



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

Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: estudo experimental e simulação dos processos

Priscilla Carvalho Veggi
Engenheira de Alimentos, 2006 (UFRRJ)

Orientadora: Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas,
para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Alimentos

Campinas, 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

V525o Veggi, Priscilla Carvalho
Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração:
estudo experimental e simulação dos processos / Priscilla Carvalho
Veggi. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Simulação de processos. 2. Extração de solvente a baixa
pressão. 3. Custo de manufatura. 4. Extração supercrítica. I.
Meireles, Maria Angela de Almeida. II. Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Obtaining vegetable extracts by different extraction methods: experimental
study and process simulation

Palavras-chave em inglês (Keywords): Process simulation, Low pressure solvent extraction,
Manufacturing cost, Supercritical extraction

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Maria Angela de Almeida Meireles

Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Marcelo Telascrêa

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora

Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
DEA – FEA / UNICAMP
Orientador

Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa
DFQ – IQ / UNICAMP
Membro

Dr. Marcelo Telascrêa
CENTROFLORA – Anidro do Brasil
Membro

Dr. Mário Maróstica
DEPAN – FEA / UNICAMP
Suplente

Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
DEA – FEA / UNICAMP
Suplente

Aos meus pais Angela e Gilmar,

*Por todo incentivo, dedicação, confiança e carinho depositados em mim.
Agradeço por todos os momentos que durante essa caminhada pareciam
intermináveis e vocês estiveram sempre comigo, e agora aqui comprida
mais uma etapa, graças a vocês.*

Essa tese é nossa!!!

Aos meus queridos irmãos Pollyanna e Victor,

Pelo carinho, companhia, amizade e exemplo de vida.

As minhas lindas sobrinhas Laura e Luíza,

Quanta saudade foi alimentada pelas fotos, vídeo e telefone.
É por vocês que sustentei toda distância para conseguir esse mérito.

Amo vocês como filhas!!!!

Agradecimentos

A Deus,

Fonte de toda força e inspiração para concretização deste trabalho.

À Dra. Maria Angela de Almeida Meireles,

Especialmente pela confiança, conselhos, incentivo, amizade e conhecimento transmitido durante estes dois anos de convivência. Muito obrigada por todo apoio e oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Universidade Estadual de Campinas,

Pelo conceituado curso e a oportunidade de realizar meu trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido, que tornou possível a realização deste trabalho.

À banca examinadora,

Pelas valiosas correções e contribuição na redação final da tese.

Aos velhos e novos queridos amigos,

Luiz, Irede, Andréa, Ana Carolina, Andrea Berto, Chris, Laura, Fran, Vânia, Grazi, Ricardo, Elis, Kátia, Tiago, Simone, Carol, Bebel. Sou grata por todos os momentos de alegria, conselhos e incentivos.

Aos amigos do LASEFI, que contribuíram para o desenvolvimento e finalização deste trabalho, especialmente à Juliana M. do Prado pelo auxílio nas correções.

Ao técnico Ariosvaldo,

Pela presença e apoio nos experimentos, conselhos e todo conhecimento transmitido.

A empresa Centroflora pela parceria junto ao projeto PITE/FAPESP 05/60485-1.

A todos os amigos da UNICAMP e os que me acompanharam no decorrer da vida, pelo carinho e amizade.

À todos aqueles não citados que direta ou indiretamente contribuíram de forma positiva para realização deste trabalho

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Apresentação, Introdução e objetivos.....	1
1.1. Apresentação.....	1
1.2. Introdução	1
1.3. Objetivo Geral.....	3
1.3.1. Objetivos Específicos.....	3
1.3.1.1. Parte teórica.....	3
1.3.1.2. Parte experimental	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Extratos Vegetais	7
2.2. Extração	9
2.2.1. Extração sólido-Líquido.....	9
2.2.1.1. Extração por percolação	12
2.2.1.2. Extração em tanque agitado	13
2.2.1.3. Extração com Fluido Supercrítico (SFE)	15
2.3. Aumento de escala	20
2.4. Simulação de Processos	22
2.5. Custo de Manufatura.....	24
2.6. Matérias-primas utilizadas neste estudo	26
2.6.1. Macela (<i>Achyrocline satureioides</i>)	26
2.6.2. Pitanga (<i>Eugenia uniflora</i>).....	28
Capítulo 3 - Material e Métodos.....	33
3.1. Etapa de simulação	33
3.1.1. Aumento de escala e avaliação econômica para o processo de extração com solvente a baixa pressão (LPSE- Low Pressure Solvent Extraction) pelo simulador SuperPro Designer®	33
3.1.2. Estudo do Aumento de escala do processo LPSE (Low Pressure Solvent Extraction) por percolação	34
3.1.2.1. Condições de extração.....	36
3.1.2.2. Procedimento de inicialização do processo.....	36
3.1.2.3. Equipamentos	37
3.1.2.3.1. Dimensão.....	37
3.1.2.3.2. Custos	38
3.1.2.4. Utilidades.....	39
3.1.2.5. Avaliação econômica	41
3.1.3. Estudo do Aumento de escala para o processo LPSE (Low Pressure Solvent Extraction) em tanque agitado	43
3.1.3.1. Condição de extração	45
3.1.3.2. Procedimento de inicialização da unidade	45
3.1.3.3. Equipamentos	46
3.1.3.3.1. Custos	46
3.1.3.4. Utilidades.....	46

3.1.3.5. Avaliação econômica	47
3.1.4. Estudo do Aumento de escala e avaliação econômica para o processo de extração supercrítica (SFE) através do simulador SuperPro Designer®	47
3.2. Etapa experimental	53
3.2.1. Matéria-prima.....	53
3.2.2. Caracterização da Matéria-prima	53
3.2.2.1. Umidade	53
3.2.2.2. Densidade aparente, Densidade real e porosidade	55
3.2.3. Obtenção dos extratos	55
3.2.3.1. Unidade Spe-ed	55
3.2.3.2. Determinação da cinética da extração	57
3.2.3.3. Determinação da cinética da extração com coluna de adsorção	58
3.2.3.4. Determinação da cinética da extração Sem coluna de adsorção	59
3.2.3.5. Unidade Piloto (2 × 5L)	59
3.2.4. Ajuste da curva global de extração	63
3.2.5. Caracterização dos extratos.....	63
3.2.5.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)	63
3.2.5.2. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)..	64
3.2.6. Cálculo do custo de manufatura do extrato.....	65
Capítulo 4 - Resultados e discussão.....	69
4.1. Etapa simulação	69
4.1.1. Extração com solvente a baixa pressão por percolação	69
4.1.2. Estudo do Aumento de escala	70
4.1.2.1. Dimensão.....	70
4.1.2.2. Custos	70
4.1.2.3. Utilidades.....	71
4.1.2.4. Cálculo dos custos de Manufatura.....	73
4.1.3. Extração com solvente a baixa pressão por Agitação	78
4.1.4. Estudo do Aumento de escala	78
4.1.4.1. Dimensão.....	78
4.1.4.2. Custo.....	79
4.1.4.3. Utilidades.....	80
4.1.4.4. Cálculo dos custos de Manufatura.....	82
4.1.5. Aumento de escala e avaliação econômica para o processo de extração supercrítica (SFE) pelo simulador SuperPro Designer®	88
4.2. Etapa experimental	93
4.2.1. Cinética de Extração Spe-ed	93
4.2.2. Unidade Piloto.....	99
4.2.3. Determinação da composição química dos extratos	102
4.2.3.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)	102
4.2.3.2. Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	106
4.2.4. Cálculo do custo de manufatura do extrato.....	108
5. Conclusão	111
6. Referências Bibliográficas.....	113

7. Apêndice.....	125
7.1. Validação do Simulador SuperPro Designer®	125
7.1.1. Montagem da linha de processo para LPSE (Low pressure Solvent Extraction) pelo simulador SuperPro Designer®	125
7.1.2. Extração com solvente a baixa pressão (LPSE).....	125
7.1.3. Montagem da linha de processo para LPSE (Low Pressure Solvent Extraction)	127
7.1.3.1. Procedimento de inicialização da unidade	127
7.1.3.2. Extrator.....	128
7.1.3.3. Separador.....	130
7.1.3.4. Bomba	131
7.1.4. Simulando o processo e observando os resultados da simulação	132
7.1.5. Análise e comparação dos resultados.....	132
8. Anexos	135
8.1. Dados de saída do software SAS utilizado para o ajuste linear da OEC das folhas de pitanga (<i>Eugenia uniflora</i>).....	135
8.2. Relatório de Material e Fluxo estimado pelo simulador SuerPro Designer®	136
8.2.1. Dados globais do processo LPSE por percolação para 50L.....	136
8.2.2. Dados globais do processo LPSE por percolação para 100L.....	136
8.2.3. Dados globais do processo LPSE por percolação para 300L.....	137
8.2.4. Dados globais do processo LPSE em tanque agitado para 50L.....	137
8.2.5. Dados globais do processo LPSE em tanque agitado para 100L.....	138
8.2.6. Dados globais do processo LPSE em tanque agitado para 300L.....	138
8.3. Cromatograma do extrato de folhas de pitanga (CG-EM).....	139
8.4. Estrutura química dos compostos identificados por CG-EM no extrato de SFE das folhas de pitanga (<i>Eugenia uniflora</i>).....	143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação das propriedades físicas dos gases, líquidos orgânicos e fluidos supercríticos	17
Tabela 3.1. Preço dos equipamentos inseridos no SuperPro Designer® para LPSE por Percolação.....	39
Tabela 3.2. Valor de material, utilidades e agentes inseridos no SuperPro Designer® para todos os aumentos de escala.	40
Tabela 3.3. Preço dos equipamentos inseridos no SuperPro Designer® para LPSE em tanque agitado.....	46
Tabela 3.4. Dados utilizados para cálculo de custo de manufatura pelo simulador	51
Tabela 3.5. Dados utilizados para cálculo do custo de manufatura pelo simulador.	67
Tabela 4.1. Dimensão dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE por Percolação.	70
Tabela 4.2. Preço dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE por Percolação	71
Tabela 4.3. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação referente ao extrator de 50 L.....	72
Tabela 4.4. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação referente ao extrator de 100 L.....	72
Tabela 4.5. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação referente ao extrator de 300 L.....	73
Tabela 4.6. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 50 L.....	74
Tabela 4.7. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 50 L.....	74
Tabela 4.8. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 100 L.....	75
Tabela 4.9. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 100 L.....	75
Tabela 4.10. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 300 L.....	76
Tabela 4.11. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 300 L.....	76
Tabela 4.12. Dimensão dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado.....	79
Tabela 4.13. Preço dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado	80
Tabela 4.14. Demanda e Custo anual das utilidades calculados pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 50 L.	81
Tabela 4.15. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 100 L.	81
Tabela 4.16. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 300 L.	82

Tabela 4.17. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 50 L.	83
Tabela 4.18. Análise de rentabilidade do processo realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 50 L.	83
Tabela 4.19. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 100 L.	84
Tabela 4.20. Análise de rentabilidade do processo realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 100 L.	84
Tabela 4.21. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 300 L.	85
Tabela 4.22. Análise de rentabilidade do processo realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 300 L.	85
Tabela 4.23. Custo anual de material, utilidades e operadores calculado pelo simulador SuperPro para SFE em unidade contendo 2 extratores de 300 L.	89
Tabela 4.24. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para SFE em unidade de 300 L.	90
Tabela 4.25. Análise de rentabilidade do processo SFE realizada pelo simulador SuperPro em unidade de 300 L.	90
Tabela 4.26. Custo de manufatura e produtividade do processo para extrato da macela obtido por LPSE e SFE do extrato para a unidade de 300 L.	91
Tabela 4.27. Compostos identificados no extrato total por CG-EM no extrato das folhas de pitanga obtido a 333,15 K e 30 MPa.	107
Tabela 4.28. Custo anual de material, utilidades e operadores calculado pelo simulador SuperPro para extrato SFE de folhas de pitanga unidade industrial contendo 2 extratores de 300L.	109
Tabela 4.29. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para o extrato SFE de folhas de pitanga para uma unidade industrial contendo 2 extratores de 300L.	109
Tabela 4.30. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para extrato SFE de folhas de pitanga para uma unidade industrial contendo 2 extratores de 300L.	109
Tabela 7.1. Dados obtidos pela literatura e software.	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Fluxograma esquemático da etapa de simulação.....	5
Figura 1.2. Fluxograma esquemático da etapa experimental.....	6
Figura 2.1. Esquema extrator por percolação.....	13
Figura 2.2. Extrator de tanque agitado.	14
Figura 2.3. Diagrama de fase do dióxido de carbono	17
Figura 2.4. Curva global de extração de cravo-da-índia mostrando os três períodos de taxa de extração.....	19
Figura 2.5. Flores de macela (<i>Achyrocline satureioides</i>).....	26
Figura 2.6. Folhas da pitanga (<i>Eugenia uniflora</i>)	28
Figura 3.1. Fluxograma do processo LPSE por percolação em escala industrial montado no simulador SuperPro Design®	35
Figura 3.2. Fluxograma do processo LPSE em tanque agitado em escala industrial montado no simulador SuperPro Designer®	44
Figura 3.3. Fluxograma do processo de extração supercrítico (SFE) com co-solvente em escala industrial montado no simulador SuperPro Designer®	48
Figura 3.4. Unidade experimental para determinação da umidade.	54
Figura 3.5. Unidade de extração supercrítica Spe-ed SFE	56
Figura 3.6. Diagrama da unidade SFE Spe-ed	56
Figura 3.7. Unidade piloto 2 × 5L do LASEFI.....	60
Figura 3.8. Diagrama da unidade SFE Piloto.....	61
Figura 3.9. Fluxograma do processo de extração supercrítico (SFE) sem co-solvente escala industrial montado no simulador SuperPro Designer®	66
Figura 4.1. Impacto da variação da pressão e temperatura no tanque <i>flash</i> sobre o custo de manufatura do extrato de macela.....	89
Figura 4.2. Curva de extração para o sistema folhas de pitanga/CO ₂ : SFE a 333,15 K e 30 MPa, tempo de extração de 480 min., $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s; (△) com coluna de adsorção; (□) sem coluna de adsorção.	94
Figura 4.3. Curva de extração para o sistema folhas de pitanga/CO ₂ : SFE a 333,15 K e 30 MPa, tempo de extração de 630 min., $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s.	95
Figura 4.4. Curvas de extração (OECs) e X _o para o sistema de folhas de pitanga/ CO ₂ : SFE realizada a 333,15 K e 30 MPa em diferentes condições operacionais (◇) 480 min, 120g, $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s; (△) 630 min, 120g, $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s; (□) 180 min, 46g, $13,3 \times 10^{-5}$ kg/s.	97
Figura 4.5. Curva de extração para o sistema folhas de pitanga/CO ₂ : SFE realizada a 333,15 K e 30 MPa com tempo de extração de 480 min., $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s.....	98
Figura 4.6. Comparação entre as OECs obtidas no equipamento de laboratório e na unidade piloto que corresponde a um aumento de escala de 17 vezes.	99
Figura 4.7. Rendimento nos separadores obtidos nos ensaios realizados no equipamento piloto a 333,15 K / 30 MPa para as folhas de pitanga.	101
Figura 4.8. Extratos das folhas de pitanga (<i>Eugenia uniflora</i>) recuperados em diferentes separadores no equipamento piloto.	102

Figura 4.9. CCD dos extratos referentes à cinética da folhas de pitanga após aplicação da solução reveladora de flavonóides em UV-365nm. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).	103
Figura 4.10. Diferença na coloração dos extratos diluídos em diferentes tempos da cinética. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).....	104
Figura 4.11. CCD para revelador anisaldeído antes de ser submetida à estufa. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).....	105
Figura 4.12. CCD para revelador anisaldeído após estufa 373 K sob UV-365nm. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).	105
Figura 4.13. CCD para revelador anisaldeído na região do visível após estufa a 373 K. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).....	106
Figura 4.14. Impacto da variação da pressão e temperatura no tanque <i>flash</i> sobre o custo de manufatura do extrato de folhas de pitanga.	108
Figura 7.1. Esquema do aparato experimental utilizado na extração à baixa pressão: 1. Bomba para refluxo de solvente; 2. Coluna de extração; 3. Balão de fundo redondo com 3 saídas.....	126
Figura 7.2. Fluxograma para o processo semi-contínuo de extração por LPSE montado a partir do processo realizado em escala laboratorial.....	126
Figura 7.3. Processo LPSE montado no simulador SuperPro Designer® para escala laboratorial.....	127
Figura 8.1. Espectro de massa pico 3 (49,24 min).....	140
Figura 8.2. Espectro de massa pico 4 (62,79 min).....	141
Figura 8.3. Espectro de massa pico 5 (64,66 min).....	142

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AUTOR: Priscilla Carvalho Veggi

TÍTULO: Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: estudo experimental e simulação dos processos

ORIENTADORA: Dra. M. Angela A. Meireles

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo do custo de manufatura para diferentes técnicas de extração: extração com solventes a baixa pressão (LPSE: *Low Pressure Solvent Extraction*) em taque agitado e percolação, e extração supercrítica (SFE: *Supercritical Fluid Extraction*). As estimativas dos custos para os processos de extração LPSE por agitação e percolação foram realizadas por meio do simulador de processos SuperPro Designer[®]. Foi realizado um estudo experimental para a obtenção, por extração supercrítica, de polifenóis de folhas de pitanga (*Eugenia uniflora*).

