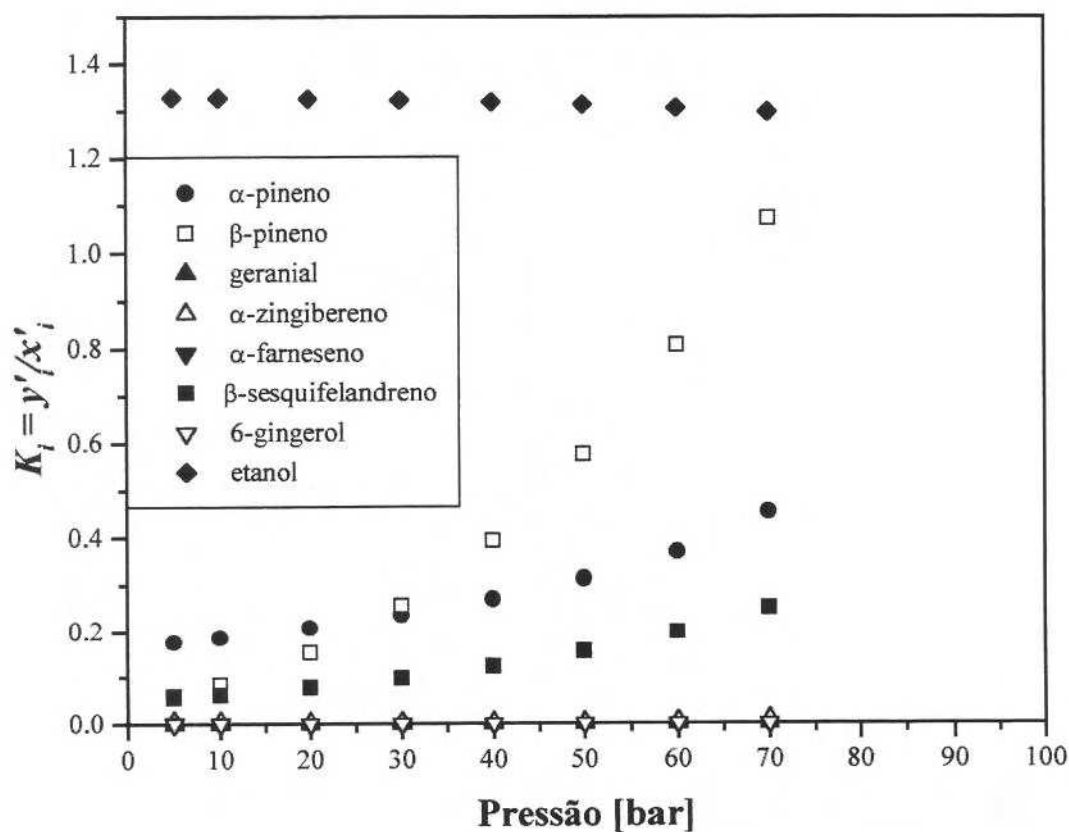


Figura 3.14 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 313,15 K, com todos os parâmetros de interação.

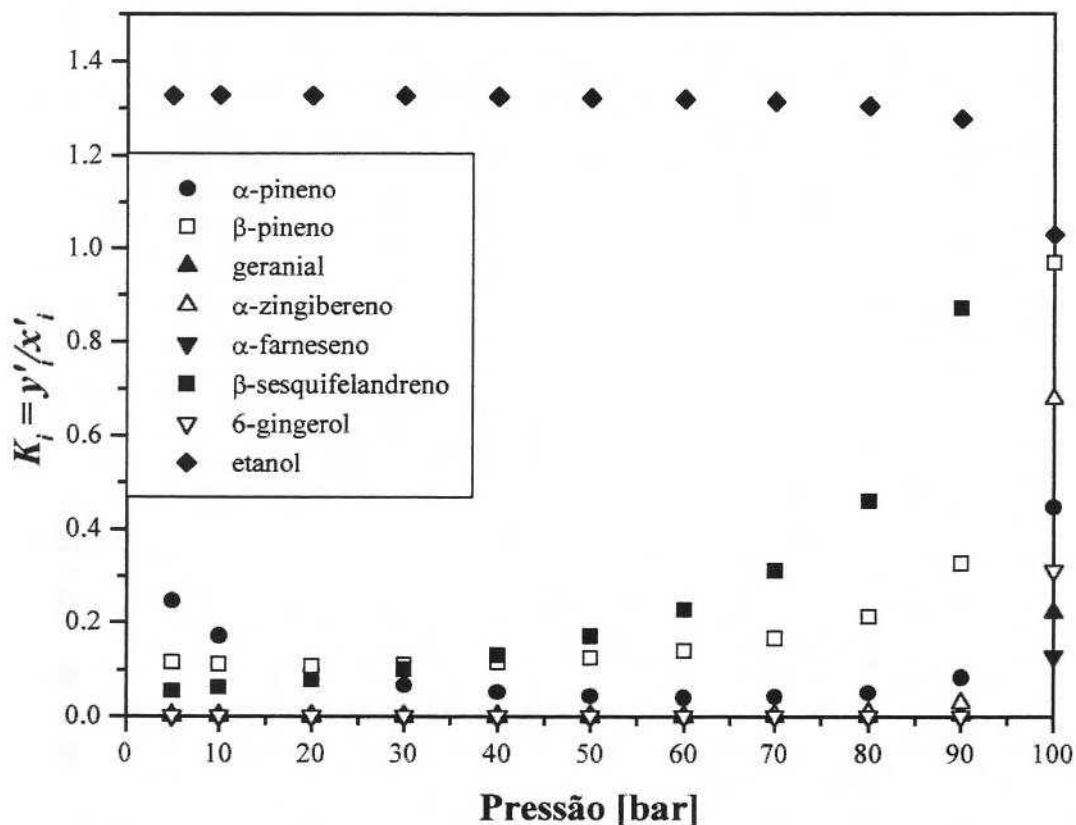


Figura 3.15 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 323,15 K, com todos os parâmetros de interação.

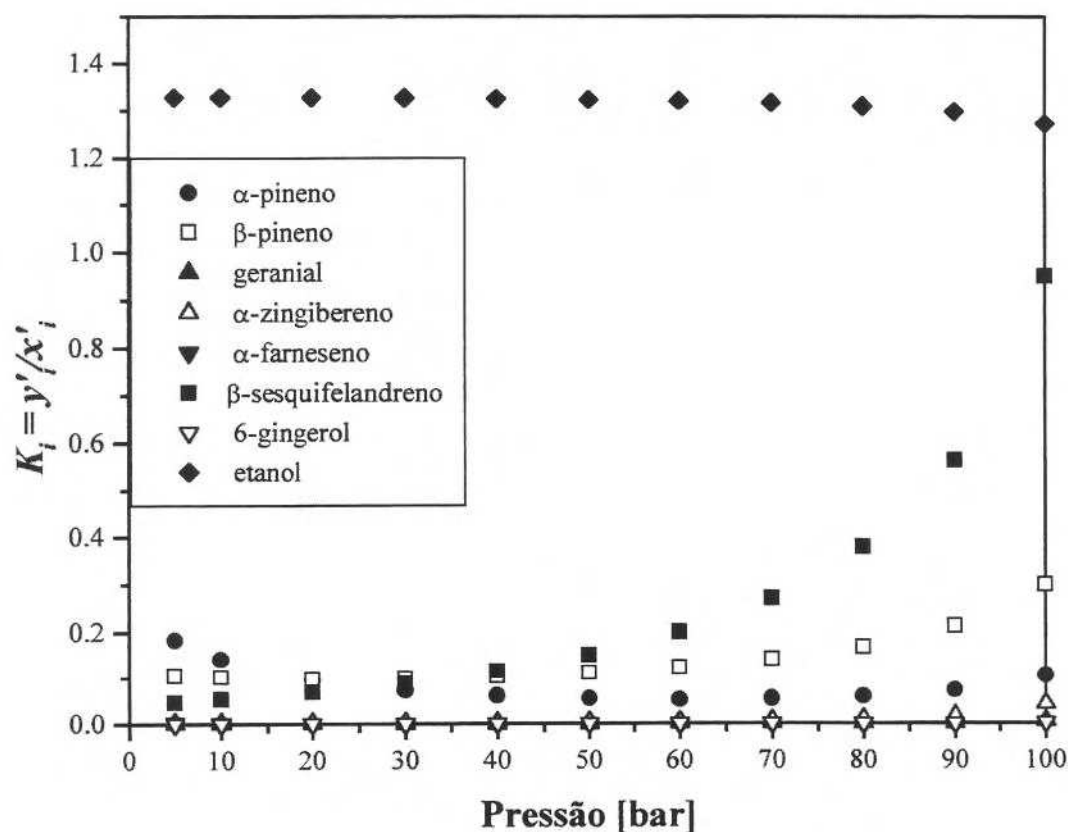


Figura 3.16 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a 333,15 K, com todos os parâmetros de interação.