Para o estudo do aumento de escala, assumiu-se que os parâmetros em escala laboratorial: rendimento da extração, tempo e a relação entre a massa de alimentação e solvente, são mantidos constantes para o equipamento em escala industrial. Assim, as estimativas foram realizadas tendo como base dados de literatura para a matriz vegetal macela (*Achyrocline satureioides*). Os estudos foram realizados para extratores de 50 L, 100 L e 300 L.

Os custos de manufatura para LPSE em taque agitado e percolação foram: US\$ 877,21/kg; US\$ 698,73/kg; US\$ 573,34/kg e US\$ 814,46/kg; US\$ 567,86/kg; US\$ 384,00/kg, respectivamente em extratores de 50 L, 100 L e 300 L. Notou-se a influência dos parâmetros tempo e rendimento no custo dos extratos. Posteriormente, um estudo do custo do extrato através do processo SFE para mesma matriz vegetal foi realizado. Porém, para SFE o custo do extrato foi estimado através do parâmetro t_{CER} , tempo em que aproximadamente 70 % do leito de extração é esgotado, sendo esta uma boa estimativa para

o menor tempo de ciclo. O custo de manufatura do extrato obtido por SFE foi US\$ 585,49/kg.

Uma avaliação comparativa entre os três processos foi realizada e, dentre os principais custos obtidos: de investimento inicial, matéria-prima e utilidades, notou-se que o custo de investimento não é predominante na formação do custo de manufatura. O custo de matéria-prima para alguns dos tamanhos de extratores representou o fator preponderante.

Posteriormente à esta etapa, foi realizado o estudo da cinética do processo de extração supercrítica para obtenção do extrato de folhas da pitanga (*Eugenia uniflora*) a partir de dados otimizados da literatura; este estudo foi realizado em coluna de extração de 300 mL. Utilizou-se temperatura e pressão de 333,15 K e 60 MPa sob diferentes condições de vazão a fim de estudar o comportamento cinético da extração em relação ao rendimento e à presença de compostos voláteis. Ainda foram realizadas análises para identificação dos compostos por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

O estudo do aumento de escala foi realizado usando-se uma unidade piloto equipada com dois extratores de 5 L contendo 3 separadores (S1, S2 e S3); como referência foi empregado o ensaio cinético realizado para folhas de pitanga na coluna de 300 mL. Seguindo o critério de aumento de escala em que se mantém constante a proporção entre a massa de solvente e a massa de matéria-prima, o aumento de escala foi de 17 vezes. Para os experimentos foram selecionadas as seguintes condições de operação para os três separadores S1, S2 e S3: 10 MPa/333,15 K; 7 MPa/303,15 K e 3 MPa /313,15 K, respectivamente. Quatro pontos selecionados da cinética de extração em coluna de 300 mL foram então reproduzidos. O custo do extrato foi estimado utilizando o simulador SuperPro Designer[®] obtendo-se um custo do manufatura de US\$ 449,89/kg.

MASTER DEGREE THESIS

AUTHOR: Priscilla Carvalho Veggi

TITLE: Obtaining vegetable extracts by different extraction methods: experimental study and process simulation

MAJOR PROFESSOR: Dr. M. Angela A. Meireles

ABSTRACT

In this work a comparative study of the cost of manufacturing (COM) for different extraction techniques is presented: low pressure solvent extraction (LPSE) in agitation and percolation, and supercritical fluid extraction (SFE). The COM estimation was carried using the processes simulator SuperPro Designer[®]; agitation and percolation LPSE processes were developed in the simulator. An experimental study to obtain polyphenols by supercritical fluid extraction from leaves of pitanga (*Eugenia uniflora*) was also performed.

For the scale-up study it was assumed that the parameters for the laboratorial scale SFE unit: yield of extraction, time and ratio between the feed mass and solvent mass are kept constant for the equipment in industrial scale. The estimations were carried using literature information for the vegetable matrix macela (*Achyrocline satureioides*). The studies were done for extraction vessels of 50 L, 100 L and 300 L.

The COM for LPSE agitation and percolation processes were: US\$ 877.21/kg; US\$ 698.73/kg; US\$ 573.34/kg and US\$ 814.46/kg; US\$ 567.86/kg; US\$ 384.00/kg, respectively for extractors of 50 L, 100 L and 300 L. It was observed the influence of time and yield parameters on the COM. Later, a study of SFE process COM for the same vegetable matrix was done. For SFE the COM was estimated using the t_{CER} parameter as cycle time, where approximately 70% of extraction bed is exhausted, being this a good estimation. The COM of extract obtained by SFE was US\$ 585.49/kg.

A comparative evaluation between the three processes was carried out, and among the major costs factors: investment, raw material and utilities, it was observed that

the investment cost is not predominant in the COM of the extracts. The raw material cost certain vessel sizes represented the major cost factor.

After this step, a study of the SFE kinetics for leaves of pitanga (*Eugenia uniflora*) was carried out. The operating conditions were selected from optimized data from literature; this study was done in a 300 mL column vessel. It was utilized temperatures and pressure of 333.15 K and 60 MPa under different flow rates in order to study the kinetic behavior of the overall extraction curve and the presence of volatile compounds. Thin layer chromatography (TLC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analyses were used for identification of the compounds present in the extract.

The scale-up study was carried out using a pilot unit equipped with two extractor of 5L vessel containing 3 separators vessels (S1, S2 and S3); as reference the kinetic assay for pitanga leaves in 300 mL column vessel was used. According to the scale-up criterion that the ratio between solvent mass and raw material mass is kept constant, the scale-up was of 17 times. For the experiment the following operation condition for the three separators S1, S2 and S3 were selected: 10 MPa/333.15 K; 7 MPa/303.15 K and 3 MPa /313.15 K, respectively. Four points selected from kinetic experiment in 300 mL column vessel were reproduced. The extract COM was estimated using simulator SuperPro Designer[®] (US\$ 449,89/kg).

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO, INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. APRESENTAÇÃO

Este projeto de pesquisa representa parte das atividades realizadas no âmbito do Projeto PITE/FAPESP (2005/60485-1) “Extração supercrítica de substâncias ativas de plantas nativas e exóticas: estudos comparativos entre escalas laboratorial e piloto”: subprojeto: Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: estudo experimental e simulação dos processos

1.2. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se constatado elevado aumento no consumo de produtos a base de fontes naturais tanto nos países em desenvolvimento quanto nos desenvolvidos. O Brasil apresenta todas as possibilidades para um desenvolvimento na área de alimentos funcionais e fitoterápicos devido a sua conhecida biodiversidade. Estima-se que aproximadamente 40 % dos medicamentos atualmente disponíveis no mercado foram desenvolvidos direta ou indiretamente a partir de fontes naturais (CALIXTO, 2001).

As plantas possuem uma variedade de compostos químicos em suas folhas, raízes, e flores com propriedades altamente atrativas capazes de prover, além da nutrição básica, benefícios à saúde, como a preservação e/ou o tratamento de doenças. Por este motivo e pelo crescente interesse da população no consumo de alimentos, cosméticos e produtos medicinais, derivados de fontes naturais, tem se intensificado o número de pesquisas no sentido não só de obter produtos derivados, que possam ter suas propriedades potencializadas, mas também de buscar alternativas para ampliar sua produção.

Em muitos processos industriais, a fase inicial da preparação de um produto exige a aplicação de uma técnica de extração sólido-líquido para isolar o material extraível contido nos mais variados tipos de matrizes vegetais. No entanto, avaliações de métodos extrativos que levam em consideração a eficiência e seletividade são fatores importantes para a extração de produtos naturais, pois a composição química das matrizes vegetais é bastante complexa ocorrendo a extração de vários tipos de compostos. Por isso, deve-se avaliar a eficiência de métodos extrativos (SIMÕES et al., 2003).

O desenvolvimento de novas técnicas de separação nas indústrias químicas e de alimentos tem recebido um grande impulso nos últimos anos devido primeiramente às imposições ambientais, regulamentos da saúde pública e a necessidade de minimização de custos energéticos (COELHO et al., 1996), e também às implicações políticas, econômicas de legislação cada vez mais rígidas ao tratar a presença de resíduos potencialmente tóxicos em produtos alimentícios.

O uso de solventes orgânicos para obtenção de extratos de plantas, além de deixar resíduos freqüentemente proibidos em alimentos, apresenta o problema de transformação oxidativa que o extrato sofre quando o solvente é eliminado (SEBASTIÁN et al., 1998).

O interesse no processo de extração com fluido supercrítico (SFE: *Supercritical Fluid Extraction*) reside na recuperação de compostos funcionais com elevada pureza. Nos últimos anos, tem-se caracterizado como uma tecnologia emergente, devido às diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de extração, tais como o fato de ser uma tecnologia limpa e seletiva, levando à obtenção de extratos com composição química diferenciada (POURMORTAZAVI e HAJIMIRSADEGHI, 2007).

No entanto, o alto custo de investimento na instalação da unidade de extração supercrítica é o maior obstáculo ao uso da tecnologia na indústria (PERRUT, 2000). A simulação de processos diminui o tempo necessário para o desenvolvimento de processos e a otimização de custos de experimentação, permitindo uma comparação entre alternativas de processos em uma base consistente onde um grande número de informações processadas podem ser sintetizadas e analisadas interativamente em pouco tempo (ROULF et al., 2001).

Desta forma a otimização do processo é uma alternativa para a redução dos custos envolvidos na extração supercrítica, através do dimensionamento de equipamentos e definição de condições operacionais, além da possibilidade de operação contínua do solvente supercrítico.

Portanto a análise técnica e econômica do aumento de escala é de utilidade para que esta tecnologia possa ser considerada uma alternativa de processo entre as outras opções para a extração de produtos naturais. Com as informações das condições

operacionais da extração selecionadas, é possível realizar uma análise preliminar do custo de manufatura dos extratos obtidos por SFE (ROSA e MEIRELES, 2005).

1.3. OBJETIVO GERAL

Utilizando somente dados da literatura, simular os processos de extração da macela (*Achyrocline satureioides*) com solvente a baixa pressão (LPSE) por percolação e tanque agitado e por extração com fluido supercrítico utilizando o simulador SuperPro Designer[®]. Em seguida, realizar um estudo do processo de extração supercrítica das folhas secas de pitanga (*Eugenia uniflora*), o estudo do aumento de escala, otimização do processo e viabilidade econômica do processo de extração supercrítica através do simulador.

1.3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.3.1.1. PARTE TEÓRICA

- Estudar o simulador a fim de desenvolver o processo para o método de extração com solvente a baixa pressão por percolação e tanque agitado em escala industrial;
- Com dados da literatura, simular o processo de extração com solvente a baixa pressão e extração supercrítica para a macela (*Achyrocline satureioides*);
- Avaliar a viabilidade econômica dos processos pelo simulador SuperPro Designer[®];
- Comparação dos métodos LPSE por percolação e tanque agitado com SFE.

1.3.1.2. PARTE EXPERIMENTAL

- Selecionar as condições de extração (temperatura e pressão), usando dados de literatura;
- Estudar a cinética de extração;

- Determinar a composição química dos extratos por CCD (Cromatografia em camada delgada) e CG-EM (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa);
- Estudar o aumento de escala, utilizando uma unidade equipada com dois extratores de 5 L (SFE 2×5L);
- Estimar o custo de manufatura (COM) pelo simulador SuperPro Designer[®] dos extratos para escala industrial.

Os fluxogramas das Figuras 1.1 e 1.2 mostram as etapas de simulação e experimental realizadas, respectivamente.

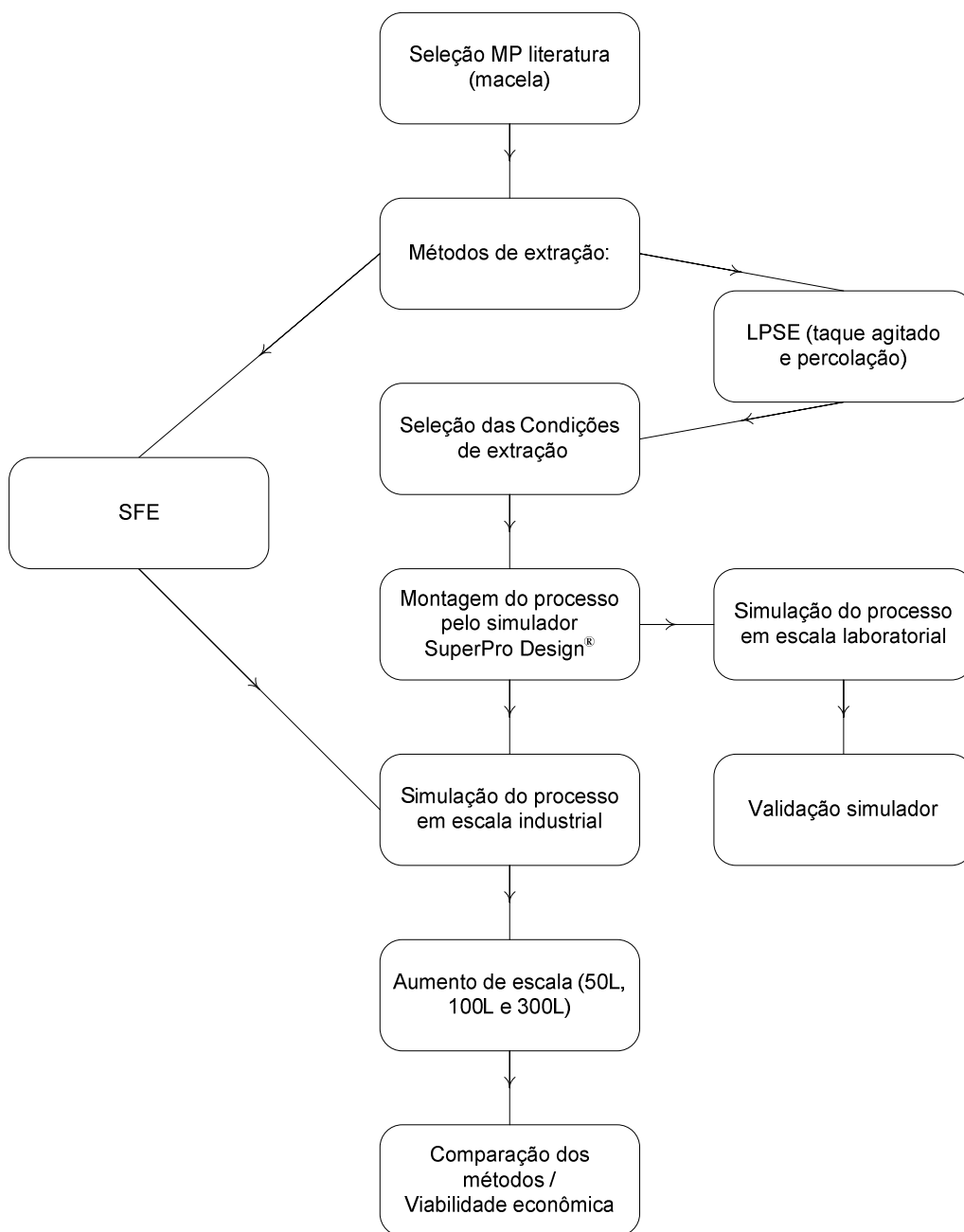


Figura 1.1. Fluxograma esquemático da etapa de simulação.

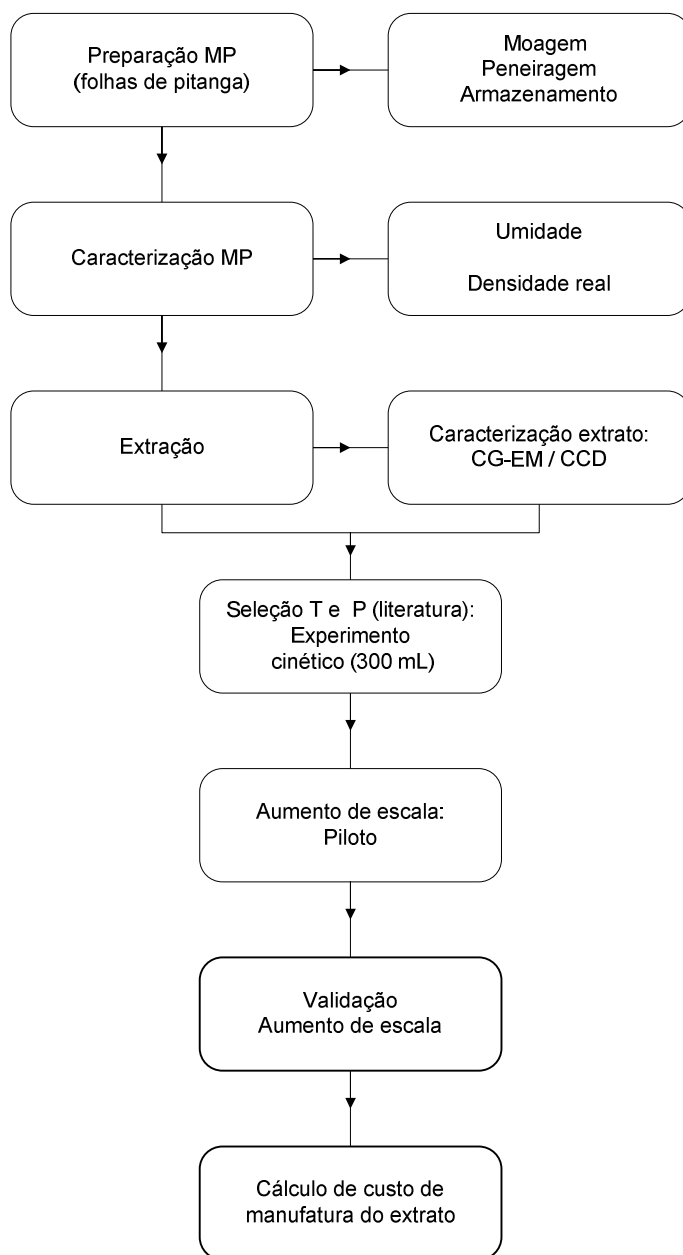


Figura 1.2. Fluxograma esquemático da etapa experimental.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EXTRATOS VEGETAIS

Inúmeros fatores afetam a qualidade da vida moderna, de forma que a população está se conscientizando da importância de alimentos ou suplementos alimentares que contenham substâncias que auxiliem na promoção da saúde, trazendo com isso uma melhora no estado nutricional (MORAES e COLLA, 2006).

O Brasil é um dos grandes centros no mundo quando a biodiversidade é considerada, detém 28% do que restam de florestas tropicais do planeta e o maior número (22%) de espécies de plantas superiores. Destas, estima-se que 40% devem conter propriedades terapêuticas (ELISABETSKY e COSTA-CAMPOS, 1996), apesar de que aproximadamente apenas 20% das plantas tenham sido farmacologicamente estudadas (NEWMAN et al., 2003).

Esta biodiversidade elevada estimulou a pesquisa em diversas áreas, incluindo a química, a biologia e a engenharia. Por causa das propriedades funcionais de certas frutas e da maioria de condimentos aromáticos e de plantas medicinais, as indústrias alimentícia e farmacêutica aumentaram seus investimentos para desenvolver produtos novos usando extratos destas matrizes (PEREIRA e MEIRELES, 2006).

Investigações das atividades químicas e biológicas das plantas durante os dois séculos passados, renderam compostos para o desenvolvimento da moderna química orgânica sintética e a emergência da química medicinal como uma rota principal para a descoberta de mais agentes terapêuticos efetivos (ROJA e RAO, 2000).

O mercado mundial de fitoterápicos movimenta cerca de US\$ 22 bilhões por ano. Em 2000 o setor faturou US\$ 6,6 bilhões nos EUA e US\$ 8,5 bilhões na Europa. No Brasil, estima-se que o comércio de fitoterápicos seja da ordem de 5% do mercado total de medicamentos, avaliado em mais de US\$ 400 milhões (PINTO et al., 2006). De 1999 para 2000, as vendas de fitoterápicos aumentaram 15%, contra 4% dos medicamentos sintéticos e já atingem US\$ 260 milhões/ano.

As plantas medicinais são relevantes tanto em nações do mundo desenvolvidas quanto nações em desenvolvimento como fonte de drogas ou extratos para várias

finalidades quimioterapêuticas. Igualmente, o uso de compostos naturais derivado das plantas, usados em preparações caseiras, aparece como fonte alternativa de medicamentos no mundo inteiro (BARATA, 2001). Estas têm formado a base dos sofisticados sistemas tradicionais da medicina existentes por milhares de anos e continuam a fornecer novos remédios. Devido à variedade de compostos químicos em suas folhas, raízes, e flores; e ao interesse da população em alimentos, cosméticos e produtos medicinais, novos processos vem sendo estudados a fim de se obter extratos de plantas.

Depois da descoberta de alguns medicamentos, que geram bilhões de dólares, é possível entender a corrida entre algumas indústrias transnacionais pela busca de novas substâncias bioativas. Esta busca foi intensificada nos anos 90, especialmente nas florestas tropicais onde se concentra grande parte da biodiversidade e especialmente no Brasil, onde a maioria das espécies continua sem qualquer estudo químico ou biológico (PINTO et al., 2002).

Segundo Meireles (2003), os extratos naturais são competitivos em relação aos sintéticos porque eles são elaborados utilizando fontes naturais, além de possuírem qualidades sensoriais mais próximas às suas matrizes vegetais de origem.

Tem sido apresentada uma crescente demanda por produtos naturais não somente na conservação de alimentos e indústrias de cosméticos, mas também para a aplicação no tratamento de doenças degenerativas como o câncer. Muitos são os corantes, antioxidantes e óleos essenciais hoje consumidos nesse nicho de mercado (OLIVEIRA, 2005). Atualmente, cerca de 25 a 30% de todos os princípios ativos utilizados na terapêutica são extraídos de produtos naturais, na maioria das vezes oriunda de plantas superiores.

Entre os produtos naturais, os óleos essenciais estão aparecendo com grande importância, porque foram usados por décadas para aumentar a vida útil do alimento, por causa de suas propriedades antioxidantes e antimicrobiais. Os óleos essenciais são um grupo de óleos voláteis responsáveis pelos odores característicos ou fragrâncias das plantas. Contêm uma mistura complexa de compostos e grupos químicos diferentes, incluindo os terpenóides, os aldeídos, as cetonas e os fenóis (PEZO et al., 2006).

Segundo Vizzoto (2006), na busca de novos agentes com ação antineoplásica, centenas de milhares de substâncias já foram submetidas à triagem em laboratórios na América do Norte, Europa e Japão. Apenas algumas dezenas delas se mostraram realmente úteis e acabaram por gerar novos medicamentos utilizados no tratamento de pacientes com câncer. Neste particular, destacam-se vários agentes derivados de produtos naturais, os quais tiveram grande impacto na qualidade, duração de sobrevida e curabilidade do câncer.

2.2. EXTRAÇÃO

A extração é uma operação físico-química de transferência de massa, onde os sólidos solúveis e voláteis podem ser extraídos por manter-se contato entre o solvente e os sólidos (CLARKE, 1985). Existem três técnicas principais de extração, envolvendo o uso de solvente, vapor e fluidos supercríticos.

Extração das plantas é comum na indústria de perfume, no setor farmacêutico, e no campo do alimento e da nutrição humana. É desta maneira que alguns extratos vegetais, como óleos comestíveis ou industriais, oleoresina, pigmentos e fármacos naturais são obtidos (POIROT et al., 2006).

O rendimento da extração dos compostos da planta é influenciado pelas condições em que o processo de extração é realizado (WONGKITTIPONG et al., 2004). A escolha do solvente, a temperatura de extração e a ação mecânica (agitação e pressão) são importantes. Além disso, a matriz vegetal apresenta uma microestrutura complexa formada por células, espaços intracelulares, capilares e poros. A extração é influenciada pela estrutura molecular do soluto, o tamanho, localização e a ligação com outros componentes. As características químicas do solvente e a estrutura e composição diversas do produto natural asseguram que cada sistema material-solvente mostra comportamento pelicular, o qual não pode ser previsto facilmente (PINELO et al., 2004).

2.2.1. EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Em muitos processos industriais, a fase inicial da preparação de um produto exige a aplicação de uma técnica da extração do sólido-líquido para isolar o material extraível contido nos mais variados tipos de matrizes vegetais. O exemplo mais importante

é o setor de plantas medicinais, dos quais são extraídos princípios ativos com as propriedades farmacológicas para o tratamento de diversas patologias humanas, aplicáveis também em indústria de cosméticos e de perfume (NAVIGLIO, 2007).

A extração sólido-líquido representa uma parte importante de muitos processos industriais. A transferência dos solutos dos sólidos biológicos para um líquido adjacente é uma unidade de operação tradicional na agroindústria, em indústrias farmacêuticas ou para-farmacêuticas (SCHWARTZBERG & CHAO, 1982 apud POIROT et al., 2007).

Uma das dificuldades da indústria se encontra na variação da planta de um lote para outro, a sua não homogeneidade em relação ao armazenamento e tempo de colheita (PRAT et al., 2006), além da complexidade quanto as formas diferentes, densidades, tamanhos, assim como o comportamento hidrodinâmico das matérias vegetais complexas (AGUILERA, 2003).

O princípio para extração sólido-líquido ou extração com solvente ocorre quando os compostos solúveis de uma matéria sólida são extraídos por um solvente líquido (AGUILERA, 2003).

No início do processo o solvente entra nos capilares da matéria-prima e dissolve o extrato produzindo uma solução de alta concentração. Por causa da difusão uma mudança da concentração entre a solução no material da extração e a solução que cerca as partículas contínuas ocorre. Ao final do processo da extração uma determinada quantidade da solução (que consiste de uma mistura de solvente e soluto extraído) é retida ainda nas partículas contínuas. Esta é a razão pela qual, praticamente nenhuma extração completa é possível (GAMSE, 2002).

Alguns fatores são necessários para a obtenção de um processo de extração econômico, pois influenciam no rendimento e devem ser avaliados antes da inicialização do mesmo (GAMSE, 2002):

- A matéria-prima deve ser preparada de forma que o extrato possa ser dissolvido pelo solvente em pouco tempo, pois dependendo da matriz, o extrato pode estar na superfície ou no interior da mesma. Um dos pré- tratamentos a ser considerado é a moagem da matéria-prima provocando um aumento da área de contato entre o solvente e a matriz sólida;

- Apenas os compostos de interesse devem ser dissolvidos e extraído. Isso é conseguido por meio da seletividade do solvente e temperatura de extração. A escolha do solvente deve se basear além da seletividade, na tensão interfacial, viscosidade, estabilidade, reatividade, toxicidade e custos. Altas temperaturas são atrativas, mas promovem um aumento da solubilidade do soluto no solvente, aumentando a taxa de difusão e promovendo um aumento na taxa de transferência de massa, podendo ocorrer degradação de compostos termo sensíveis;
- A difusividade efetiva depende da composição e da posição do soluto no material sólido, devido à complexidade da estrutura da célula a qual apresenta capilares;
- A umidade do material sólido, pois a água pode competir com o solvente pela dissolução do soluto afetando a taxa de transferência de massa. Geralmente na o material é seco em condições que não causem degradação dos compostos.

A escolha do solvente é um fator importante no processo de extração sólido-líquido. Raramente é possível selecionar o solvente ideal, mas algumas características devem ser atentamente analisadas para que o processo seja viável (MOGENSEN, 1982):

- Seletividade: habilidade do solvente para extrair o soluto do material em estudo;
- Viscosidade: alta viscosidade do solvente reduz a taxa de transferência de massa, influenciando o grau e a taxa da extração;
- Densidade: as densidades das duas fases devem ser diferentes para facilitar a separação delas;
- Volatilidade: solventes mais voláteis são mais fáceis de recuperar, diminuindo o custo do processo;
- Ponto de ebulição: fator limitante para a temperatura do processo de extração. Deve-se trabalhar em temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição, para evitar perdas de solvente;
- Inflamabilidade: importante no que diz respeito a segurança;

- Toxidez: aspecto extremamente importante e pode ser considerado sob três níveis: risco para o operador, risco quando liberado ao meio ambiente e risco para consumidor;
- Custo: este deve ser analisado para se estimar o custo de operação, mas deve ser feito baseando-se na efetividade do solvente.

Um processo total da extração do sólido-líquido inclui a preparação do material, separação e recuperação do solvente do extrato e a separação e recuperação do solvente do resíduo da extração. Muitas toneladas de plantas são necessárias para extrair alguns gramas de metabólitos secundários, que em pequenas quantidades não forneceriam nenhum papel fisiológico vital. A fim de explorar os recursos oferecidos pela planta, novas técnicas de extração são desenvolvidas para obter tais metabólitos secundários com finalidades comerciais (POIROT et al., 2006).

2.2.1.1. EXTRAÇÃO POR PERCOLAÇÃO

A demanda produtiva pela indústria que impõe a produção de grande quantidade de extratos em curtos períodos de tempo encontrou uma aplicação na extração por percolação; neste caso é possível tratar grandes quantidades de material continuamente com grandes volumes de solvente e obter substâncias extraíveis em pouco tempo (NAVIGLIO et al., 2007).

Na extração por percolação o solvente passa através da camada porosa do material em leito fixo e extrai as substâncias solúveis (Figura 2.1). O requisito básico para este processo é que o leito possua boas propriedades de percolação para que o solvente possa passar facilmente no material contínuo. Como, em geral uma passagem apenas pela matriz não é suficiente para obter um bom rendimento, é necessário reciclar o solvente por mais vezes para enriquecer ao máximo a solução extrato nos compostos extraíveis (NAVIGLIO et al., 2007). A vantagem deste método é que o tratamento mecânico do material sólido é baixo pela ausência de mobilidade e durante a passagem do solvente ocorre uma filtragem que retém o material fino resultando em um índice mínimo de partículas finas na solução do extrato. Este efeito é visível no caso da extração de sólidos

solúveis do café torrado e moído. Um maior rendimento na extração é favorecido pela diminuição do tamanho das partículas, isto é, para uma determinada razão de sólido/solvente o tempo de extração requerido para um rendimento desejado diminui.

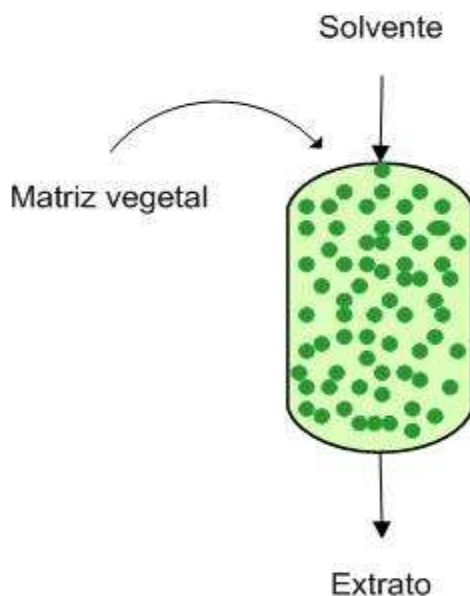


Figura 2.1. Esquema extrator por percolação.