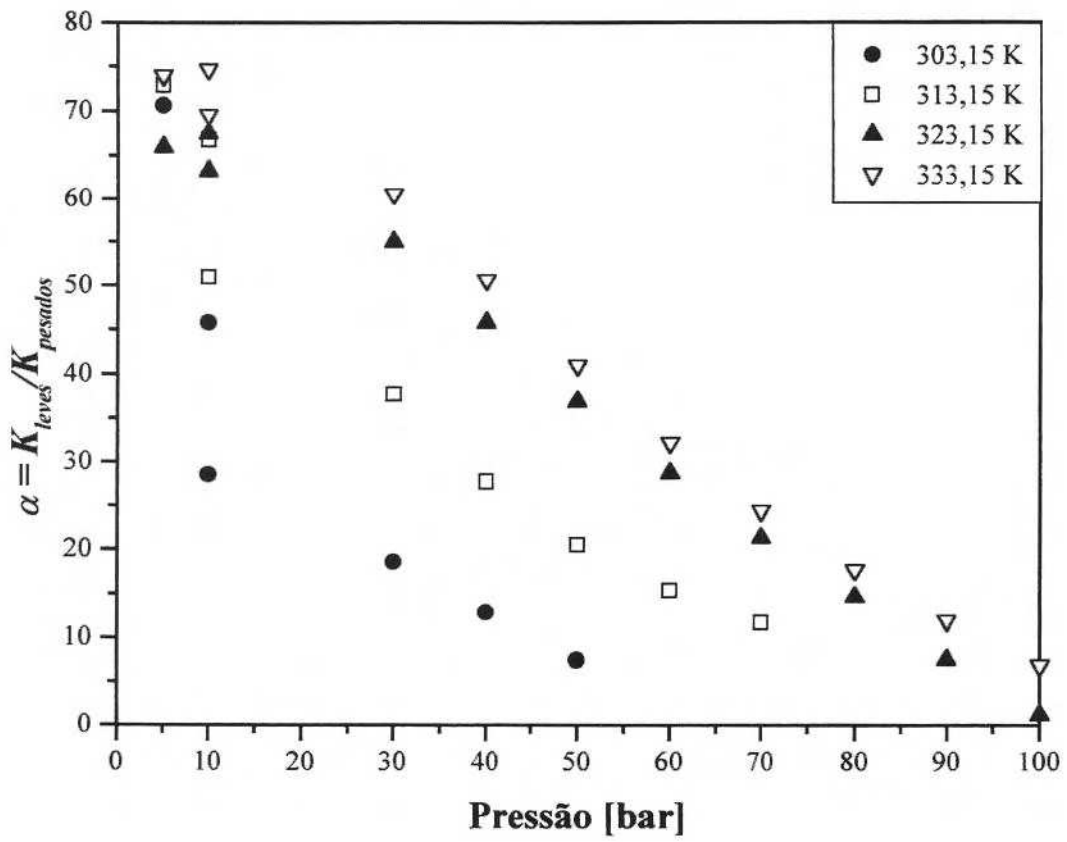


Figura 3.17 – Fator de separação do extrato etanólico de gengibre (mistura multicomponente modelo) em base livre de solvente, a diferentes temperaturas, com todos os parâmetros de interação.

Os coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre, correspondentes ao experimento TR2, são apresentados em base livre de solvente, nas temperaturas de 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K, para a faixa de pressão de 1 a 6 bar, nas Figuras 3.18 a 3.21. A diferença principal do extrato etanólico experimental (TR2) da mistura modelo reside na determinação do teor de água, conforme foi descrito no item 2.2.4.2, tornando extremamente complexa a análise termodinâmica da separação.

A presença de água influencia o coeficiente de distribuição dos constituintes da mistura de extrato etanólico de gengibre e CO₂. Isto pode ser melhor verificado comparando-se as Figuras 3.18 e 3.18a. Na Figura 3.18 estão representados os coeficientes de distribuição obtidos com os dados ELV calculados pela equação de estado de Peng-Robinson usando os parâmetros de interação binária de todos os constituintes, inclusive aqueles da água com os outros constituintes ($K_{ij} \neq 0$, sendo i = constituinte do gengibre e j = água), e na Figura 3.18a, os coeficientes de interação dos constituintes com a água não foi considerado ($K_{ij} = 0$, sendo i = constituinte do gengibre e j = água). Observa-se uma diminuição dos coeficientes de distribuição de quase todos os componentes quando a interação com a água é considerada, tendo-se assim uma tendência de todos os constituintes do extrato de gengibre enriquecerem na fase líquida (aquosa), com exceção do β -sesquifelandreno, nestas condição de temperatura.

Observa-se, também, que em todos os casos o coeficiente de distribuição do etanol é ligeiramente superior à unidade e que o aumento da temperatura favorece o enriquecimento da fase líquida com os constituintes do extrato de gengibre, indicando a separação do etanol, excetuando-se alguns casos em que o β -sesquifelandreno vai para a fase vapor. Na faixa de pressão de 1 a 6 bar observa-se uma pequena, mas, positiva, influência na separação dos constituintes desse sistema com o aumento da pressão.

O aumento da pressão no processo de separação do extrato de gengibre, do etanol, não é desejável, porque irá contribuir negativamente para o custo de energia do processo. No entanto, se a pressão subir até a faixa de pressão de armazenagem do CO₂ (≈ 20 bar), o aumento do custo final do processo pode ser evitado. Por isto, para se verificar a influência

da pressão na análise da separação numa faixa mais ampla, os coeficientes de distribuição entre 10 e 50 bar foram calculados, os quais são mostrados nas Figuras 3.22 a 3.25.

Como o objetivo da análise da separação é a saída do etanol do sistema, a influência do aumento da pressão não modificou o coeficiente de distribuição do etanol.

Um fator que pode estar contribuindo para que o coeficiente de distribuição não esteja sendo influenciado nem pela temperatura e nem pela pressão deve ser o fato da composição do extrato (96,4724 % molar de etanol e 3,4911 % molar de água) estar próximo do ponto de azeotropia da mistura etanol/água. Uma solução possível para este problema seria utilizar a matéria prima com um teor de água acima de 7 %, o que provavelmente, aumentaria o teor de água no extrato etanólico, saindo da região de difícil separação.

Diante desses resultados, uma proposta de recuperação do extrato de gengibre poderia envolver as seguintes etapas:

- 1- extração do etanol com CO₂ gasoso, a uma pressão de 1 bar e 333,15 K;
- 2- separação do extrato de gengibre da solução hidroalcoólica por secagem em *spray-dryer*, visto que as temperaturas de ebulição dos constituintes do gengibre estão muito acima da temperatura de ebulição da solução hidroalcoólica.

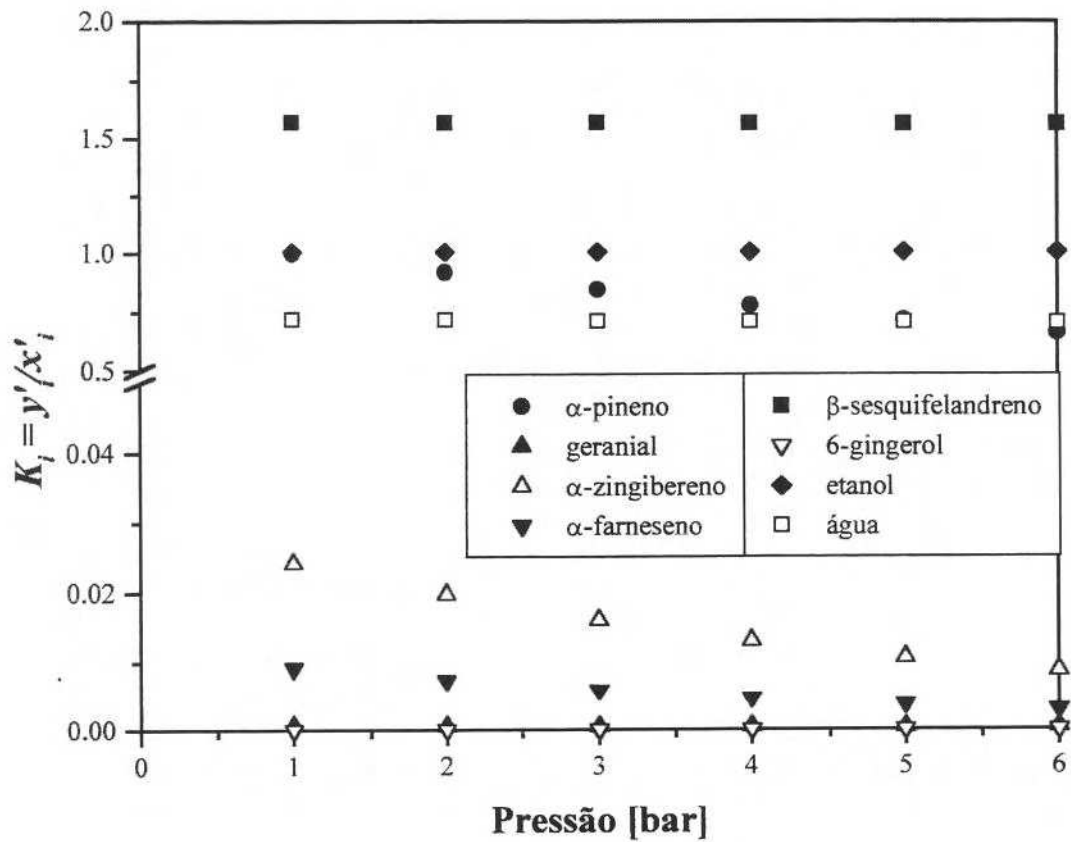


Figura 3.18 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 303,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 1 a 6 bar.

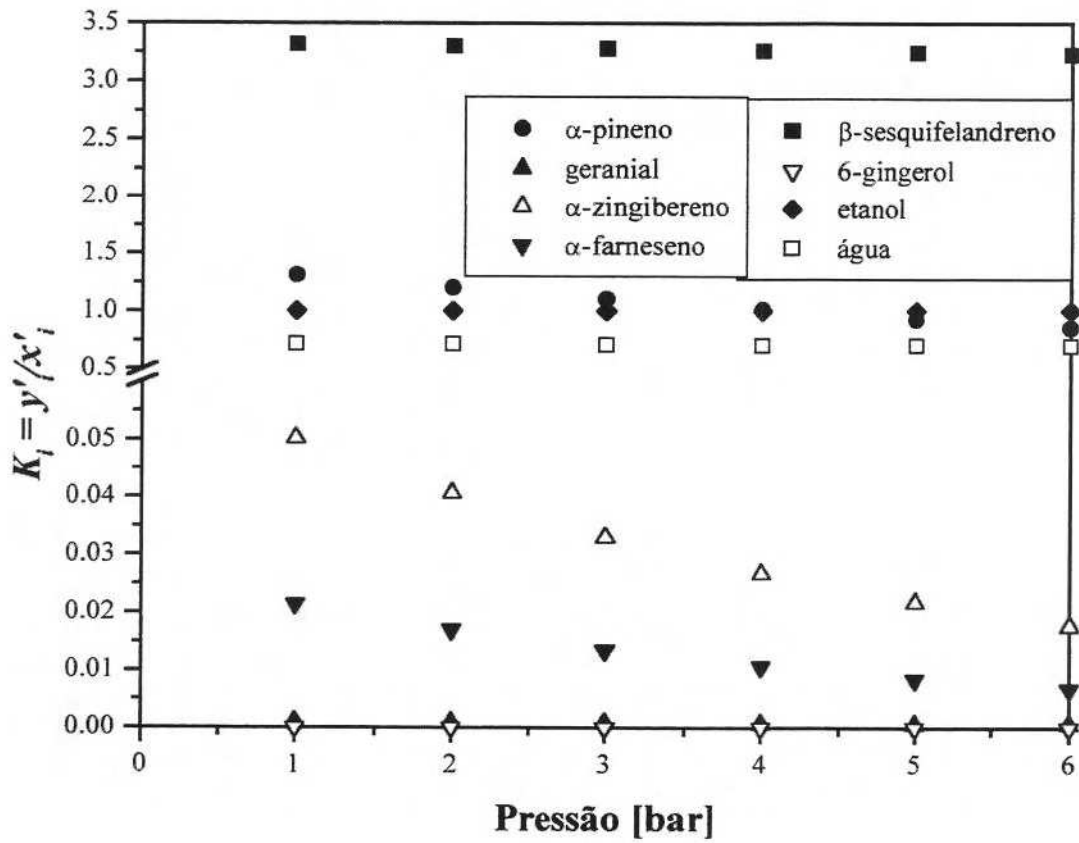


Figura 3.18a – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 303,15 K, com todos os parâmetros de interação, exceto os parâmetros de interação da água com os demais constituintes, e faixa de pressão de 1 a 6 bar.

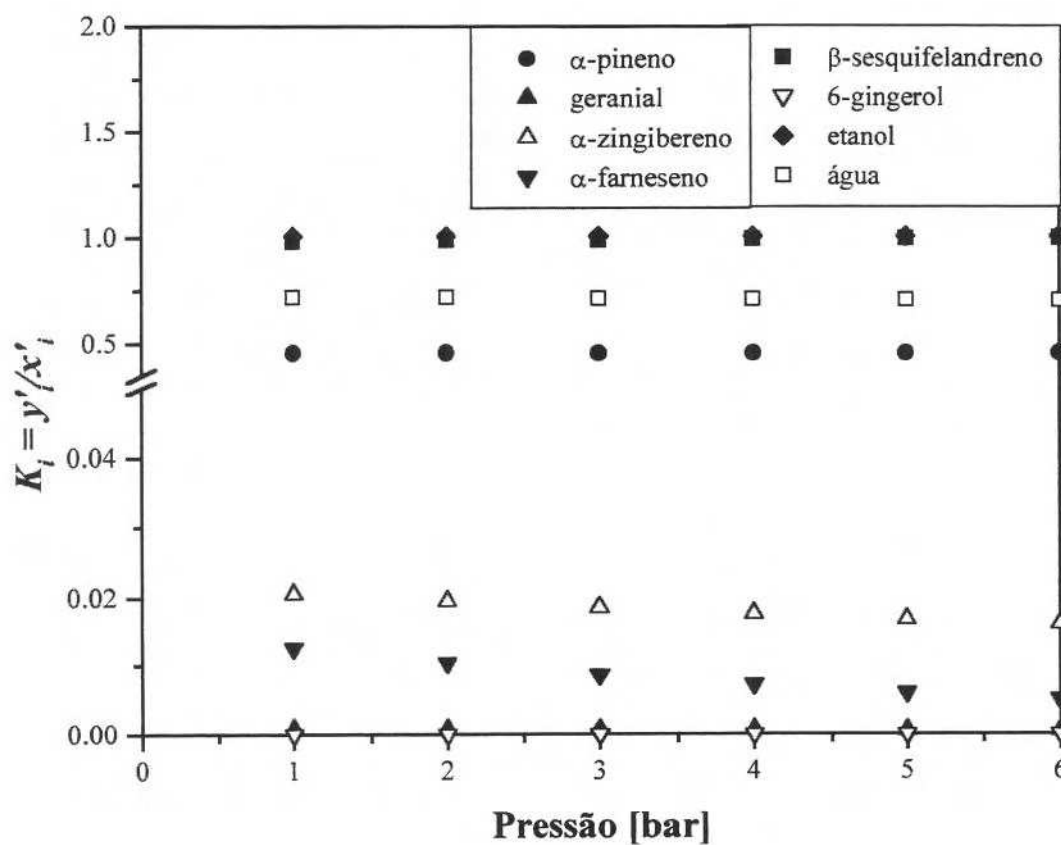


Figura 3.19 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 313,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 1 a 6 bar.