É igualmente conhecido que o escoamento não uniforme do solvente através do leito diminui a eficiência da extração, assim um escoamento desigual e preferencial do solvente causa uma menor ou nenhuma extração em algumas áreas do leito, aumentando o tempo de extração e a quantidade de solvente por material extraído (THIJSSSEN, 1975).

2.2.1.2. EXTRAÇÃO EM TANQUE AGITADO

Nesta extração, os sólidos encontram-se suspensos no solvente, este método é usado para matéria-prima moída e muito fina (Figura 2.2). A desvantagem deste método é que não há nenhum processo de filtração da solução do extrato e conseqüentemente se faz necessário uma etapa de separação como filtração ou centrifugação antes da destilação.

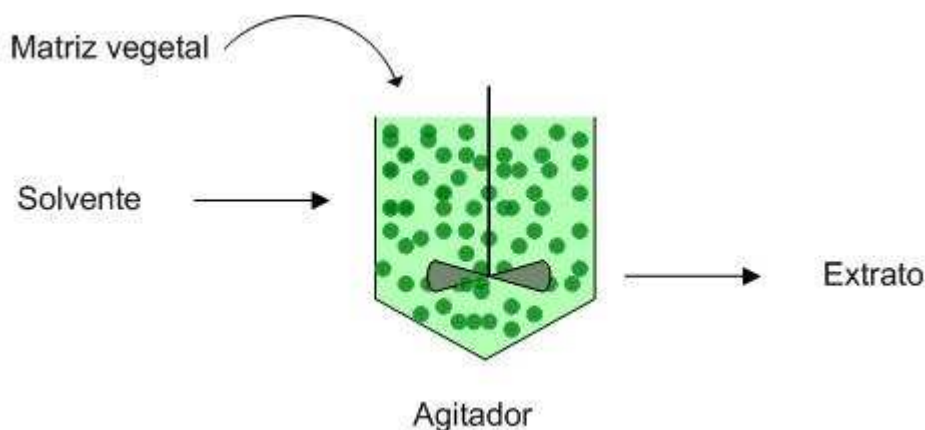


Figura 2.2. Extrator de tanque agitado.

Para ambos os métodos de extração, se for necessário preparar uma solução mais concentrada do composto alvo, uma operação em contracorrente é utilizada, ou alternativamente um método de vários estágios em contracorrente pode ser empregado usando-se uma série de tanques. Deste modo uma extração completa dos componentes solúveis das partículas com mínimo de solvente é possível e com menor tempo de extração. A redução na quantidade de solvente resulta na diminuição dos custos relacionados à sua separação do soluto. Adicionalmente, e mais importante ainda, uma redução no tempo da extração reduz reações de degradação que podem comprometer o sabor e o aroma.

Estudos das condições operacionais de extração com solventes para obtenção de compostos bioativos vêm sendo realizados em diferentes tipos de matrizes vegetais. Durling et al. (2007) estudaram as melhores condições de obtenção de compostos fenólicos e do óleo essencial de sálvia (*Salvia officinalis*) utilizando água e etanol, variando o tamanho das partículas, temperatura, tempo de contato, relação sólido-solvente e proporção água-etanol. Os melhores resultados foram obtidos com a mistura de 31% de água e 69% de etanol, razão sólido-solvente de 6:1(v:m) em 3 horas.

Xu et al. (2008) estudaram a extração de isoflavonas da haste de *Pueraria lobata* (Willd.) em tanque agitado e encamisado usando n-butanol/água como sistema bifásico de solventes. Foi investigada a influência da composição do solvente e

temperatura sobre a cinética de extração. Encontrou-se que 1:1 (v/v) n-butanol/água resulta em um rendimento máximo de isoflavonas totais, e que quanto maior a temperatura, maior o rendimento de isoflavonas totais e a taxa de extração.

Partes aéreas de *Fumaria officinalis* foram estudadas por Rakotondramasy-Rabesiaka et al (2007), em tanque agitado a fim de se obter extrato contendo o alcalóide protopine. O estudo relaciona a influência da temperatura e natureza do solvente sobre a cinética e a taxa de extração. Portanto, foram testadas várias temperaturas em dois solventes, água e etanol 44% (m/m) em água. Os resultados mostraram que a adição de etanol em água permitiu aumentar o rendimento do alcalóide protopine, quando se trabalha em baixas temperaturas.

Hu et al. (2000) estudaram a extração com solvente da folha de bambu, que contém ácido clorogênico, ácido caféico e luteolina-7-glicosídeo, uma mistura de compostos com atividades antioxidantes. A folha de bambu em pó usando uma relação do sólido-líquido de 1:15 (m:v) foi mantida sob refluxo durante 1,5 h, usando uma mistura água-etanol (30%), na temperatura de ebulição da mistura, seguida pela filtragem e pela vaporização do solvente; o rendimento alcançou 6%.

Esta é uma técnica muito comum na extração de compostos naturais, mas geralmente solventes orgânicos e água igualmente promovem a co-extração de compostos indesejados. Conseqüentemente, algumas variações destes solventes, tais como a mistura dos solventes tendo por resultado misturas acidificadas ou alcalinas, ou outras soluções que podem ser usadas no pré-tratamento da matéria- prima ou durante o processo da extração, foram usadas para melhorar sua seletividade e solubilidade do composto alvo.

2.2.1.3. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO (SFE)

A qualidade (composição, sabor, cor, etc.), ou seja, atributos desejados pelo consumidor é uma característica que será exigida cada vez mais pelo mercado consumidor em um futuro próximo. Este fato associado à busca de produtos saudáveis fez da produção de extratos vegetais pela extração supercrítica uma opção muito importante para o setor industrial (TAKEUCHI e MEIRELES, 2007).

As razões do crescente aumento de pesquisas nacionais envolvendo a extração de óleos essenciais com fluido supercrítico são várias, destacando-se a obtenção de novos produtos a partir da flora abundante e diversificada, a crescente demanda por produtos alimentícios e farmacêuticos de alta qualidade, o excesso de produção de dióxido de carbono e a expectativa de implantação de processos em escala industrial, a curto e médio prazos (MATILHA et al., 2001).

Desta forma, o uso de solventes em alta pressão, ou fluido supercrítico, recebeu muita atenção nos últimos anos, por apresentar uma alternativa a processos convencionais, tais como a extração com solvente orgânico e destilação por arraste a vapor, a fim de se otimizar a extração, obter maior rendimento, qualidade e minimizar custos de estocagem e transporte de material (POURMORTAZAVI e HAJIMIRSADEGHI, 2007).

Segundo Pyo e Oo (2007), a técnica de extração supercrítica vem sendo focada por ser seletiva na separação de compostos desejados sem deixar resíduos tóxicos nos extratos e sem risco de degradação térmica de produtos processados. Igualmente oferece algumas vantagens sobre os métodos clássicos de extração com solvente como: pressão e temperatura facilmente ajustável, elevada taxa de transferência de massa, fracionamento em linha e fácil eliminação do solvente. O uso de solventes orgânicos para a obtenção de extratos de plantas além de apresentar dificuldades associada à sua restrição no uso em indústria alimentícia, possui a desvantagem de ocorrer transformação oxidativa no extrato durante a remoção do solvente (SEBASTIÁN et al., 1998).

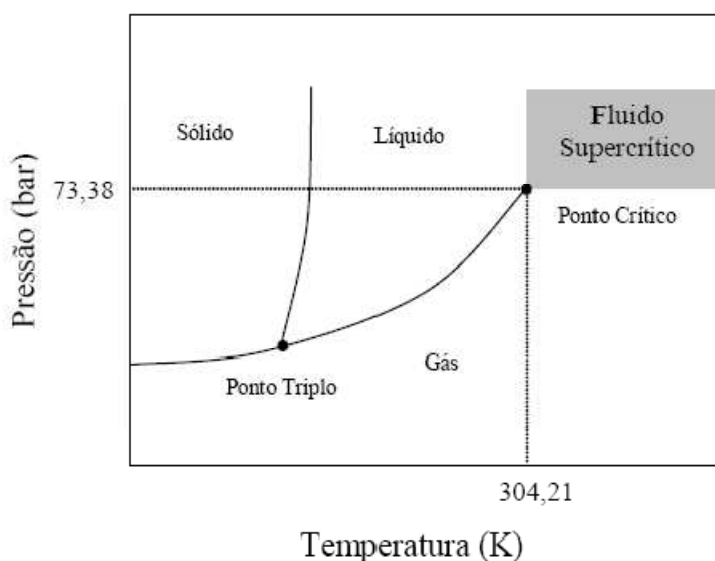
Os fluidos supercríticos são os únicos solventes em que seu poder de solvatação pode ser controlado por pequenas alterações na pressão e/ou temperatura. Sua densidade é muito maior do que aquela dos gases típicos e ligeiramente menor do que aquelas dos líquidos orgânicos. Por outro lado, a viscosidade do fluido supercrítico assemelha-se à dos gases típicos, e é muito menor do que a dos líquidos. Esta característica assegura a capacidade elevada da fase fluida para a transferência de massa, fazendo com que os fluidos supercríticos sejam escolhidos como solvente da extração (SUNARSO e ISMADJI, 2009).

Faixas de valores de densidade, difusividade e viscosidade de compostos em diferentes estados de agregação estão dispostos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Comparação das propriedades físicas dos gases, líquidos orgânicos e fluidos supercríticos (SUNARSO e ISMADJI, 2009).

Fase	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (μ) $\times 10^4$	Difusividade (cm ² /s) $\times 10^4$
Gases	$\sim 10^{-3}$	0,4-3,4	100-10.000
Líquidos orgânicos	0,6-1,1	32-251	0,05-0,2
Fluido Supercrítico	0,2-0,9	2,1-10,8	0,11-3,45

O solvente fluido empregado na extração por SFE utiliza temperatura e pressões próximas ou acima do ponto crítico, este ponto caracteriza-se pela temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e volume crítico (V_c) como mostra a Figura 2.3. Abaixo do ponto crítico a substância pode existir como um líquido ou um vapor, a região acima deste ponto caracteriza-se pela região supercrítica, podendo as propriedades termodinâmicas nesta região ser intensas causando diferentes efeitos em solutos e reagentes (SANDLER, 1989). Próximas do ponto crítico, as propriedades físico-químicas mudam drasticamente e as fases vapor e líquida tornam-se indistinguíveis (KRONHOLM et al., 2003).

**Figura 2.3.** Diagrama de fase do dióxido de carbono (BRUNNER, 1994).

No que diz respeito a técnicas que envolvem o uso de fluidos supercríticos, o dióxido de carbono é quase impreterivelmente, a substância escolhida. A sua pressão e temperatura críticas, respectivamente, 73,8 bar e 31,2 °C são facilmente atingíveis (LEAL et al., 2003). Adicionalmente, o dióxido de carbono tem ainda as vantagens da sua natureza inerte, não tóxica e não inflamável (HERRERO et al., 2006; SARMENTO et al., 2004; GRIGONIS et al., 2005), e do seu baixo custo (YANG e ZHONG, 2005). Geralmente é adotado no processamento de produtos naturais com aplicação na indústria alimentícia, de fármacos, cosmética e nutracêutica. Este ainda permite o processamento de materiais em baixas temperaturas, o que é especialmente adequado quando compostos termolábeis estão presentes, evitando-se desta forma a degradação destes compostos, não comprometendo a qualidade do produto final nem gerando rejeitos industriais indesejáveis, além da possibilidade de fácil remoção do solvente após o processo de extração apenas pelo aquecimento e redução das condições normais (BRUNNER, 2005; DELLA PORTA et al., 1998).

Além disso, devido ao dióxido de carbono permitir que a condição supercrítica seja alcançada em pressões relativamente baixas e na temperatura próxima a ambiente, igualmente aos outros solventes devido a elevada volatilidade, o extrato torna-se fácil de ser recuperado nos separadores (DIAZ-REINOSO et al., 2006).

A extração supercrítica de plantas é um processo no qual um soluto ou mistura de solutos é extraído de um leito fixo de material vegetal moído com um solvente em estado supercrítico e consiste em duas etapas: extração e separação do extrato do solvente. O solvente pressurizado flui continuamente através do leito de partículas. A matriz sólida o absorve e sua estrutura celular dilata-se, sendo que a resistência ao transporte de massa diminui. Na etapa de difusão, os componentes solubilizados são transportados para a superfície do sólido. Paralelamente, os compostos solúveis são dissolvidos pelo solvente. Estes componentes, agora todos dissolvidos, fazem parte da fase fluida e escoam para a saída do extrator. Após o extrator ocorre a etapa de separação (*flash*) em que a pressão do sistema é reduzida, o poder de solubilização do solvente extrato diminui drasticamente e o soluto precipita (BRUNNER, 1994; SOVOVÁ, 2005; ALKIO, 2008).

A eficácia do processo de extração supercrítica também depende da característica da matriz sólida, tal como tamanho da partícula, forma, área da superfície e porosidade. As interações entre o soluto e os sítios ativos da matriz podem precisar de condições específicas para extração (POURMORTAZAVI e HAJIMIRSADEGHI, 2007).

O comportamento cinético da SFE é caracterizado por uma curva global de extração (OEC: *Overall Extraction Curve*), que consiste na função entre a massa de extrato acumulada em função do tempo de extração ou a quantidade de solvente utilizada (SOVOVÁ, 2005). Estas curvas são tipicamente divididas em três períodos (BRUNNER, 1994) e podem ser observadas na Figura 2.4:

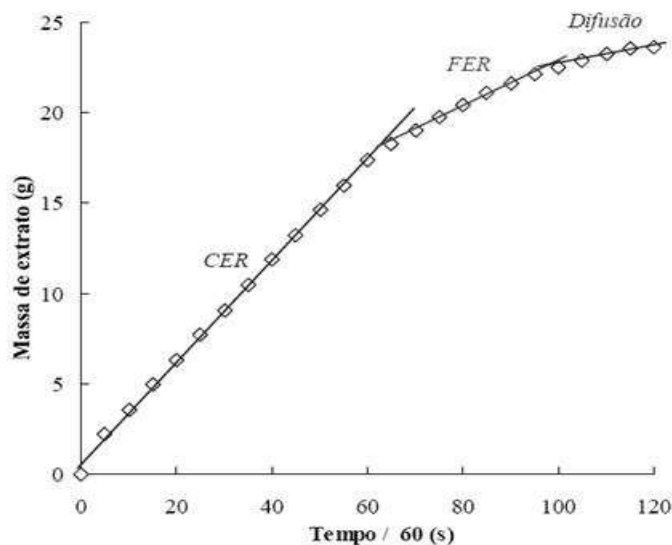


Figura 2.4. Curva global de extração de cravo-da-índia mostrando os três períodos de taxa de extração (adaptado de RODRIGUES et al., 2002).

(1) Etapa da taxa constante de extração (CER: *Constant Extraction Rate*): consiste na retirada do extrato que se encontra na superfície da partícula com uma taxa aproximadamente constante, prevalecendo a transferência de massa por convecção (escoamento do solvente);

(2) Etapa de taxa decrescente de extração (FER: *Falling Rate Period*): parte do soluto está se esgotando, devido a não revestimento de grande parte do soluto na superfície

da partícula ou a não uniformidade do rompimento das células da matriz vegetal; a taxa de transferência de massa decresce rapidamente devido a diminuição da área efetiva de transferência de massa e passa a ser significativo o processo de transferência de massa por difusão.

(3) Etapa difusiva (DC: *Diffusion-Controlled*): etapa em que ocorre a retirada do soluto que está na parte interna da partícula, sendo uma etapa lenta de extração e controlada pela difusão.

Os parâmetros cinéticos podem ser calculados por meio de um ajuste linear aos dados experimentais da OEC, seguindo a metodologia de Rodrigues et al. (2002). A determinação do período CER (t_{CER}), é de fundamental importância na estimativa de custos de manufatura do processo. Segundo Rosa e Meireles (2005), estudos mostram que independente da matriz avaliada, aproximadamente 70 a 90% de todo o material passível de extração é obtido no período de taxa constante de extração. Desta forma, prosseguir com o processo após o t_{CER} resulta num aumento do custo de manufatura.