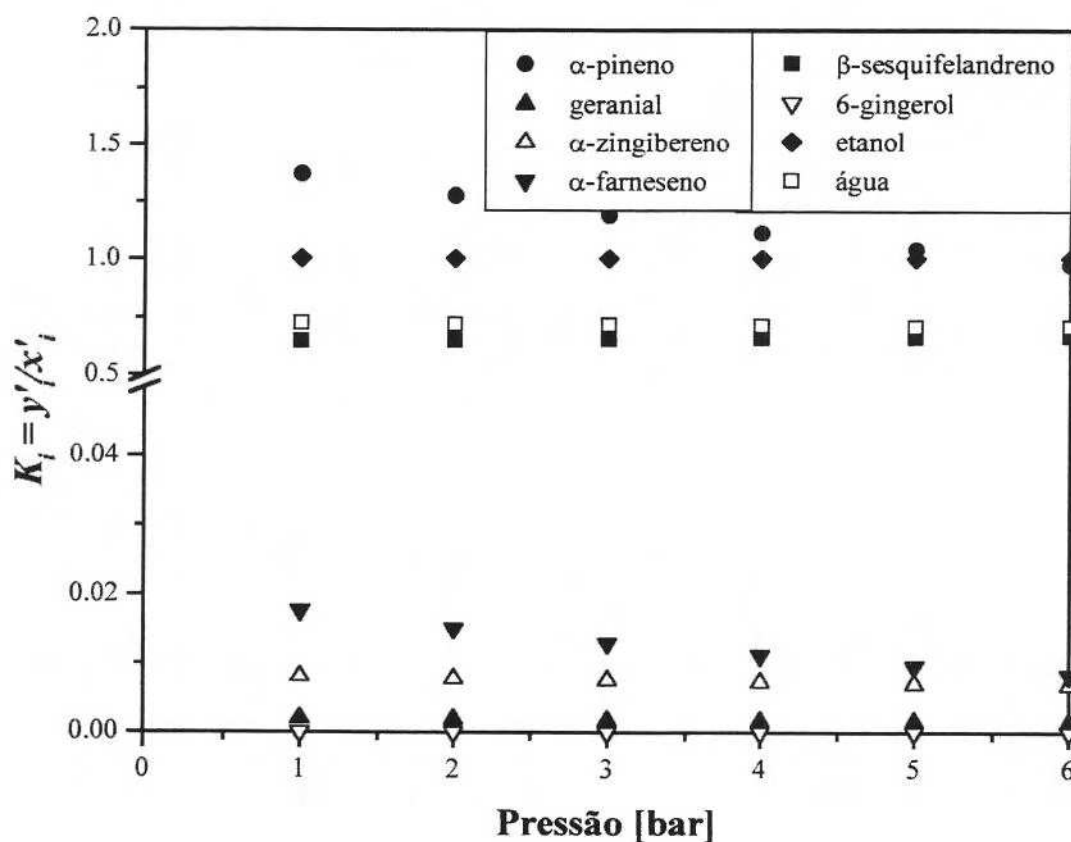


Figura 3.20 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 323,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 1 a 6 bar.

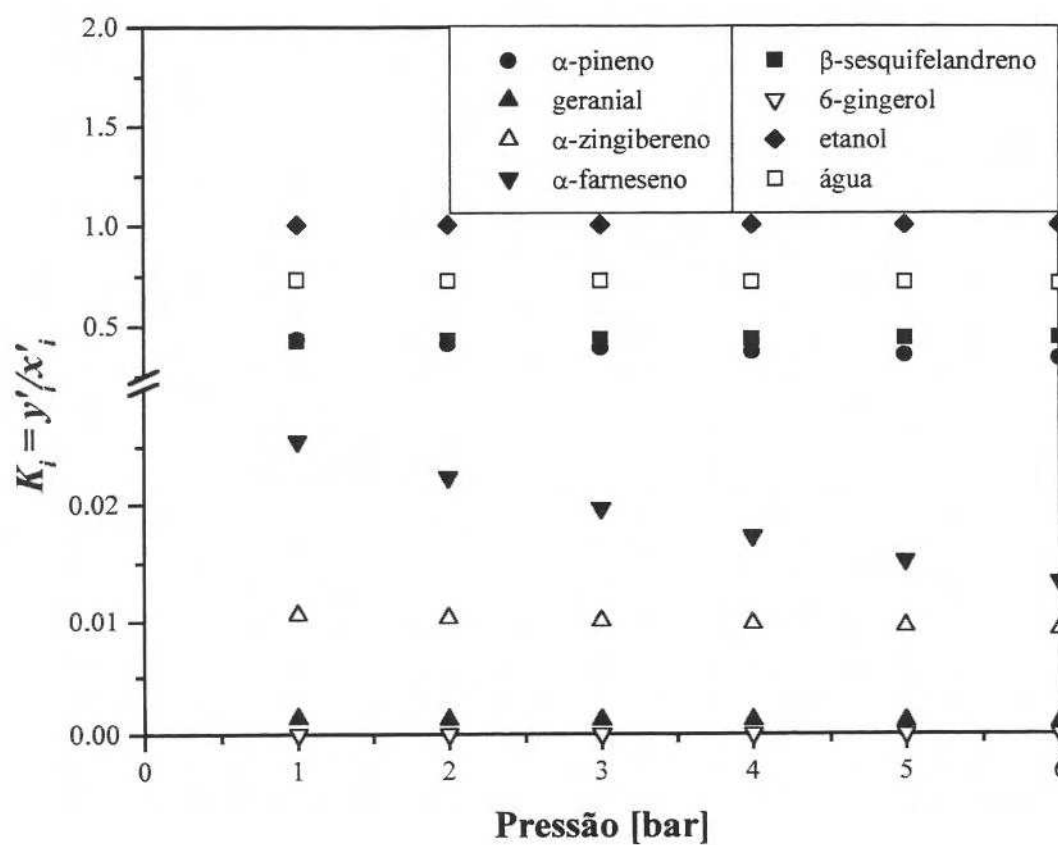


Figura 3.21 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 333,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 1 a 6 bar.

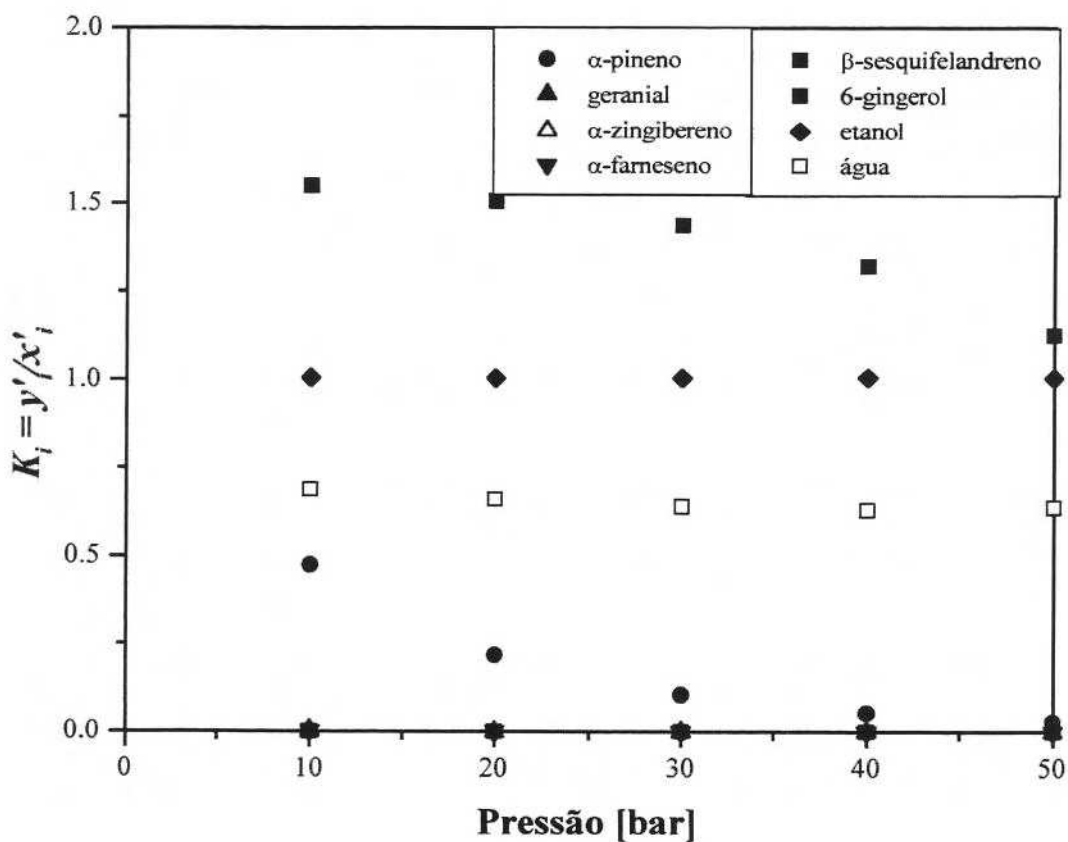


Figura 3.22 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 303,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 10 a 50 bar.

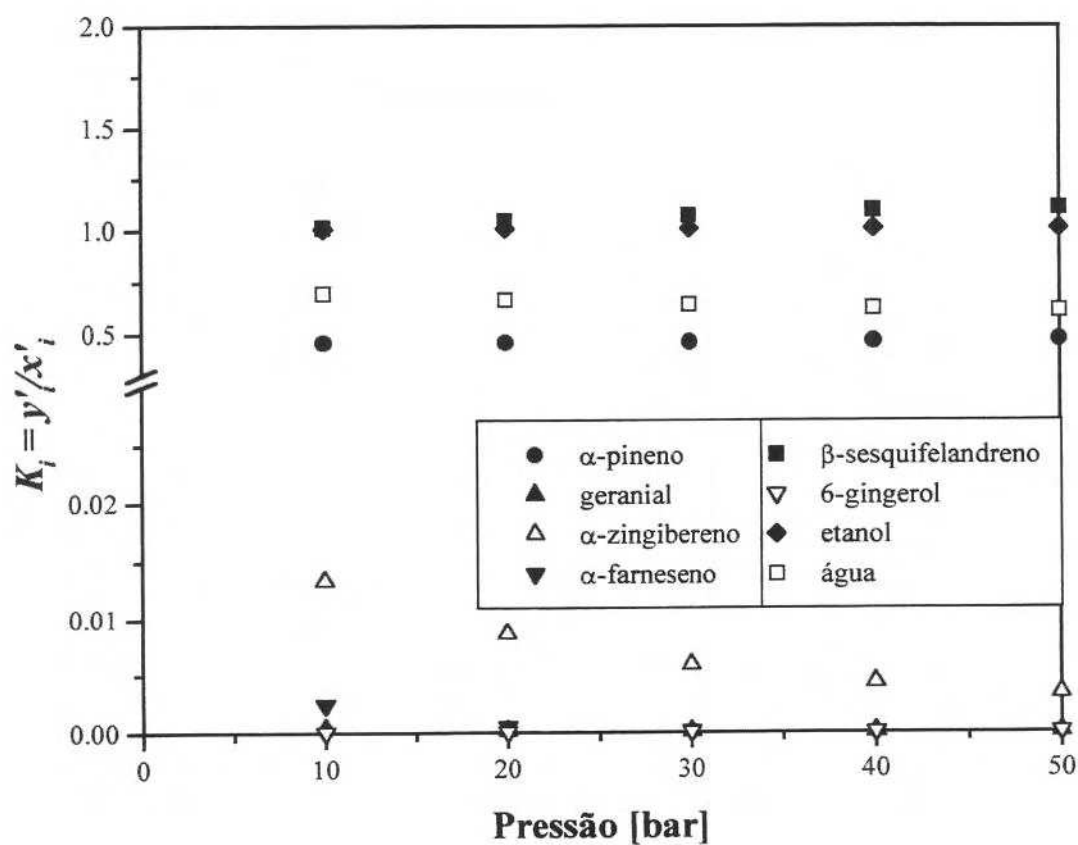


Figura 3.23 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 313,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 10 a 50 bar.

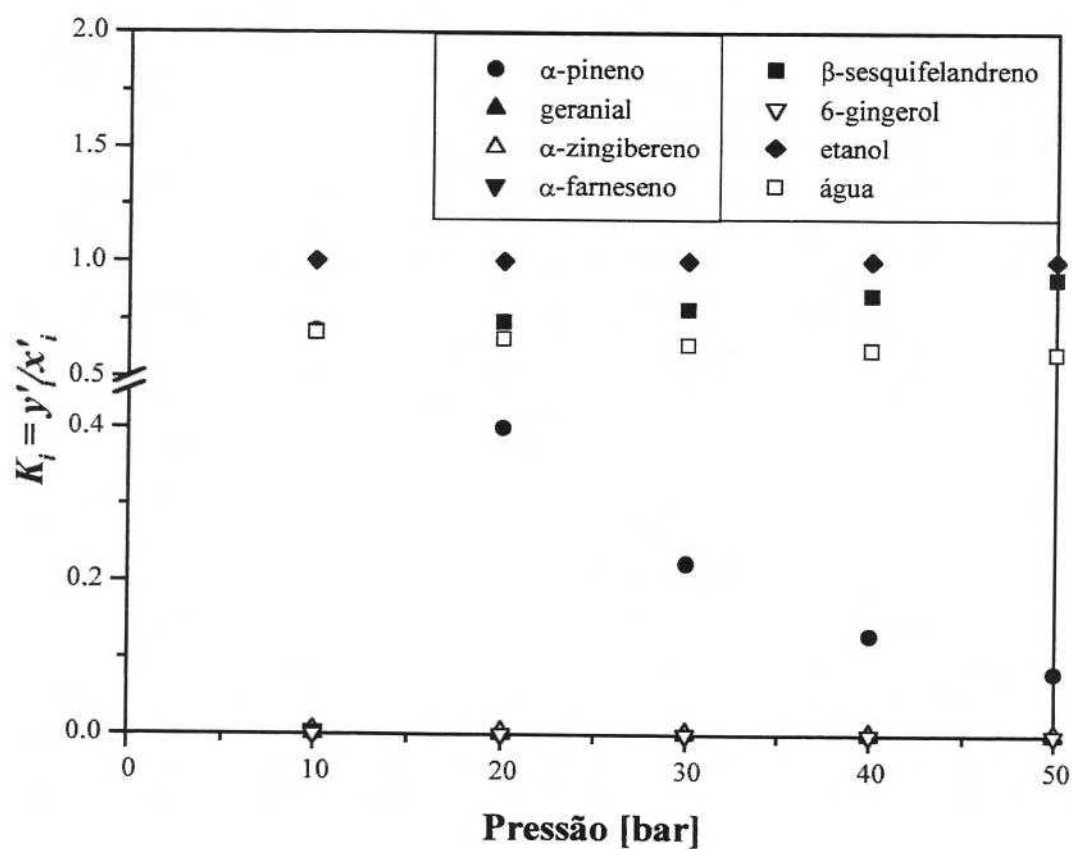


Figura 3.24 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 323,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 10 a 50 bar.

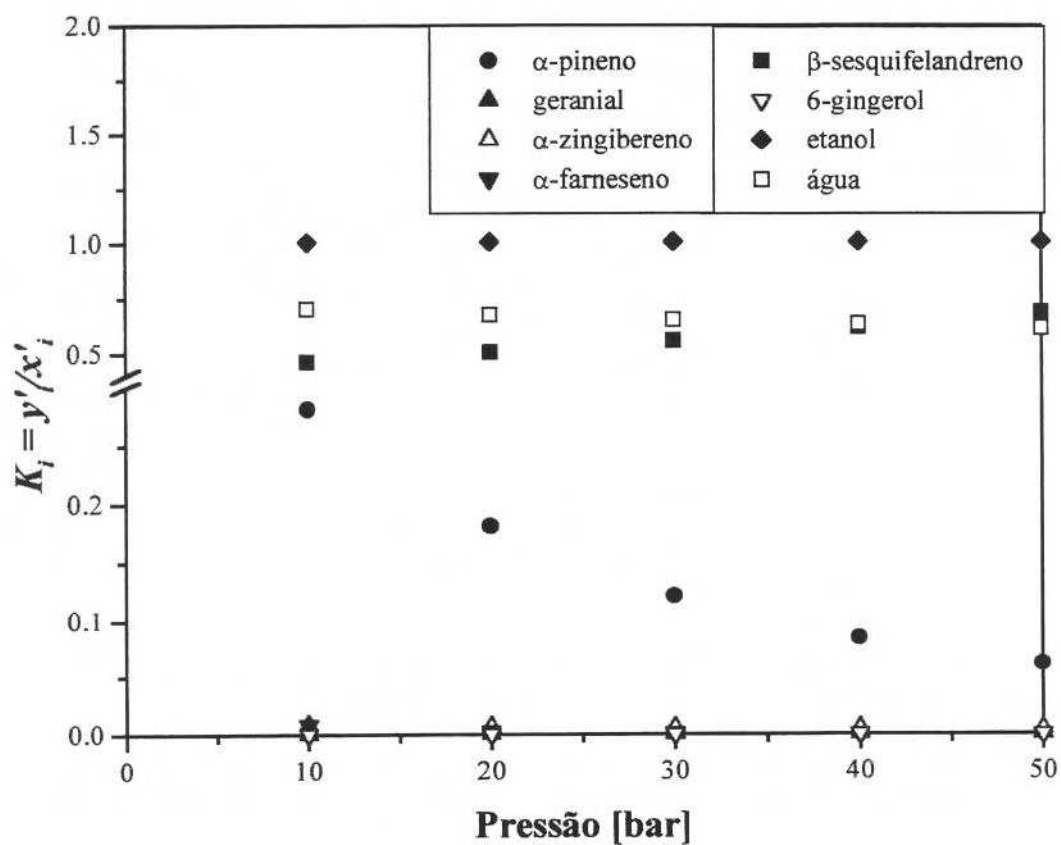


Figura 3.25 – Coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre (experimento TR2) em base livre de solvente, a 333,15 K, com todos os parâmetros de interação e faixa de pressão de 10 a 50 bar.