2.3. AUMENTO DE ESCALA

Em se tratando do contexto industrial, há a necessidade de desenvolvimento de métodos rápidos e de confiança para implementação das condições operacionais de extração. O ponto chave é obter informações preliminares por meio de testes laboratoriais a fim de assegurar a praticabilidade do processo e obter informação para validar o impacto econômico do processo em escala industrial. Além dos dados experimentais, algumas outras informações geradas durante o desenvolvimento do processo, tais como cinética das reações químicas, modelagem de reatores e outros, ajudam a obter predições mais exatas do comportamento da configuração proposta para o modelo comercial (MUÑOZ et al., 2007).

Ainda assim, Berna et al. (2000) citam a importância da pesquisa em escala de laboratório a fim de facilitar o projeto de pesquisa de uma planta industrial, que envolva determinação das condições ótimas de funcionamento que tomam em consideração a qualidade do produto, o rendimento e a economia do processo.

Tratando-se da extração com solvente a baixa pressão, um grande número de parâmetros ajustáveis em soluções numéricas incorporando tanto efeitos de equilíbrio e cinéticos como também a falta de dados para um vegetal de estrutura complexa na maioria dos casos limita a aplicabilidade da modelagem clássica para finalidades de projeto de processos. Simeonov et al. (2004) apresentaram e discutiram em relação à teoria dados experimentais para a cinética da extração em um extrator sólido-líquido de laboratório de quatro sistemas, aplicando cálculos para estimar os tempos de extração em um aparato contínuo com o rendimento atribuído a extração, provando que o método pode ser usado para transferir algumas características do procedimento laboratorial ao industrial, isto é, para prever a cinética e calcular as características básicas do modelo do extrator.

Quando se trata do aumento de escala para o processo de extração com fluido supercrítico, Martinez (2005) afirma que o grande desafio reside na escolha dos critérios, isto é, quais parâmetros e condições devem ser mantidos constantes, quais devem variar, e como devem variar para reproduzir em grande escala curvas de extração. Diante disso, o processo de extração SFE de visar a otimização das variáveis tempo de extração e rendimento do processo, as quais afetam diretamente na viabilidade econômica do processo (AL-JABARI, 2002). Portanto, é importante que se encontre as melhores condições operacionais que maximizem a taxa de extração e a quantidade de extrato obtido de uma matriz vegetal.

Existe informação limitada na literatura de dados quanto ao aumento de escala tanto em nível de laboratório e quanto de planta piloto para grandes sistemas industriais de extração SFE, como um exemplo, o aumento de escala (10 x) de um processo para extração do óleo de primula com SFE em planta piloto (0,2 m³) para escala de produção industrial (2 m³) (EGGERS e SILVERS, 1989). Este procedimento de aumento de escala aplica-se a um período inicial de remoção de óleo livre (CER), e requer: (1) o uso de uma velocidade intersticial mais elevada do solvente na unidade industrial do que na planta piloto (para ter um tempo de residência igual de SFE em ambos); e (2) uma determinação experimental da relação entre o índice de óleo carregado com solvente e a altura do leito fixo (DEL VALLE et al., 2004).

Há mais de vinte anos vem se estudando o processamento em escala industrial a partir de substratos sólidos através de fluidos supercríticos. Como exemplo, temos o processo de descafeinação de grãos do café com aplicação em larga escala na indústria de alimentos. Segundo Brunner (2005) o conceito de larga escala referia-se a extratores com volumes maiores de 20.000 litros para a descafeinação, atualmente a maioria dos extratores é projetada para capacidade menor que 1.000 litros.

Del Valle et al. (2004) sugerem cuidado na aplicação de procedimento simples de aumento de escala, por causa da complexa relação entre a taxa de extração e as condições da extração, que não depende somente do coeficiente de transferência de massa externo. Particularmente, demonstraram que ocorrem diferenças no fenômeno de transferência de massa ao mudar da escala analítica para piloto e que pode ser relacionada à heterogeneidade do escoamento no extrator, na dispersão do extrator extra, e/ou no arraste de gotas do extrato no reciclo de CO₂ em maior escala.

2.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação de processos permite a redução do tempo necessário para o desenvolvimento de processos. Ela permite uma comparação entre alternativas de processos em uma base consistente onde um grande número de informações processadas podem ser sintetizadas e analisadas interativamente em pouco tempo (ROULF et al., 2001).

É uma ferramenta muito utilizada por diversas áreas da engenharia, dando oportunidade de se trabalhar de forma otimizada; diante disso, muitas empresas desenvolvem seus próprios programas computacionais atendendo a demanda de seus processos.

Os simuladores de processos são usados principalmente para avaliar cenários e para otimizar processos integrados. Este pode ser aplicado em diversos estágios durante o processo da comercialização, sendo também utilizados na seleção do projeto baseadas na análise econômica ou em outra exigência crítica do processo. O simulador permite o ajuste do processo e das condições operacionais permitindo que uma indústria reduza os custos e o tempo na utilização de laboratório e planta piloto (JULLY et al., 2004).

Um bom simulador de processo pode facilitar transferência da tecnologia de processamento assim como facilitar o projeto de novos processos. Pode ser usado para estimar todos os custos exigidos no processo.

O simulador de processos SuperPro Designer[®] (Intelligen, 2001) é um moderno *software* de processos industriais, constituído de módulos que representam, na quase totalidade, os processos das indústrias químicas e de alimentos, incluindo separadores, trocadores de calor e bioreatores. O *software* oferece uma vasta seleção de métodos para cálculos facilitando a difícil tarefa de desenvolver e desenhar o projeto de processos (ARAÚJO et al., 2004). O método principal do programa é que este executa suas simulações através dos procedimentos da unidade onde um conjunto de operações ocorre sequencialmente em uma parte do equipamento.

O simulador também apresenta um conjunto de ferramentas de *software* que é capaz de estimar parâmetros de processo e econômicos. Quantificam as características de processo, requisitos de energia, e parâmetros de cada parte principal do equipamento para o processo operacional especificado (KWIATKOWSKI et al., 2006).

O *software* SuperPro Designer[®] permite que o usuário analise operações unitárias básicas individuais, contudo, tendo a flexibilidade de combinar estas operações unitárias para uma análise holística e integrada. Vários tipos de configurações do processo podem ser estudados, e o impacto visual é fornecido primeiramente pelo fluxo de diagramas esquemáticos produzidos pelo usuário. O *software* ainda permite a documentação detalhada dos resultados como relatórios de avaliação econômica e dos dados de entrada e saída (FLORA et al., 1999).

Segundo Leal et al. (2006), a simulação surge como uma alternativa importante para a diminuição dos custos com experimentação e uma otimização do processo previamente à instalação de uma unidade industrial.

Takeuchi et al. (2006), utilizaram o SuperPro Designer[®] para simular o comportamento de um tanque *flash* durante a etapa de separação entre o soluto e o solvente, com a finalidade de avaliar economicamente a produção de óleo de cravo-da-índia por SFE. Sob diferentes condições de operação (temperatura e pressão) para o

separador, o impacto da etapa de separação no custo de manufatura (COM) dos extratos supercríticos apresentou-se da ordem de 2 a 4 %.

O mesmo estudo foi abordado por Leal et al. (2006), que estudaram o comportamento do sistema anetol + CO₂ em tanque *flash* avaliando as melhores condições de operação que permitem uma menor perda do composto na fase vapor. A simulação mostrou que em 4 MPa e 293 K ocorre menor perda de anetol e CO₂.

O simulador de processos SuperPro Designer[®] foi utilizado por Jully et al. (2004) a fim de otimizar o processo de produção farmacêutica de um creme anti-alérgico, avaliando duas alternativas propostas a fim de aumentar a demanda do produto no mercado. Diante de uma análise econômica, a segunda alternativa proposta, com maior relação custo benefício (2,06), apareceu como melhor alternativa comparada a primeira proposta, com uma relação custo benefício de 1,67.

Segundo Rouf et al. (2001), a escolha do simulador SuperPro Designer[®] frente ao Aspen BPSTM mostrou-se suficiente na obtenção da economia de um processo de produção em grande escala de um biofármaco originário de uma cultura celular mamífera recombinante, já que este é considerado como uma ferramenta simples na avaliação econômica de processos.

Rezende (1998) realizou uma avaliação do gasto energético através da modelagem dos processos SFE e LPSE com hexano utilizando a linguagem FORTRAN, com intuito de fornecer dados operacionais de plantas supercríticas. Foi concluído que a SFE apresenta um gasto energético superior quando comparado ao processo LPSE, considerando apenas os extratores incluídos nas análises, não sendo avaliadas as etapas de refino requeridas no processo convencional. Porém, ao se realizar este tipo de comparação, deveria se levar em consideração todas as etapas de processo até que os extratos sejam comparáveis entre si, ou seja, ambos livres de solvente.

2.5. CUSTO DE MANUFATURA

Uma das fases do projeto de processo é a escolha da tecnologia que será empregada para cada operação unitária. Apesar da tecnologia supercrítica ser uma técnica viável para a obtenção de uma série de extratos de alta qualidade, ela é conhecida por

produzir extratos de alto custo de manufatura devido a elevados investimentos relativos à operação de alta pressão (PERRUT, 2000). Segundo Meireles (2003), mesmo diante das operações unitárias associadas aos processos convencionais de extração, como centrifugação, retirada de solventes, destilação, evaporação e descoloração, a SFE ainda apresenta um custo de investimento desfavorável.

Segundo Moura et al. (2005), costuma-se comparar o custo de manufatura de extratos vegetais através de diversas técnicas sem que se faça uma análise suficientemente cuidadosa, levando em consideração diferenças significativas em relação à composição e às propriedades funcionais destes extratos, o que acaba colocando a SFE em uma posição desfavorável frente a outras tecnologias. Entretanto, ao comparar as propriedades e a qualidade dos extratos obtidos por diferentes processos, a SFE se torna competitiva e um processo alternativo de extração (MEIRELES, 2003).

Segundo ROSA e MEIRELES (2005) para se estimar o custo de manufatura (COM), é importante saber o tempo de extração e o rendimento do extrato obtido durante este tempo. Considerando-se que a unidade de extração supercrítica em escala industrial deve ter o mesmo desempenho que a extração em escala laboratorial, se o tamanho da partícula, a densidade do leito e a relação entre a massa de sólido e a massa de CO₂ são mantidas constantes.

Do ponto de vista de projeto de processos, os seguintes fatores devem ser considerados (AL-JABARI, 2002): (i) Rendimento: extrair a maior quantidade de extrato e/ou do composto alvo; (ii) Produtividade: empregar o menor tempo de operação; e (iii) Seletividade: retirar preferencialmente a(s) substância(s) de interesse. Assim esses fatores determinam a viabilidade do processo e a qualidade e pureza do produto.

O custo de manufatura (COM) é influenciado por uma série de fatores que podem ser divididos em categorias como: custos diretos, custos fixos e despesas gerais. Os custos diretos levam em consideração as despesas que dependem diretamente da taxa de produção. Alguns dos itens que contribuem para custos diretos é a matéria-prima, as utilidades, a operação, dentre outros. O custo fixo não depende diretamente da taxa de produção e deve ser considerado mesmo se a operação for interrompida, como exemplo tem os impostos, seguros, depreciação, dentre outros. As despesas gerais são necessárias

para manter o negócio e consiste no custo administrativo, despesas de vendas e na pesquisa e desenvolvimento, dentre outros (PEREIRA et al., 2007).

2.6. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NESTE ESTUDO

2.6.1. MACELA (*ACHYROCLINE SATUREIODES*)

A espécie *Achyrocline satureioides* da família Asteraceae é uma planta nativa da América do Sul, usada pela medicina popular e conhecida pelo nome comum “macela” que cresce em extensas regiões da Argentina, do Brasil, do Paraguai e do Uruguai (ARREDONDO et al., 2004). A maior parte destas plantas cresce em regiões secas, sendo que, enquanto algumas apresentam extensas áreas de distribuição, outras se mostram mais restritas a regiões específicas (BROUSSALIS et al., 1988).



Figura 2.5. Flores de macela (*Achyrocline satureioides*) (AROMA CHÁ BRASIL, 2008).

A macela é uma fonte de óleo essencial, principalmente de compostos como limoneno, pineno, *p*-cimol e cariofileno. Suas inflorescências também possuem flavonóides (até 13 % do extrato), dos quais o destaque é a quercetina (OFFICINALES, 2008).

Nos últimos anos, tem crescido o interesse por esta planta devido às propriedades medicinais atribuídas às suas inflorescências, que, segundo o uso popular, seria eficiente no tratamento de asma e bronquite, bem como muito utilizadas em enchimento de almofadas e travesseiros, altamente cotados no mercado comercial.

Kadarian et al. (2002) associaram efeitos hepatoprotetores da *A. satureioides* às suas propriedades antioxidantes, uma vez que antioxidantes exógenos podem neutralizar os efeitos prejudiciais do estresse oxidativo, cooperando com sistemas naturais como glutathiona, tocoferóis ou enzimas protetoras.

Broussalis et al. (1988) analisaram quatro espécies do gênero *Achyrocline* em relação ao seu conteúdo de flavonóides, flavonas, flavononas e ácido caféico. Para a espécie *A. satureioides* foram encontrados os compostos fenólicos quercetina, ácido caféico, ácido clorogênico, ácido isoclorogênico entre outros. É importante relatar que a *A. satureioides* é a espécie mais estudada do gênero *Achyrocline*.

Efeitos potenciais desses flavonóides em humanos e animais são relatados na literatura como: antialérgico, anticarcinogênico, antidiabético, antidiarréico, antihepatotóxico, antiinflamatório, antiespasmódico, antiulcerativo e antiviral para a quercetina (CARLO et al., 1999, FORMICA e REGELSON, 1995), antialérgico, antiasmático, antiinflamatório e antitumoral para a luteolina (CARLO et al., 1999; UEDA et al., 2002; DAS et al., 2003; UEDA et al., 2003) e antiviral para a metilquercetina (FORMICA e REGELSON, 1995).

De Souza et al. (2002) estudaram a determinação quantitativa e qualitativa através da cromatografia líquida do flavonóide quercetina da *A. satureioides* devido a suas propriedades antioxidantes, antiinflamatórias, anti-ulcerativas, antihepatotóxicas e antiespasmódicas. Também foi estudado a luteonina por suas atividades antiplaquetárias e vasodilatatórias e quercetina 3-metil-éter devido a sua atividade antiviral.

Segundo Dickel et al. (2007), a espécie ainda pode estar relacionada a um potencial regulador dos níveis de glicose no sangue. Gugliucci e Menini (2002) estudaram o efeito de extratos aquosos de *A. satureioides* na oxidação das lipoproteínas humanas de baixa densidade (LDL) encontrando efeitos significativos do extrato em experimentos *in vitro*.

2.6.2. PITANGA (*EUGENIA UNIFLORA*)

A pitanga (*Eugenia uniflora* L.) da família Myrtaceae é nativa desde o centro do Brasil até o Norte da Argentina, embora atualmente esteja distribuída também em várias outras partes do mundo (DONADIO et al., 2002). Também cultivada na América Central, nas Antilhas, na Flórida, na Califórnia, nas ilhas Havaí, na China Meridional, no Ceilão, na Argélia, na Tunísia e até no Sul da França, apresentando boa capacidade de adaptação e fácil cultivo.

No que concerne à produção e comercialização da fruta, não se dispõe de dados oficiais, tanto no Brasil quanto fora, no entanto estima-se que o Brasil seja o maior produtor mundial. Os maiores plantios estão localizados no Estado de Pernambuco, onde uma região possui cerca de 300 ha cultivados (BEZERRA et al., 2000). Estima-se que a produção anual de pitanga em escala comercial no Estado do Pernambuco esteja entre 1.300 a 1.700 ton/ano (SILVA, 2006).



Figura 2.6. Folhas da pitanga (*Eugenia uniflora*) (FLICKR, 2008).

Na indústria alimentar brasileira, a pitanga foi usada na maior parte para produzir suco, que tem potencial econômico elevado devido ao apelo ao consumidor, com

concentrações elevadas de compostos antioxidantes, tais como antocianinas, flavonóis e carotenóides (DE LIMA et al., 2005).

Segundo Vizotto (2006), foram as folhas da pitanga que primeiro despertaram o interesse dos pesquisadores quanto a identificação de compostos químicos e estudo da atividade fisiológica, provavelmente, por terem sido utilizadas por muito tempo na medicina popular.

A *Eugenia uniflora* está registrada entre milhares de espécies medicinais nativas em banco de patentes (banco ISI e banco DERWENT), como 25 espécies e 228 gêneros no ISI e 1 espécie e 75 gêneros no DERWENT. Estas foram registradas sobre diversas bioatividades e processos, como exemplo, inibidor de β -glucosidase e diabetes (SENS, 2002).

Sua composição (em média 77 % de polpa e 23 % de semente) é rica em cálcio, fósforo, flavonóides, carotenóides e vitaminas C, indicando seu elevado poder antioxidante (VIZZOTO, 2006).

Com relação às conhecidas atividades terapêuticas da pitangueira, suas folhas têm sido referenciadas como eficientes no tratamento de diversas enfermidades como febre, doenças estomacais, hipertensão, obesidade (SCHMEDA-HIRSCHMANN et al., 1987; WEYERSTAHL et al., 1988), digestiva, reumatismo (ALICE et al., 1991) e bronquite (RIVERA e OBON, 1995), além de sua comprovada atividade calmante (GRAINGER, 1996) e antiinflamatória (SCHAPOVAL et al., 1994). Em vários estudos, ainda com as folhas da pitangueira, foi observada inibição da digestão de açúcares e gorduras, reduzindo a absorção gastrointestinal destes nutrientes, o que pode ser eficiente no tratamento de diabetes e obesidade (ARAI et al., 1999).

O óleo essencial derivado desta planta vem sendo utilizado na medicina popular para tratar desarranjos intestinais, enquanto que o chá feito das folhas é empregado contra febre e reumatismo. Tem sido ainda reportado que o óleo essencial obtido das folhas da pitangueira exibe atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas e atividade antifúngica (EL-SHABRAWY, 1995).

Segundo Oliveira et al. (2005), os monoterpenos fazem parte da constituição dos óleos essenciais presentes nas frutas, como *trans*- β -ocimeno, *cis*-ocimeno, β -ocimeno

isômero e β -pineno, além de muitos outros que também fazem parte da constituição dos óleos essenciais das folhas e que, portanto, possuem as mesmas propriedades terapêuticas.

Análises fitoquímicas das folhas de pitangueira mostraram a presença de ácido gálico, sisterol e triterpenos. As folhas também são ricas em óleos essenciais contendo citrionelol, geraniol, cineol e sesquiterpenos os quais tem mostrado apresentar atividades antimicrobianas (ADEBAJO et al., 1989). Os sesquiterpenos oxigenados, selina-1,3,5(11)-trien-8-ona, oxidoselina-1,3,7(11)-trien-8-ona e o furanodieno, representam mais de 50 % do óleo essencial das folhas de pitanga. O perfil fitoquímico da espécie inclui a presença nas folhas de compostos fenólicos, flavonóides, leucoantocianidina, e esteróides e/ou triterpenóides (BANDONI et al., 1972). O óleo essencial tem ácidos graxos, fenóis, β -pineno, limoneno, cineol, pulegona, cânfora e compostos sesquiterpenos.

O óleo essencial da pitanga, extraído da parte aérea da planta por destilação, é também conhecido como "Surinam Cherry" e "Brazilian Cherry", com rendimento de 0,74 a 1,8 %. O óleo apresenta propriedades adstringentes e odor agradável, sendo utilizado atualmente na fabricação de sabonetes, desodorantes e óleos corporais por promover sensação de frescor (FERQUIMA, 2006).

May et al. (2007) estudaram os efeitos dos tratamentos de pós-colheita (trituração e congelamento) da parte aérea da pitangueira (galhos e folhas) apresentam sobre o rendimento de seu óleo essencial e concluíram que a maior concentração de óleo essencial está contida na folha e que a trituração favorece o aumento no teor de óleo extraído na destilação e o congelamento das folhas não é uma prática recomendável.

Weyerstahl et al. (1988) estudaram a composição do óleo essencial de folhas de *Eugeni uniflora*, obtendo rendimento de 1%, como um óleo amarelo, do qual cariofileno (5,7 %), furanodieno (24 %), germacreno B (5,8 %), selina-1,3,7(11)-trien-8-ona (17 %) e oxidoselina-1,3,7(11)-trien-8-ona (14 %) são os componentes majoritários.

Ogunwande et al. (2005) encontraram no óleo volátil das folhas 19,7 % de curzereno, 17,8 % de selina-1,3,7(11)-trien-8-ona, 16,9 % de atractilona e 9,6 % de furanodieno e nos frutos, 27,5 % de germacrona, 19,2 % de selina-1,3,7(11)-trien-8-ona, 11,3 % de curzereno and 11 % de oxidoselina-1,3,7(11)-trien-8-ona. Segundo os autores, o óleo essencial da fruta de pitanga exibiu uma forte atividade contra a bactéria

Staphylococcus aureus, enquanto que o óleo da folha mostrou-se eficaz contra o crescimento de *Bacillus cereus*. Oliveira et al. (2005) detectaram no óleo volátil do fruto 36,2 % de β -ocimeno, 13,4 % do isômero β -ocimeno e 10,3 % de β -pineno.

Maia et al. (1999) obtiveram 1,8 % em óleo essencial, obtido por hidrodestilação, de folhas e ramos de *Eugenia uniflora*, da cidade de Belém, no Pará, do qual germacreno (32,8 %), germacreno B (15,6 %) e curzeneno (30,0 %) foram isolados como componentes mais abundantes.

Peixoto et al. (2007) estudaram a composição de extratos das folhas de pitanga usando a extração supercrítica. Foram testadas diferentes condições de temperatura (313 K, 323 K e 333 K) e pressão (10, 15, 20, 250 e 30 MPa) mantendo-se vazão constante, e os resultados foram comparados com dados de literatura de extratos obtidos por hidrodestilação. O máximo rendimento obtido foi usando a temperatura de 333 K e pressão de 30 MPa. No extrato volátil, o componente majoritário foi o 3-hexen-1-ol (31,23 %) e no extrato, o componente não identificado $C_{15}H_{20}O_2$ com (52,58 %).

CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1. ETAPA DE SIMULAÇÃO

3.1.1. AUMENTO DE ESCALA E AVALIAÇÃO ECONÔMICA PARA O PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTE A BAIXA PRESSÃO (LPSE- LOW PRESSURE SOLVENT EXTRACTION) PELO SIMULADOR SUPERPRO DESIGNER®

Inicialmente realizou-se uma avaliação quanto a capacidade de reprodução do processo LPSE por percolação a nível laboratorial com dados de literatura para o gengibre (*Zingiber officinale*) através do simulador. Na próxima etapa foi realizado o estudo do aumento de escala utilizando a macela (*Achyrocline satureioides*) a fim de estimar os custos envolvidos para no processo a nível industrial. Os dados e os procedimentos utilizados para a validação do processo em escala laboratorial se encontram no apêndice (seção 7).

Foram avaliados economicamente dois processos de extração com solvente a baixa pressão: percolação e tanque agitado. Tratam-se de dois processos utilizados industrialmente, entretanto se diferenciam não somente em questão de processo, mas também em rendimento.

O estudo do aumento de escala e a estimativa de custo de manufatura para LPSE em tanque agitado se baseou em dados experimentais obtidos por Takeuchi et al. (2009) e Rakotondramasy-Rabesiaka et al. (2007). Este processo consiste basicamente em colocar uma massa conhecida da matriz vegetal seca imergida em um volume conhecido de solvente de extração dentro de um tanque agitado.

Por outro lado, para o processo de extração LPSE por percolação, o estudo baseou-se no princípio do processo em que a matriz vegetal é inserida previamente no extrator antes da passagem do solvente, formando, assim, um leito fixo pelo qual o solvente passa várias vezes.

Diante deste quadro, para o estudo do aumento de escala destes processos, foram selecionadas as condições de extração estudadas por Takeuchi (2008) e Takeuchi et al. (2009) para macela (*Achyrocline satureioides*).

3.1.2. ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA DO PROCESSO LPSE (LOW PRESSURE SOLVENT EXTRACTION) POR PERCOLAÇÃO

Tendo como base o procedimento descrito para escala laboratorial, desenvolveu-se um fluxograma do processo como mostrado na Figura 3.1.

O processo apresentado consiste de dois extratores, um tanque para recepção da solução de extrato, três bombas, um evaporador, um condensador e um tanque para estoque do solvente a ser reciclado. A escolha do equipamento depende do material a ser processado, componente a ser extraído e o custo.

A presença de um segundo extrator no processo tem como finalidade simular um processo contínuo, isto é, enquanto um extrator estiver operando, o outro extrator sofrerá o processo de limpeza e recarga de matéria-prima, começando a operar apenas quando o primeiro termina. É preciso que o tempo de duração deste processo seja menor ou igual ao tempo de extração do primeiro extrator.

Segundo o proposto por Rosa e Meireles (2005) para SFE, no aumento de escala do processo LPSE por percolação, foi considerado que a unidade de extração em escala industrial tem um desempenho igual à unidade em escala laboratorial, desta forma, foram mantidas constantes a densidade do leito e a proporção entre a massa de solvente e a massa de sólido (v:m). O tempo de extração e o rendimento foram mantidos constantes.

A relação S/F é considerada uma variável fundamental quando relacionada a aspectos econômicos, as relações elevadas desta representam um alto consumo de solvente, fazendo com que o custo do processo fique diretamente relacionado com consumo de solvente e a remoção deste caso necessário. Desta forma, a relação é uma variável importante para obtenção do composto de interesse e na determinação da quantidade de solvente utilizada. Foram realizados estudos para aumentos de escala para extratores com capacidade de 50 L, 100 L e 300 L.

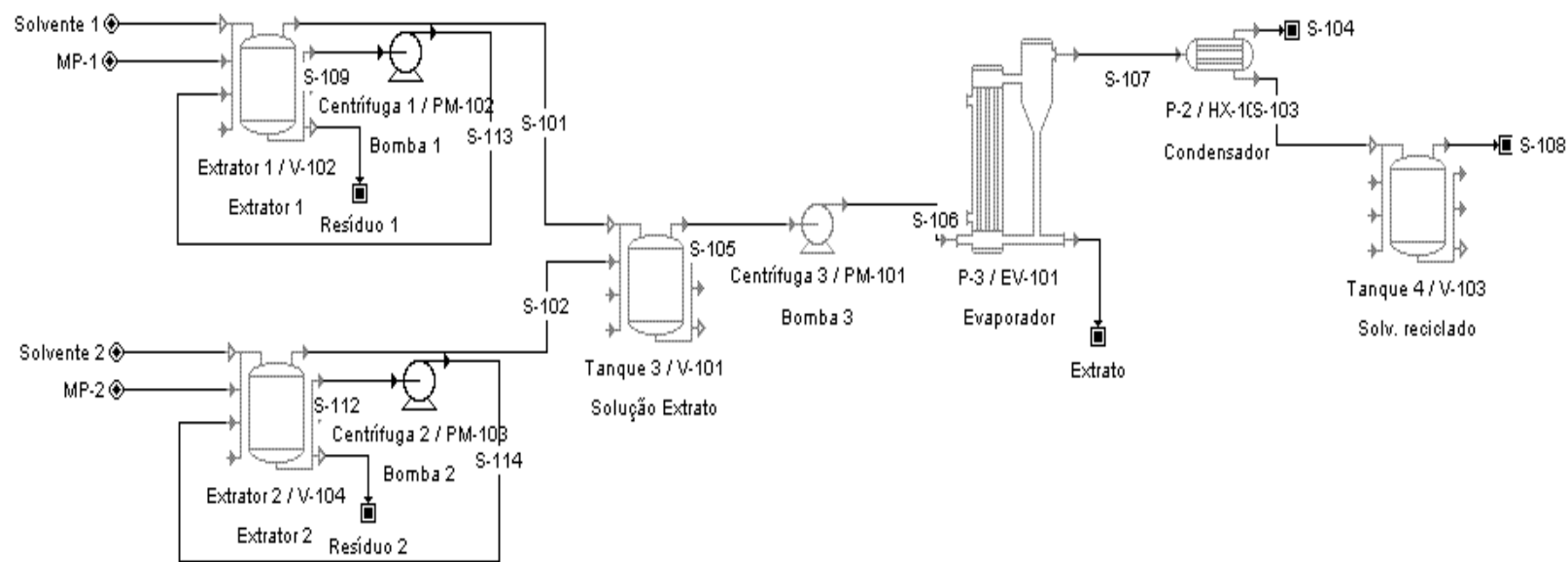


Figura 3.1. Fluxograma do processo LPSE por percolação em escala industrial montado no simulador SuperPro Design®

3.1.2.1. CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

Para o cálculo do balanço de massa, os dados foram referentes às melhores condições de rendimento obtidas por Takeuchi (2008). O solvente da extração utilizado foi o etanol, razão de solvente para massa de alimentação de 20:1 (v:m) e rendimento de 6,4 % em 3 horas. A densidade aparente da matéria-prima de 52 kg/m³ foi obtida experimentalmente, devido à ausência deste dado na literatura.

3.1.2.2. PROCEDIMENTO DE INICIALIZAÇÃO DO PROCESSO

Seguindo a metodologia de inicialização do *software* descrita para o processo LPSE em escala laboratorial, foram adicionados todos os equipamentos e as operações unitárias com suas respectivas condições de operação.

As operações inseridas nos extratores foram:

- “*Pull-in-1*” e “*Pull-in-2*”; compostos pelas correntes “*Solvente 1*”, “*Solvente 2*”, “*MP-1*” e “*MP-2*” na entrada de cada extrator;
- “*Split-1*”; representam as correntes “*S-109*” e “*S-112*” de saída do extrator e entrada na bomba;
- “*Transfer in-1*” são as correntes “*S-113*” e “*S-114*” de recirculação do solvente;
- “*Extract-1*” corresponde às correntes “*S-101*” e “*S-102*” de saída do extrato referente à fase leve (“*Top phase*”);
- “*Transfer out-2*” corresponde às correntes de “*Resíduo 1*” e “*Resíduo 2*”.

Para o tanque de recepção do extrato “*Tanque/V-101*”, foram adicionadas as seguintes operações: “*Transfer in-1*” que corresponde à corrente “*S-101*” na entrada do tanque; “*Transfer in-2*” que corresponde à corrente “*S-102*” também de entrada e “*Split-1*” que corresponde à corrente “*S-105*”.

No evaporador “*EV-101*” foi selecionada a operação “*Evaporate-1*” considerando que todo etanol e água existente no processo são evaporados, estes são representados pela corrente “*S-107*” possibilitando a separação do extrato desejado.

O processo de separação das fases no condensador “P-2/HX-101” referente à operação “Condense-1” foi selecionado pelo usuário “Set by User” considerando que 90 % de etanol e 100 % de água são condensados. O condensado corresponde ao material recuperado que será utilizado para reciclo e corresponde à corrente “S-103”.

As operações correspondentes ao tanque de estoque de solvente recuperado são: “Transfer in-1” referente à corrente “S-103”, “Store-1” em que o solvente será estocado e “Split-1” referente à corrente “S-108” de reciclo do solvente. Para as bombas apenas a operação “Pump-1” é necessária.

Critérios diferentes para dimensionamento dos equipamentos e determinação dos custos totais de produção foram tomados baseados nas diferentes escalas de processo estudadas. Abaixo estão discriminadas as variáveis adotadas para cada estudo de aumento de escala realizado.

3.1.2.3. EQUIPAMENTOS

3.1.2.3.1. DIMENSÃO

O simulador SuperPro Designer[®] permite que o operador selecione os equipamentos já existentes em seu banco de dados assim como seus fabricantes e tipo de material utilizado. Para isto ele exige uma alimentação eficiente e sintética de seu banco de dados com modelos apropriados e informações reais de seus fabricantes. Em se tratando de termos de dados relacionados ao equipamento apenas suas dimensões foram fornecidas pelo simulador, este prevê um volume máximo de ocupação correspondente a 90 % de sua capacidade, assim tanto os extratores quanto os tanques de solução de extrato e reciclo de solvente terão sua capacidade pouco maior que a estabelecida para aumento de escala.

As dimensões fornecidas pelo simulador dos tanques assim como potência da bomba e área dos condensadores e evaporadores estão apresentadas no Capítulo 4.