3.4 – CONCLUSÕES

- A modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor, empregando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, para a determinação dos coeficientes de distribuição foi adequada para a análise de separação dos sistema multicomponente constituído dos componentes do extrato de gengibre, etanol, água e CO₂. Os parâmetros de interação binária, usados na equação de estado, foram computados com a utilização de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da literatura e de dados pseudo-experimentais calculados pelo método UNIFAC.
- Os coeficientes de distribuição dos constituintes da mistura multicomponente modelo, baseada na composição de extrato de gengibre obtida por NÓBREGA *et al.* (1997), em base livre de solvente, mostraram que o etanol é preferencialmente enriquecido na fase vapor (coeficiente de distribuição maior que 1,0) e os componentes do extrato de gengibre (terpenos, sesquiterpenos, 6-gingerol) são preferencialmente enriquecidos na fase líquida para todas as isotermas estudadas, 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K.
- Os coeficientes de distribuição dos constituintes do extrato etanólico de gengibre obtido neste trabalho, cuja diferença principal é a presença de água, foram analisados em temperaturas de 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K, para uma faixa de pressão de 1 a 6 bar. A quantidade de água detectada no extrato resultante do experimento TR2, cerca de 3,5%, mostrou influenciar negativamente na separação dos constituintes do extrato de gengibre, do etanol, com CO₂.
- Os coeficientes de distribuição do etanol próximo de 1,0 provavelmente é devido ao fato de que o etanol está na região de azeotropia (cerca de 96%). Uma solução possível para este problema seria utilizar a matéria prima com um teor de água acima de 7%, o que provavelmente, aumentaria o teor de água no extrato etanólico, saindo da região de difícil separação.

- Para todas as composições do extrato etanólico estudadas verifica-se que o dióxido de carbono a baixas pressões, inclusive a pressão atmosférica, é mais seletivo ao etanol. Na presença de água a separação do extrato de gengibre do etanol, empregando o dióxido de carbono a pressão atmosférica, não é completa, ou seja alguns constituintes do óleo essencial do extrato de gengibre ficam solubilizados no etanol, acarretando uma perda da qualidade do produto.

CAPÍTULO 4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-ALIM S.S.L.; LUGASI, A.; HOVARI, J.; DWORSCHAK, E. Culinary herbs inhibit lipid oxidation in raw and cooked minced meat patties during storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 79(2), 277-285, feb 1999.
- AKGÜN, M.; AKGÜN, N. A.; DINÇER, S. Phase behaviour of essential oil components in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, 15, 117-125, 1999.
- AOAC Official Methods of Analysis. 14^a Ed. Washington, 1984.
- ARAÚJO, M. E. **Estudo experimental do excesso da energia livre de gibbs dos sistemas ciclohexano e n-hexano/2-butanol entre 323,15 e 348,15K**. Campinas, 1990, 150 p. **Dissertação** (Mestre em engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ARAÚJO, M. E. **Determinação de dados de equilíbrio de fases na extração de oleoresina de gengibre com etanol**, Campinas, 1993. 45 p. Exame de Qualificação Geral para o Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- ARAÚJO, M.E.; FERREIRA, S.R.S.; MASSON, M.L.; MEIRELES, M.A.A. Predição do equilíbrio de fases do óleo essencial de laranja. I Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP, 1995.
- ARAÚJO, M.E. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/dióxido de carbono empregando a equação de Peng-Robinson**. 1997. 324 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

- ARAÚJO, M.E.; FOSTER, C.; MEIRELES, M.A.A. EDEFLASH - A software for fluid phase equilibria calculation to multicomponents systems using EOS, 1997.
- ARAÚJO, M.E.; MONTEIRO, A. R.; MEIRELES, M.A.A. Gamafi – Programa para cálculo do coeficiente de atividade pelo método UNIFAC e de dados de equilíbrio líquido-vapor, para Windows, 1997.
- ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; MEIRELES, M. A. A. Phase equilibrium modelling of palm kernel oil/carbon dioxide using the Peng-Robinson equation of state. II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, p. 726, Florianópolis, Santa Catarina, setembro de 1999.
- ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. Improving phase equilibrium calculation with Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ Systems. **Fluid Phase Equilibria**, 169(1), 49-64, 2000.
- ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; MEIRELES, M. A. A. Modeling of soybean oil deodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng-Robinson EOS. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 40, 1239-1243, 2001.
- ARUOMA, O. I.; SPENCER, J. P. E.; WARREN, D.; JENNER, P.; BUTLER, J.; HALLIWELL, B. Characterization of food antioxidants, illustrated using commercial garlic and ginger preparations. **Food Chemistry**, 60 (2), 149-156, oct 1997.
- BADALYAN, A. G.; WILKINSON, G. T.; CHUN, B. Extraction of australian ginger root with carbon dioxide and ethanol entrainer. **The Journal of Supercritical Fluids**, 13, 319-324, 1998.
- BALLADIN, D. A.; CHANG YEN, I.; MCGAW, D. R.; HEADLEY, O. Solar drying of west indian ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) rhizome using a wire basket dryer. **Renewable Energy**, 7(4), 409-418, 1996.

- BALLADIN, D. A.; HEADLEY, O. Extraction and evaluation of the main pungent principles of solar drier west indian ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) rhizome. **Renewable Energy**, 12(2), 125-130, 1997.
- BALLADIN, D. A.; HEADLEY, O.; CHANG-YEN, Y.; DUNCAN, E. J.; MCGRAW, D. R. Comparison of the histology of (I) fresh, (II) solar dried and (III) solar dried steam distilled ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) rhizome tissue prior to the extraction of its pungent principles. **Renewable Energy**, 17(2), 207-211, jun 1999.
- BARTLEY, J. P. & FOLEY, P. Supercritical Fluid Extraction of Australian-Grown Ginger (*Zingiber officinale*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 66(3), 365-371, nov 1994.
- BARTLEY, J. P. A new method for the determination of pungent compounds in ginger (*Zingiber officinale*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 68(2), 215-222, jun 1995.
- BICK, L. F. Os óleos essenciais e sua aplicação na indústria alimentícia. In: **I Simpósio de Óleos Essenciais**, p.111, 1985.
- BRUNNER, G; STOLDT, J. Phase equilibrium measurements in complex system of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxid. **Fluid Phase Equilibria**, 146, 269-295, 1998.
- BRUNNER, G; MALCHOW, Th.; STÜRKEN, K.; GOTTSCHAU, Th. Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 4, 72-8-, 1991.
- BRUNNER, G. **Gas Extraction. An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Frankfurt, Alemanha, 1994.

- BUDICH, M. **Countercurrent Extraction of Citrus Aroma from Aqueous and Nonaqueous Solutions Using Supercritical Carbon Dioxide**. Doktor-Ing., TUHH, Hamburg, Germany, 1999.
- CARVALHO Jr., R. N. **Estudo do desempenho da equação de Peng-Robinson para o cálculo da pressão de vapor de substâncias termosensíveis**. Belém, 2000. 174 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química/Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará.
- CHANG, C. J. The solubility of carbon dioxide in organic solvents at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, 74, 235-242, 1992.
- CHANG, C.J.; DAY, C-Y.; KO, C-M.; CHIU, K-L. Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 131, 243-258, 1997.
- CHANG, C. M. J.; CHEN, C. C. High-pressure densities and P-T-x-y diagrams for carbon dioxide + linalool and carbon dioxide + limoneno. **Fluid Phase Equilibria**, 163, 119-126, 1999.
- CHRISOCHOOU, A.; SCHABER, K.; BOLZ, U. Phase equilibria for enzyme-catalyzed reactions in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase equilibria**, 108, 1-14, 1995.
- COGAT, P. O. Procédé et matériel d'extraction, concentration, classement de composés volatils, entraînaibles, sapides et/ou solubles en mélange hydroalcoolique à partir de solides végétaux at animaux. Patente nº 9205669, 1992.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **The American Institute of Chemical Engineering Journal**, 40(10), 1697-1710, 1994.

- CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. Estimation of the acentric factor and liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, 103, 11-22, 1995.
- CORREA, M. P. Dicionario das plantas uteis do Brasil e das exóticas cultivadas. Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1931.
- DAY, C.; CHANG, C. J.; CHEN, C. Phase equilibrium of etanol + CO₂ and acetona + CO₂ at elevated pressures. **Journal of Chemical Engineering Data**, 41, 839-843, 1996.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental metods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, 106, 213-282, 1995.
- EJECHI, B. O.; SOUZEY, J. A.; AKPOMEDAYE, D. E. Microbial stalility of mango (*Mangifera indica* L.) juice preserved by combined application of mild heat and extracts of two tropical spices. **Journal of Food Protection**, 61(6), 725-727, jun 1998.
- FAGBENRO, O.; JAUNCEY, K. Chemical and nutritional quality of fermented fish silage containing potato extracts, formaling or ginger extracts. **Food Chemistry**, 50(4), 383-388, 1994.
- FARREL, K. T. **Spices, Condiments, and Seasonings**. p.258. 2nd ed. Published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC – a group-contribution method**, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- GIACOMO, G.; BRANDANI, V., del RE, G.; MUCCIANTE, V. Solubility of essencial oil components in compressed supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 52, 405-411, 1989.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 32(1), 178-193, 1993.

- GOVINDARAJAN, V. S. **Ginger - Chemistry, technology, and anality evaluation: Part 1.** In: Thomas E, Furia - Critical ReviewsTM in Food Science and Nutrition, CRC Press, Florida, 1982a.
- GOVINDARAJAN, V. S. **Ginger - Chemistry, technology, and quality evaluation: Part 2.** In: Thomas E. Furia. Critical ReviewsTM in: Food Science and Nutrition. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1982b.
- GÜVENÇ, A.; MEHMETOGLU, Ü; ÇALIMLI, A. Supercritical CO₂ extraction of ethanol from fermentation broth in a semicontinuous system. **The 4th International Symposium on Supercritical Fluids**, 597-600, Sendai-Japan, may 1997.
- GUVENC, A.; MEHMETOGLU, Ü.; CALIMLI, A. Supercritical CO₂ extraction of ethanol. **Turkish Journal of Chemistry**. 23(3), 285-291, 1999.
- HARTMANN, G; KOSTNER, S. Quality of ginger and ginger extracts - effect of processing to quality with respect to the contents of gingerols. **Fleischwirtschaft**, 74(3), 313-315, mar 1994.
- HIROHAMA, S.; TAKATSUKA, T. Phase equilibria for the carbon dioxide-ethanol-water system with trace amounts of organic components. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 26(3), 247-253, 1993.
- HIROHAMA, S.; TAKATSUKA, T.; MIYAMOTO, S.; MUTO, T. Measurement and correlation of phase equilibria for the carbon dioxide-ethanol-water system. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 26(4), 408-415, 1993.
- HIROHAMA, S.; TAKATSUKA, T.; MIYAMOTO, S.; MUTO, T. A study of mass-transfer in the extraction of impurities from ethanol aqueous solution by carbon dioxide as a solvent. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 27(1), 107-113, 1994.

- IKAWA, N.; NAGASE, Y.; TADA, T.; FURUTA, G.; FUKUZATO, R. Separation process of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 83, 167-174, 1993.
- IWAI, Y.; MOROTOMI, T.; SAKAMOTO, K.; KOGA, Y.; ARAI, Y. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limoneno. **Journal of Chemical Engineering Data**, 41, 951-952, 1996.
- JACOBS, M. **The Chemical Analysis of Foods and Food Products**. In: Robert KRIEGER Publishing Co. Inc. 3, 21-28, 1958.
- KATIYAR, S. K.; AGARWAL, R.; MUKHTAR, H. Inhibition of tumor promotion in SENCAR mouse skin by ethanol extract of Zingiber officinale rhizome. **Cancer Research**, 56(5), 1023-1030, mar 1996.
- KURIHARA, K.; MINOURA, T.; TAKEDA, K.; KOJIMA, K. Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol+ethanol+water, methanol+water, and ethanol+water. **Journal of Chemical Engineering Data**, 40, 679-684, 1995.
- LAWRENCE, B. M. Progress in essencial oils. **Perfumer & Flavorist**, v.16, Nov/Dec, 49-58, 1991.
- LEE, E.; SURH, Y. J. Induction of apoptosis in HL-60 cells by pungent vanilloids, [6]-gingerol and [6]-paradol. **Cancer Letters**, 134(2), 163-168, dec 1998.
- LIM, J. S.; LEE, Y. Y.; CHUN, H. S. Phase-equilibria for carbon dioxide-ethanol-water system at elevated pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, 7(4), 219-230, dec 1994.
- LEE, H-S.; LEE, H. High-pressure phase equilibria for the carbon dioxide-2-pentanol and carbon dioxide-water-2-pentanol systems. **Fluid Phase Equilibria**, 150, 695-701, 1998.
- MAGALHÃES, M. T. Composição química de óleos essenciais. In **I Simpósio de Óleos Essenciais**, p.21, 1985.

- MARQUES, M. O . M. Comunicação Pessoal - Centro de Genética, Biologia Molecular e Fitoquímica do Instituto Agrônômico de Campinas, Nov. 1995
- MARTEAU, Ph.; OBRIOT, J.; TUFEU, R. Experimental determination of vapor-liquid equilibria of CO₂ + limoneno e CO₂ + citral mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, 8, 20-24, 1995.
- MASSON, M. L. Estudo da predição da solubilidade dos óleos essenciais de laranja e limão e aroma de maçã em dióxido de carbono pressurizado. Campinas, 1999. 85 p. **Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos)** - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MELO, S. A. B.; PALLADO, P.; GUARISE, G. B.; BERTUCCO, A. High-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary and ternary systems formed by supercritical CO₂, limoneno and linalool. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 16(01), 7-17, march 1999.
- MONTALDO, A. Cultivo de raíces y tubérculos tropicales. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica, 1991
- MONTEIRO, A . R. Extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo. Campinas, 1999. 176 p. **Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos)** - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MOURA, L.S.; CARVALHO Jr., R.N.; MEIRELES, M.A.A.; ARAÚJO, M.E. Seleção de métodos preditivos de propriedades físicas de substâncias termosensíveis. **Proceedings of the 13th Brazilian Congress of Chemical Engineering**, CD-ROM, Águas de São Pedro, SP, Brasil, 2000.
- MUSTAFA, T.; SRIVASTAVA, K. C.; JENSEN. K. B. Drug development report 9. Pharmacology of ginger, zingiber officinale. **Journal of Drug Development**, 6(1), 25-39, may 1993

- NAGASE, Y.; TADA, T.; IKAWA, N.; FUKUZATO, R. Development of new process of purification and concentration of ethanol solution using supercritical dioxide. **The 4th International Symposium on Supercritical Fluids**, 617-619, Sendai-Japan, may 1997.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Comp. Journal** 7, 308-313, 1965.
- NIEBYL, J. R. Drug-therapy during pregnancy. **Current Opinion in Obstetrics & Gynecology**, 4(1), 43-47, feb 1992.
- NÓBREGA, L. P.; MONTEIRO, A. R.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M. Comparison of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin obtained with ethanol and isopropanol with that obtained with pressurized CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 17(4), 408-412, 1997.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. I. **Modeling vapor-liquid equilibria**. Cambridge University Press, 1998.
- PALLADO, P.; TASSINATO, G.; DALPAOS, M.; TRALDI, P. Gas chromatography mass spectrometry in aroma chemistry: a comparison of essencial oils and flavours extracted by classical and supercritical techniques. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 11(12), 1335-1341, 1997.
- PAVLÍCEK, J.; RICHTER, M. High pressure vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide- α -pinene system. **Fluid Phase Equilibria**, 90, 125-133, 1993.
- PEARSON, D. A.; FRANKEL, E. N.; AESCHBACH, R.; GERMAN, J. B. Inhibition of endothelial cell-mediated oxidation of low-density lipoprotein by rosemary and plant phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45(3), 578-582, mar 1997.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemical Fundamental**, 15, 59-64, 1976.

- PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. PE2000 – **A powerful tool to correlate phase equilibria**. Copyright Herbert Utz Verlag GmbH, Germany, 2000.
- PINTAURO, N. **Flavour Technology**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971. 453 p.
- PRUTHI, J. S. **Spice and Condiments: Chemistry, Microbiology, Technology**, Academic Press, New York, 1980.
- RAJARAMAN, K.; NARAYANAN, C. S.; SUMATHY KUTTY M. A.; SANKARIKUTTY, B.; MATHEW, A. G. Ethyl acetate as a solvent for extraction of spice oleoresins. **Journal of Food Science and Technology**, 18, may-june 1981.
- RAMANATHAN, L.; DAS, N. P. Natural products inhibit oxidative rancidity in salted cooked ground fish. **Journal of Food Science**, 58(2), 318-323, mar-apr, 1993.
- RAY, R; DAS, A. B.; DAS, P. Variation in chlorophylls, carotenoids, protein, and secondary metabolites amongst ginger (*Zingiber officinale* Rosc.) cultivars and their association with rhizome yield. **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, 27(1), 79-82, 1999.
- REICH, R.; SANHUEZA, V. Vapor-liquid equilibria for α -pineno or β -pineno with anisole. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 38, 341-343, 1992.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4a. ed., Mc Graw Hill, New York, 1987.
- REVERCHON, E.; POLETO, M.; OSSÈO, L. S. SOMMA, M. Hexane elimination from soybean oil by continuous packed tower processing with supercritical CO₂. **Journal of The American Oil Chemists Society**, 77(1), 9-14, 2000.
- RICHTER, M.; SOVOVÁ, H. The solubility of two monoterpenos in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 85, 285-300, 1993.