3.1.2.3.2. CUSTOS

O *software* permite que o usuário especifique custos de equipamentos de vários modos: i) como atribuir custo fixo ou custo ajustado à inflação referente a um ano qualquer; ii) especificar parâmetros de custo tendo como base um modelo interno de cálculo do *software* ou; iii) utilizar o modelo de cálculo de custo do próprio *software*. Portanto, para alguns equipamentos o *software* não varia o valor do custo calculado, sendo este o mesmo para diferentes capacidades, assim para o cálculo de custos dos equipamentos utilizados na unidade de processo foram considerados diferentes métodos.

Baseando-se nos dois tanques e dois extratores observados no processo da Figura 3.1, seus custos foram estimados de acordo com os dados apresentados no apêndice A do livro *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes* escrito por Turton et al. (2003). Os valores obtidos foram corrigidos com fatores para pressão de operação e material de construção, apresentados no mesmo apêndice. Como as informações relacionadas ao equipamento no livro referiam-se o ano de 2001, os valores foram ajustados para inflação de acordo com o ano de referência de 2005 no próprio *software* através da opção: “*Equipment Data*” / “*Purchase Cost*” / “*Cost Estimation Options*” / “*Set By User*” e “*For Reference Year 2005*”.

O mesmo procedimento foi adotado para cálculo de custo do evaporador. No caso do condensador e da bomba centrífuga, não foi possível utilizar a mesma referência bibliográfica.

Para bomba centrífuga foi utilizado o livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, escrito por Peters et al. (2003) como uma referência bibliográfica alternativa. O valor foi calculado de acordo com a figura 12-23 do livro de Peters et al. (2003), usando os valores de correção para pressão e de material. Para o custo do condensador, foi utilizado o valor fornecido pelo próprio *software*.

Os custos dos equipamentos utilizados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Preço dos equipamentos inseridos no SuperPro Designer[®] para LPSE por Percolação.

Equipamentos	Quantidade	Preço (US\$)		
		50 L	100 L	300 L
<i>Tanque extrator</i>	2	3.200	4.500	6.300
<i>Tanque (Solução Extrato)</i>	1	4.500	5.200	7.700
<i>Tanque (solvente reciclado)</i>	1	4.500	5.200	7.700
<i>Bomba Centrífuga</i>	3	2.000	2.000	2.400
<i>Evaporador Múltiplo Efeito</i>	1	70.200	93.600	110.000

3.1.2.4. UTILIDADES

O simulador considera como utilidades: matéria-prima, potência, água de resfriamento e vapor e operador.

Toda demanda de utilidade e material requerido para o processo referente a cada aumento de escala e seus respectivos preços está na Tabela 3.2.

Os valores inseridos na Tabela 3.2 referentes à água, eletricidade, água de resfriamento e vapor saturado estão de acordo com Turton et al. (2003). Para matéria-prima macela o preço está de acordo com o utilizado por Takeuchi et al. (2009). O custo de operadores (3,00 US\$/h) foi o mesmo descrito por Rosa e Meireles (2005).

Tabela 3.2. Valor de material, utilidades e agentes inseridos no SuperPro Designer[®] para todos os aumentos de escala.

Material	Preço		
	(US\$/kg)	(US\$/1000 kg)	(US\$/kWh)
<i>Etanol</i>	0,08 *	-	-
<i>Matéria-prima</i>	12,00	-	-
<i>Água</i>	0,001	-	-
Utilidades / Agentes			
<i>Eletricidade</i>	-	-	0,06
<i>Água de resfriamento</i>	-	14,80	-
<i>Vapor saturado</i>	-	16,22	-

* preço (US\$/kg) correspondente a 10 % do valor real do solvente etanol.

i) **MATÉRIA-PRIMA**

Através do menu em “Tasks” / “Stream Classification”, as correntes de entrada do processo (“Solvente-1”, “Solvente-2”, “MP-1” e “MP-2”) foram classificadas como corrente de matéria-prima e o preço de compra (US\$/kg) para cada uma foi especificado selecionando “Set by user”. A corrente de saída correspondente ao reciclo de solvente “S-108” e “Extrato”, foram classificadas como produtos do processo, e no caso do solvente etanol a ser reciclado, foi considerado uma perda de 10% deste no processo, baseado no estudo de Takeuchi et al. (2009). Assim, para que o simulador contabilizasse apenas a quantidade de solvente requerido para reposição, o preço de compra do solvente etanol inserido foi de 10 % do valor real.

ii) **POTÊNCIA**

A energia elétrica requerida pode ser definida pelo usuário e também calculada pelo simulador para cada operação. Energias auxiliares também podem ser inseridas para cada operação sem que estas sejam contabilizadas no balanço de energia, apenas no cálculo da energia total consumida e no custo de operação de cada equipamento, esta foi inserida selecionando cada equipamento em “Section: Main Section” / “Operating Cost Adjustments” / “Utilities”. O preço da energia elétrica (US\$/kWh) foi ajustado na mesma opção e pode ser observado na Tabela 3.2.

iii) ÁGUA DE RESFRIAMENTO E VAPOR

A demanda por agentes de transferência de calor é calculada pelas operações que executam o resfriamento e aquecimento. Utilidades auxiliares também podem ser inseridas para cada operação da mesma maneira como é feita para potência, não sendo computados no balanço de calor, apenas no consumo total das utilidades e custos de operação de cada equipamento. O preço (US\$/1000 kg) das utilidades foi inserido selecionando o *menu* em “*Tasks*” / “*Edit Other Resources*” / “*Heat Transfer Agent*” e para cada agente foi indicado o valor da temperatura de entrada e saída no equipamento.

Tendo como base o estudo realizado por Takeuchi et al. (2009), para o evaporador, equipamento responsável pela eliminação do solvente da solução de extrato, foi considerado que o vapor entra a uma temperatura de 423,15 K e de sai a 323,15 K. Para o condensador, responsável pela condensação do vapor de solvente originado do evaporador, foi considerado que a água de resfriamento entra em uma temperatura de 293,15 K e sai a 303,15 K.

iv) OPERADORES

Algumas operações requerem operadores para serem realizadas. Toda especificação de quantidades destes foi inserida selecionando cada equipamento em “*Operation Data*” / “*Labor*”. O custo do operador foi inserido em “*Edit*” / “*Flowsheet Options*” / “*Labor*”, portanto, o valor final estimado pelo simulador contabiliza juntamente com o custo básico, os benefícios, supervisão, administração, etc. Para os aumentos de escala, o número de operadores foi estimado em 4, de acordo com o método descrito em Peters et al. (2003).

3.1.2.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

O SuperPro Designer[®] determina o cálculo do capital, dos custos de operação e executa a análise econômica preliminar da avaliação, rentabilidade da produção e de processos ambientais. Os cálculos são executados quando o usuário seleciona tarefas em “*Tasks*” / “*Perform Economic Calculations*”, e os resultados dos cálculos econômicos podem ser vistos selecionando o *menu* em “*View*” / “*Executive Summary*”.

O simulador gera três tipos de relatórios de avaliação econômica, o relatório de avaliação econômica tradicional, o relatório especificado de custo e o relatório da análise do fluxo de caixa. O relatório de avaliação econômica inclui a informação do custo de investimento fixo, custos de operação, e análise da rentabilidade. O simulador faz o uso de fatores para gerar estimativas de determinados custos diretos do investimento fixo, tais como a instalação, tubulações, instrumentação, etc. Os vários fatores podem ser modificados pelo usuário por meio das janelas de diálogo em “*Edit*” / “*Flowsheet Options*” / “*Section: Main section*” / “*Capital Cost Adjustments*”, sendo que estes fatores foram fixados para todos os processos estudados.

O relatório detalhado de custo inclui a informação dos custos que são associados com cada etapa da seção e do processo do diagrama de processo (matérias-primas, trabalho, materiais de consumo, utilidades, manutenção, e tratamento/eliminação). Os resultados são indicados em unidades múltiplas (por exemplo, US\$/ano, US\$/h ou US\$/batelada, US\$/kg do produto, etc.). O relatório da análise do fluxo de caixa inclui dados relativos aos custos em função do tempo para todos os anos do projeto, considerando que a planta esteja o ano todo em operação e baseando-se na quantidade de capital empregado, na perda com as despesas e no pagamento do financiamento, se for o caso.

Para o processo estudado, os fatores inseridos para análise econômica do projeto foram fundamentados na estimativa de análise de custo de Peters et al. (2003), similares aos que o simulador utiliza, contendo todas as considerações econômicas necessárias para se estimar o investimento fixo (custos diretos + indiretos + capital de giro) e o custo total (custo de manufatura + despesas gerais) do produto para o projeto, entretanto, as estimativas da pré-concepção do processo têm aproximadamente 20 % de incerteza ou mais. Os custos previstos para a pré-concepção são propositalmente enfatizados por causa de sua importância em determinar a praticabilidade de um investimento em comparação com projetos alternativos.

Os parâmetros da avaliação econômica para todo o projeto como o ano de referência (análise) e construção, o período de implantação, tempo do projeto e a taxa de inflação foram selecionados em “*Edit*” / “*Flowsheet Options*” / “*Economic Evaluation Parameters*”.

Foi considerado o ano de 2008 como referência de análise, um período de construção de 8 meses e, com tempo de retorno de 10 anos, estima-se a vida útil dos equipamentos.

3.1.3. ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA PARA O PROCESSO LPSE (LOW PRESSURE SOLVENT EXTRACTION) EM TANQUE AGITADO

Diante das características do processo LPSE por agitação, este considera o tanque estando preenchido com solvente de extração e em contato com a matéria-prima, é mantido sob agitação (leito agitado). Uma nova unidade de processo foi montada no simulador o qual apresenta pequena mudança em relação ao processo descrito na Figura 3.1. Neste caso, foram utilizados dois extratores com agitadores mecânicos sem a necessidade das bombas para percolação, mantendo o tanque para recepção da solução de extrato, um evaporador, um condensador e um tanque para estoque do solvente a ser reciclado. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 3.2. Foi adotado o mesmo critério para aumento de escala como descrito anteriormente para o processo LPSE por percolação, e testados os aumentos de escala também para extratores com capacidade de 50 L, 100 L e 300 L.

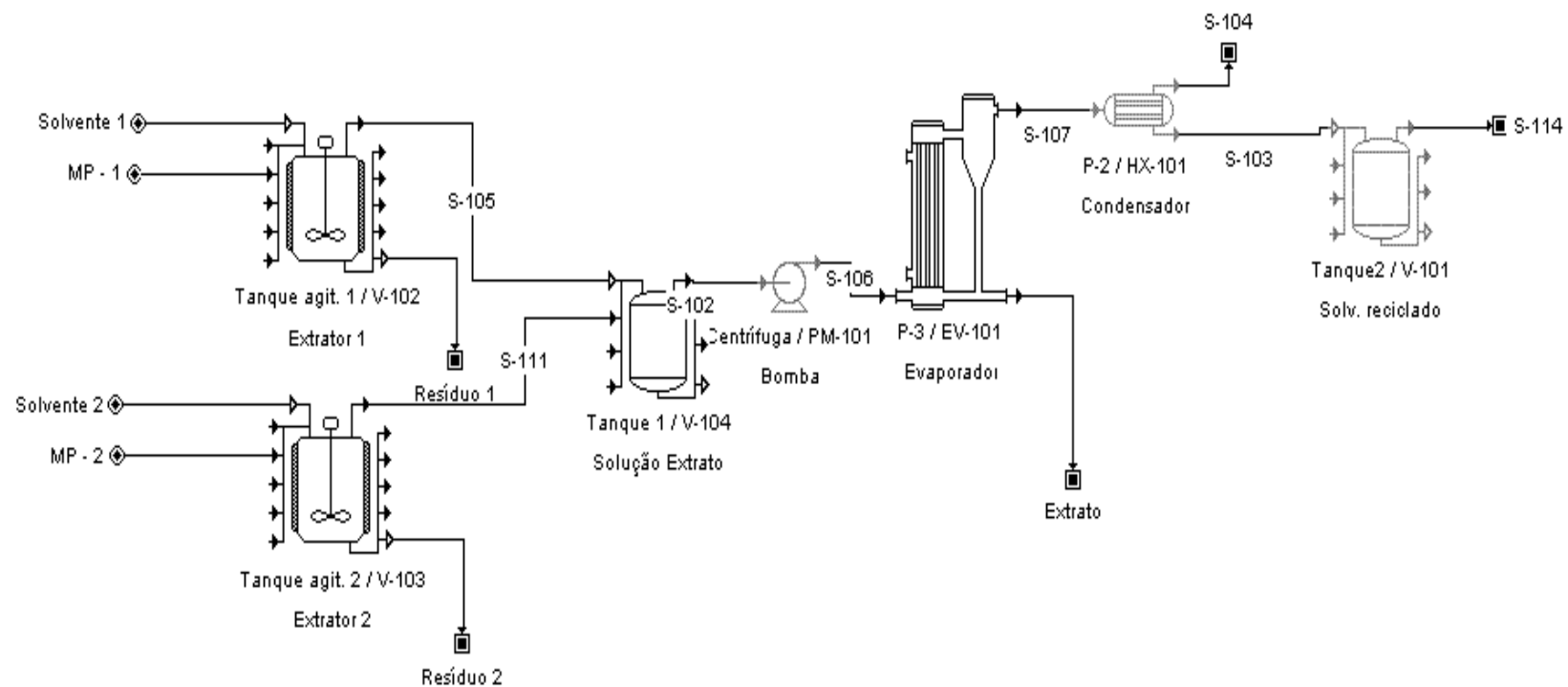


Figura 3.2. Fluxograma do processo LPSE em tanque agitado em escala industrial montado no simulador SuperPro Designer®.

3.1.3.1. CONDIÇÃO DE EXTRAÇÃO

Para o cálculo do balanço de massa, foram selecionados os dados referentes às melhores condições de rendimento obtidas por Takeuchi et al. (2009). O solvente utilizado foi o etanol, a razão de solvente para massa de alimentação de 25:1 (v:m) e rendimento de 3,9 %. A densidade real da matéria-prima foi de 1100 kg/m³; esta foi considerada já que a matéria-prima está imersa no solvente no tanque extrator. O tempo de extração foi de 1 hora.

3.1.3.2. PROCEDIMENTO DE INICIALIZAÇÃO DA UNIDADE

O novo processo foi preparado segundo a metodologia de iniciação do *software* adicionando os equipamentos e as operações seguidos de suas condições de extração.

As operações inseridas nos extratores foram:

- “*Pull-in-1*” e “*Pull-in-2*”; representam as correntes “*solvente 1*”, “*solvente 2*”, “*MP-1*” e “*MP-2*” na entrada de cada extrator;
- “*Agitate-1*”; é a operação que representa a agitação da matéria-prima e solvente do tanque de extração;
- “*Extract-1*” corresponde às correntes “*S-105*” e “*S-111*” de saída do extrato referente à fase leve (“*Top phase*”);
- “*Transfer out-1*”; representa as correntes “*Resíduo 1*” e “*Resíduo 2*”;

As operações referentes ao restante dos equipamentos são as mesmas descritas para processo LPSE por percolação (seção 3.1.2).

Os diferentes critérios para dimensionamento dos equipamentos e determinação dos custos totais de produção foram tomados baseados nas diferentes escalas de processo estudadas. Abaixo estão discriminadas as variáveis adotadas para os extratores de 50 L, 100 L e 300 L.

3.1.3.3. EQUIPAMENTOS

Assim como para o processo LPSE por percolação, as dimensões dos equipamentos utilizados foram fornecidas pelo simulador SuperPro Designer® (Intelligen, 2001).

3.1.3.3.1. CUSTOS

O procedimento utilizado para cálculo dos custos dos equipamentos também foram os mesmos descritos para o processo LPSE por percolação (seção 3.1.2). Entretanto, para cálculo de preço do agitador foi utilizado o método descrito por Peters et al. (2003). O valor foi calculado de acordo com a figura 12-43 da referência usando os valores de correção para pressão e de material. Os valores estão apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Preço dos equipamentos inseridos no SuperPro Designer® para LPSE em tanque agitado.

Equipamentos	Quantidade	Preço (US\$)		
		50 L	100 L	300 L
<i>Tanque extrator + agitador</i>	2	4.700	6.000	8.300
<i>Tanque (Solução Extrato)</i>	1	3.200	4.500	6.300
<i>Tanque (solvente reciclado)</i>	1	4.500	5.000	7.700
<i>Bomba Centrífuga</i>	1	2.400	3.600	5.000
<i>Evaporador Múltiplo Efeito</i>	1	106.000	124.000	207.000

3.1.3.4. UTILIDADES

Toda demanda de utilidade e materiais requeridos para o processo referente a cada aumento de escala e seus respectivos preços são os mesmos utilizados para o processo

LPSE por percolação apresentados na Tabela 3.2. Para os operadores o mesmo método descrito anteriormente foi utilizado, obtendo-se um total de 4 operadores.

3.1.3.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

O procedimento tomado para cálculo de custos do processo LPSE por agitação foi o mesmo para processo de extração por percolação.

3.1.4. ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA E AVALIAÇÃO ECONÔMICA PARA O PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (SFE) ATRAVÉS DO SIMULADOR SUPERPRO DESIGNER[®]

Para a estimativa do custo de manufatura via extração supercrítica de extrato de macela utilizando o simulador SuperPro Designer[®] foi utilizado o procedimento desenvolvido por Prado (2008)¹. O processo validado pode ser empregado para estimar e realizar avaliação econômica de processos em escala industrial através de dados em escala laboratorial.

O sistema apresentado na Figura 3.3 trata de um processo semi-contínuo, com duas colunas de extração de 0,3 m³ (E-1 e E-2), dois tanques para armazenamento de solvente, um para armazenamento de CO₂ (T-1) e outro para armazenamento do co-solvente (T-2) seguido de duas bombas de alta pressão (na corrente de saída do solvente CO₂ tem-se um banho de resfriamento operando a 263,15 K), misturador, tanque *flash* que suporta alta pressão, compressor para reciclo de CO₂ e um destilador que separa o co-solvente do extrato.

¹ Informação restrita fornecida pelo mestrando Ivor M. Prado: I. M. Prado. 2008. Relatório Parcial de Atividades do Projeto PITE/FAPESP (2005/60485-1) “Extração supercrítica de substâncias ativas de plantas nativas e exóticas: estudos comparativos entre escalas laboratorial e piloto”: subprojeto “Uso de simulador no estudo de aumento de escala e viabilidade econômica do processo de extração supercrítica de produtos naturais”

A unidade de processo desenvolvida considera duas colunas de extração, operando de forma que enquanto uma está em operação, a outra é despressurizada, a matéria-prima esgotada é descarregada, a coluna é limpa, a matéria-prima fresca é alimentada e a coluna é pressurizada.

A etapa de separação foi considerada como sendo realizada em tanque *flash* não-ideal; e que o fenômeno de equilíbrio de fases pode ser descrito pela equação de Peng-Robson (1976), de acordo com o estudo realizado por Takeuchi et al. (2008) no simulador SuperPro Designer®. Para o tanque *flash*, foram estudadas duas condições de pressão (3 MPa e 4 MPa) e quatro temperaturas (298, 303, 308 e 313 K) operando de forma isotérmica afim de se obter uma menor perda de extrato na corrente de CO₂ na corrente de extrato (fase leve) e menor perda de CO₂ (fase pesada) durante a etapa de separação.

Os dados utilizados para estimativa de cálculo de custo de manufatura para a macela foram selecionados a partir dos experimentos realizados por Takeuchi (2008), que estudou os processos de extração com solvente a baixa pressão e extração supercrítica.

Para a seleção das condições a serem usadas no processo, foi avaliado o rendimento obtido em quercetina, composto de interesse no extrato de macela. Portanto, o tempo da extração do processo foi estudado, sendo este fator fundamental para avaliar a rentabilidade do processo. Diante disso, para a otimização do processo, Takeuchi (2008) determinou os parâmetros do processo e concluiu que a quercetina era obtida em maior quantidade durante o período de taxa de extração constante, i.e., o tempo de ciclo é igual ao parâmetro t_{CER} descrito anteriormente (seção 2.2.1.3).

Foi considerado um aumento de escala de 300 mL para 300 L, considerando a mesma densidade aparente do leite para a escala laboratorial e industrial, mesmo tempo de extração e o mesmo rendimento em escala laboratorial, se a relação entre a massa de matéria-prima utilizada na alimentação do extrator pela massa de solvente for mantida constante. O total de matéria-prima utilizada em escala industrial por extrator foi de 35 kg, 12,3 kg de co-solvente etanol e 62 kg de solvente CO₂. Estes valores foram obtidos considerando que o processo desenvolvido consta de dois extratores operando de forma semi-contínua com tempo de extração de 109 min.

Para cálculo dos custos envolvidos, o preço estimado do equipamento da unidade de extração industrial para a unidade de SFE 300 L foi de US\$ 1.500.000,00² (inclusos os custos de instalação da planta).

O custo de matéria-prima envolve o custo do material vegetal (macela) e o custo do CO₂ de reposição (referente ao solvente perdido durante o processo) e co-solvente, quando houver. O custo de mão-de-obra inserido no simulador foi de US\$ 3,00/h considerando um total de três operadores no processo.

O custo de utilidades foi estimado pelo *software* de acordo com as necessidades de cada etapa do processo como: gastos com energia elétrica, água refrigerada utilizada no condensador, vapor utilizado para aquecer o tanque *flash* e o trocador de calor. Para o banho de resfriamento, uma solução de CaCl₂ foi selecionada como fluido refrigerante de modo a manter uma temperatura de 263,15 K com o preço selecionado no banco de dados do próprio *software*.

Na Tabela 3.4 estão especificadas as variáveis do processo utilizadas para o aumento de escala de 300 L referente ao processo SFE utilizando o simulador SuperPro Designer[®].

² Informação pessoal fornecida por M. A. A. Meireles; este valor representa o investimento fixo médio considerando fabricantes de equipamentos da Europa, EUA e China.

Tabela 3.4. Dados utilizados para cálculo de custo de manufatura pelo simulador.

Unidade industrial	2 extratores de 0,3 m ³ (1.500.000,00)
Depreciação	10% /ano
Temperatura de extração (K)	318,15
Pressão de extração (MPa)	20
Tempo (min)	109
Rendimento	2,5 %
Proporção CO ₂ : etanol (m:m)	5,12
Densidade aparente (kg/m ³)	116
Vazão de CO ₂ (kg/s)	8,6062 x 10 ⁻⁶
Vazão de etanol (kg/s)	1,6883 x 10 ⁻⁶
Custo de CO ₂ (US\$/kg)	0,10
Custo da matéria-prima (US\$/kg)	12,00
Custo água esfriamento (US\$/1000 kg)	14,80
Custo do vapor saturado (US\$/1000 kg)	16,22
Custo da energia elétrica (US\$/kWh)	6,00 / kWh
Operador (US\$/hora)	3,00

3.2. ETAPA EXPERIMENTAL

3.2.1. MATÉRIA-PRIMA

As folhas secas de pitanga (*Eugenia uniflora*) utilizadas nos experimentos foram fornecidas pela empresa CENTROFLORA (Botucatu, SP). A amostra foi moída em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Piracicaba, SP) e fracionada com o uso do jogo de peneiras Tyler (W.S. Tyler, EUA) de 16, 24, 32, 48 e 80 mesh, posicionado em um vibrador magnético (Bertel, São Paulo, SP) e deixado por 15 minutos no indicador 10. Cada fração da amostra foi pesada em balança semi-analítica (Marte, AS200, $\pm 0,01$ g, Alemanha), acondicionadas em sacos plásticos e armazenada em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP) a 263,15 K.

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

3.2.2.1. UMIDADE

A umidade da matéria-prima foi determinada pelo método de destilação com solvente imiscível xilol (Jacobs, 1973). Método este recomendado para produtos que contém óleo volátil. A unidade experimental utilizada para a determinação da umidade é mostrada na Figura 3.4.

O sistema é constituído por: (1) manta de aquecimento com controlador de voltagem (Fisaton, modelo 102, São Paulo, SP); (2) balão de vidro de fundo redondo de 250 mL; (3) condensador e (4) tudo coletor graduado que recebe a água evaporada da amostra.

Para a determinação que foi realizada em duplicata, foram utilizados 25×10^{-3} kg do material moído e 100 mL de xilol (P.A., Ecibra, lote 17463, São Paulo, SP) em balão de 250 mL. O sistema foi levado à ebulição com auxílio da manta de aquecimento e mantido sob refluxo por 1,5 h. Após o resfriamento, mediu-se o volume de água no tudo coletor.

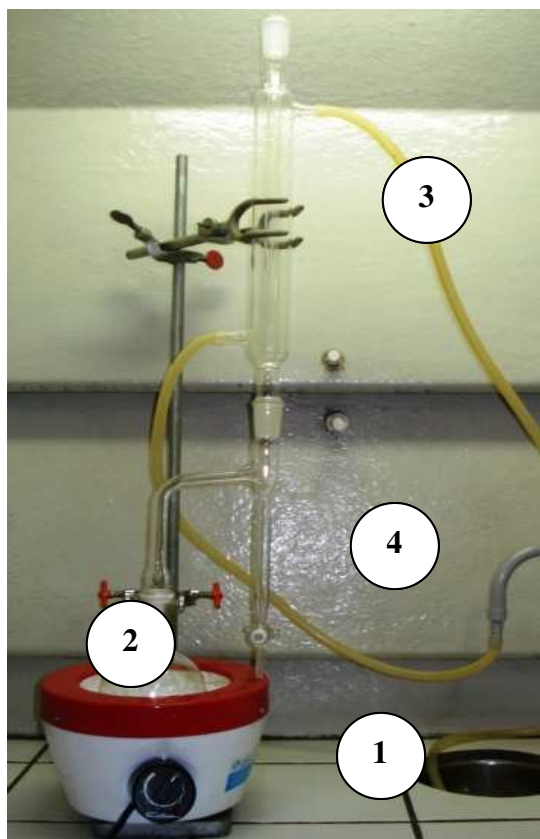


Figura 3.4. Unidade experimental para determinação da umidade.

A umidade do material, expressa em porcentagem (em base úmida) foi calculada pela Equação 3.1:

$$U = \left(\frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{amostra}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

U : umidade;

V_{H_2O} : volume de água extraída na amostra (m^3);

ρ_{H_2O} : densidade da água (kg/m^3);

$m_{amostra}$: massa da amostra (kg).

3.2.2.2. DENSIDADE APARENTE, DENSIDADE REAL E POROSIDADE

A densidade aparente (d_a) foi calculada usando-se o volume total da célula de extração e a massa total de folhas de pitanga necessária para empacotá-la (Equação 3.2).

$$d_a = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

Onde: m = massa de matéria-prima seca e moída; V = volume; d_a = densidade aparente.

A densidade real (d_r) das partículas foi determinada por picnometria com gás hélio na Central Analítica do Instituto de química da Unicamp. A porosidade (ε) foi calculada com as densidades aparente e real (Equação 3.3).

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (3.3)$$

3.2.3. OBTENÇÃO DOS EXTRATOS

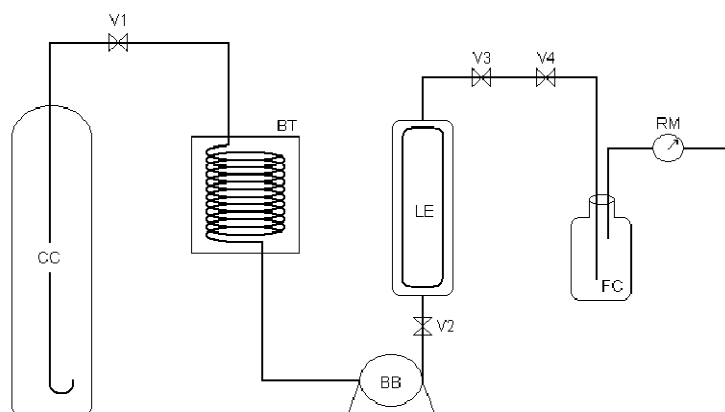
Neste trabalho foram utilizadas duas unidades de extração SFE do LASEFI-Laboratório de Tecnologia Supercrítica: Extração, Fracionamento e Identificação de extratos vegetais. No sistema Spe-ed (Applied Separations, modelo 7071, Allentown, EUA) foi determinada a cinética de extração de referência; e na unidade piloto com dois extratores de 5 L (2×5L) (Thar Technologies, Pittsburgh, EUA) foi realizado o aumento de escala.

3.2.3.1. UNIDADE SPE-ED

A Figura 3.5 apresenta a unidade de extração supercrítica Spe-ed SFE e a Figura 3.6 apresenta o esquema da unidade.



Figura 3.5. Unidade de extração supercrítica Spe-ed SFE



CC – cilindro de CO₂
 BT – banho termostático
 BB – bomba
 LE – leito de extração
 FC – frasco de coleta do extrato
 RM – rotâmetro

Válvulas
 V1 – saída do cilindro de CO₂
 V2 – entrada do extrator
 V3 – saída do extrator
 V4 – micrométrica (controle de vazão)

Figura 3.6. Diagrama da unidade SFE Spe-ed (VASCONCELLOS, 2007).

O CO₂ (CC) (99,0% de pureza, Gama Gases Industriais, Campinas, SP) é resfriado a 263,15 K em banho termostático (BT) (Marconi, modelo M - 184, Campinas, SP) com etileno glicol e água para garantir que o dióxido de carbono esteja no estado líquido ao alcançar a bomba evitando a cavitação da mesma. O sistema de pressurização é formado por uma bomba pneumática (BB), onde o CO₂ resfriado é comprimido através da bomba. O solvente passa então por um leito de extração (LE), instalado dentro de um forno com aquecimento elétrico. A temperatura do processo é monitorada por um termopar colocado na parede externa do extrator, sendo que esta temperatura é considerada ser a mesma no interior do extrator. A mistura solvente + soluto é expandida até pressão ambiente em uma válvula micrométrica (V4). A válvula é aquecida para evitar o congelamento devido ao efeito Joule-Thompson, em que a expansão altera as propriedades do dióxido de carbono, reduzindo drasticamente a solubilidade do soluto no mesmo. O extrato é coletado em frasco de vidro, o dióxido de carbono passa pelo rotâmetro (RM) e depois por um totalizador de vazão e é então liberado para o meio-ambiente externo.

3.2.3.2. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA EXTRAÇÃO

Para a determinação da cinética de extração, foi utilizada uma célula de 300 mL (Thar Designs, Pittsburgh, PA, USA) cujas dimensões são 0,1286 m de altura e 0,0545 m de diâmetro. Na base da célula foi depositada uma camada de lã de vidro. A amostra foi acondicionada na célula através de pequenas alíquotas e empacotadas com a ajuda de um bastão cilíndrico para se evitar a formação de caminhos preferenciais. Outra camada de lã de vidro foi depositada no final do leito.

Foram realizados três ensaios para a determinação da cinética de extração. No primeiro ensaio utilizou-se uma coluna de vidro empacotada com o adsorvente Porapak Q (80/100 mesh, Lote 160, Supelco, Bellefonte, EUA), posicionada posteriormente à saída de CO₂ do frasco coletor para funcionar como um sistema de adsorção para captura de compostos voláteis provenientes do extrato que poderiam ser arrastados juntamente com o dióxido de carbono através da tubulação de saída do frasco coletor.

O segundo e o terceiro ensaios para determinação da cinética de extração foram realizados sem a coluna de adsorção, portanto, foi possível observar a diferença de rendimento com e sem o uso da coluna.

3.2.3.3. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA EXTRAÇÃO COM COLUNA DE ADSORÇÃO

No ensaio utilizando a coluna de adsorção, a coluna de extração foi preenchida com 120 g de matéria-prima, que resultou em uma densidade aparente igual a 414 kg/m^3 . Após a pressurização e um período estático de 20 min, o CO_2 foi admitido no sistema a uma vazão de $6,3 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$. A temperatura da válvula micrométrica (V4) foi mantida em 353,15 K

O banho de resfriamento termostático foi ajustado a uma temperatura de 263,15 K. Com todas as válvulas fechadas, a célula foi acoplada ao equipamento Spe-ed SFE. A temperatura de operação foi ajustada para 