- ROY, B. C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: Experiments and modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 35 (2), 607-612, fev 1996.
- SANDLER, S. I. **Chemical And Engineering Thermodynamics**, Second Ed., John Wiley & sons, New York, 1989.
- SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M. Simple and predictive approach for calculating the high pressure and temperature vapour-liquid equilibria of binary mixtures by applying a UNIFAC equation of state method. **Fluid Phase Equilibria**, 63, 329-340, 1991.
- SHARMA, S. S.; KOCHUPILLAI, V.; GUPTA, S. K.; SETH, S. D.; GUPTA, Y. K. Antiemetic efficacy of ginger (*Zingiber officinale*) against cisplatin-induced emesis in dogs. **Journal of Ethnopharmacology**, 57(2), 93-96, jul 1997.
- SPIRO, M.; SELWOOD, R. M. The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of Particle Size. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 35, 915-924, 1984.
- SPIRO, M.; KANDIAH, M. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with acetona. **International Journal of Food Science and Technology**, 24, 589-600, 1989.
- SPIRO, M.; KANDIAH, M.; PRICE, W. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with dichloromethene, ethanol, 2-propanol and acetona-water mixture. **International Journal of Food Science and Technology**, 25, 157-167, 1990.
- STOLDT, J. **Phasengleichgewichte in Komplex Systemen aus Fetten, Fettbegleitstoffen und Überkritischem Kohlendioxid**. Doktor-Ing., TUHH, Hamburg, 1996.
- STUART, G. R.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-orange peel oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 17(01), 181-189, june 2000.

- SURH, Y. J.; LEE, E.; LEE, J. M. Chemoprotective properties of some pungent in red pepper and ginger. **Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, 402(1-2), 259-267, jun 1998.
- SUSUKI, K.; SUE, H.; ITOU, M.; SMITH, R.L.; INOMATA, H.; ARAI, K., SAITO, S. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary system at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems. **Journal of Chemical Engineering Data**, 35, 63-66, 1990.
- TSUSHIDA, T.; SUZUKI, M.; KUROGI, M. Evaluation of antioxidant activity of vegetable extracts and determination of some active compounds. **Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi**, 41(9), 611-618, 1994.
- TUFEU, R.; SUBRA, P.; PLATEAUX, C. Contribution to the experimental determination of the phase diagrams of some (carbon dioxide + a terpene) mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 25, 1219-1228, 1993.
- VETERE, A.. Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the Wagner equation. **Fluid Phase Equilibria**, 62, 1-10, 1991.
- VISALYAPUTRA, S.; PETCHPAISIT, N.; SOMCHAROEN, K.; CHOAVARATANA, R. The efficacy of ginger root in the prevention of postoperative nausea and vomiting after outpatient gynaecological laparoscopy. **Anaesthesia**, 53(5), 506-510, may 1998.
- WAGNER, Z.; PAVLICEK, J. Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl acetate system at high pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 97, 119-126, 1994.
- WIEBE, R.; GADDY, V.L. The Solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40°C and at pressures to 500 atmospheres. **Journal of American Chemical Society**, 62, 815-817, 1940.

WHITE, L.J. Essential Oils. Perfume and Flavoring Materials. **Industrial and Engineering Chemistry**, 53 (6), 421-424, 1961.

YONEY, Y.; OHINATA, H.; YOSHIDA, R.; SHIMIZU, Y.; YOKOYAMA, C. Extraction of ginger flavor with liquid or supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, 8(2), 156-161, june 1995.

ANEXO 1 – Cálculo demonstrativo da fração molar da substância no extrato etanólico de gengibre, usada na simulação.

Exemplo: Dados do Experimento TR2

1) Composição modelo do extrato etanólico resultante do experimento TR2.

Substância	% mássica (cromatograma)	% fração molar
etanol	99,620	96,4724
α -pineno	0,012	0,0026
geranial	0,014	0,0025
α -zingibereno	0,101	0,0144
α -farneseno	0,043	0,0061
β -sesquifelandreno	0,036	0,0051
6-gingerol	0,041	0,0058
água	-	3,4911
TOTAL	99,844	100,0000

$$2) \% \text{ mássica normalizada do etanol} = \frac{\% \text{ mássica do etanol}}{\% \text{ mássica total do sistema}} \times 100$$

$$\% \text{ mássica normalizada do etanol} = \frac{99,620}{99,867} \times 100 = 99,753$$

3) Quantidade de extrato de gengibre + etanol

$$= 100\% - \% \text{ água} = 100\% - 2,12\% = 97,88\% \text{ (m/m)}$$

4) Quantidade de etanol normalizada corrigida (A)

$$\begin{array}{rcl} 99,753 & \text{-----} & 100\% \\ A & \text{-----} & 97,88\% \\ A = 97,638\% & & (\text{m/m}) \end{array}$$

5) Cálculo do n° de moles

$$\frac{A}{\text{MOL} \times 100\%} = \frac{97,638\%}{30 \times 100\%} = 0,032546$$

6) Cálculo da fração molar

$$\frac{\text{n}^\circ \text{ de moles do etanol}}{\text{n}^\circ \text{ de moles totais}} = \frac{0,032546}{0,0337361} = 0,964724$$

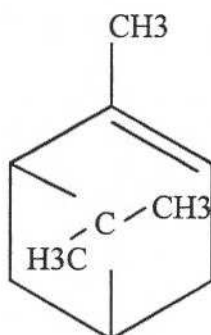
7) Cálculo da percentagem molar

$$0,964724 \times 100\% = 96,4724\%$$

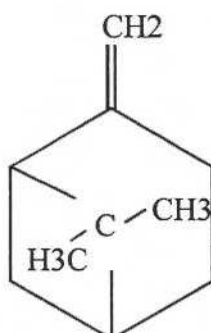
8) Usando o mesmo procedimento de cálculo, obtém-se a percentagem molar dos demais constituintes do sistema estudado.

ANEXO 2 –Estruturas das substâncias da oleoresina de gengibre usadas na simulação.

Monoterpeno

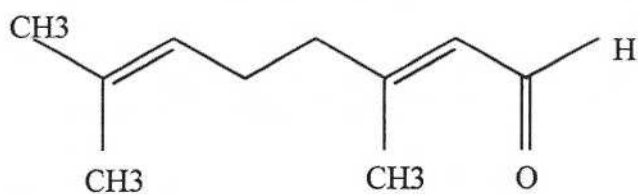
 α -PINENO

Monoterpeno

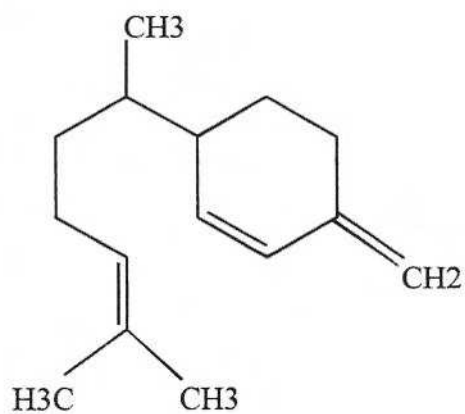
 β -PINENO

Monoterpeno Oxigenado

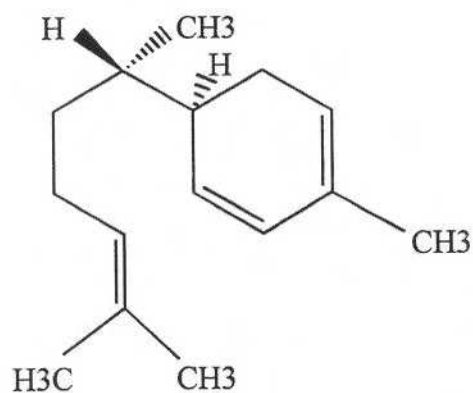
GERANIAL



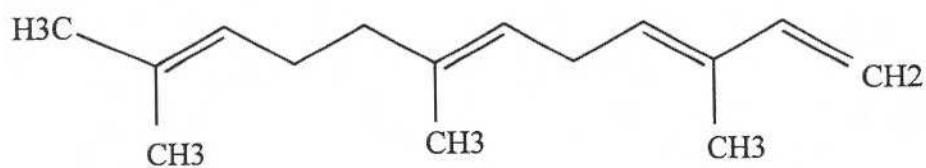
Sesquiterpeno

 β -SESQUIFELANDRENO

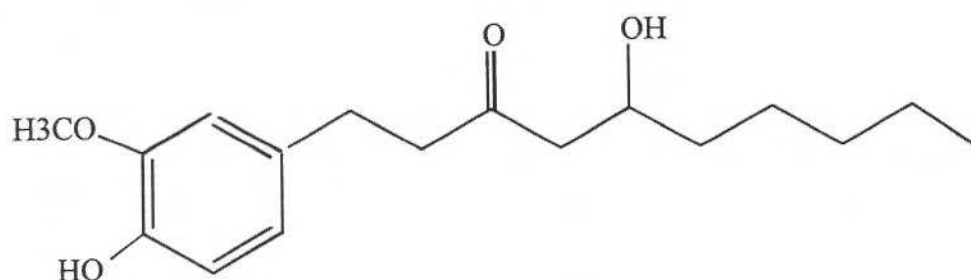
Sesquiterpeno

 α -ZINGIBERENO

Sesquiterpeno

 α -FARNESENO

Substância Pungente

6-GINGEROL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE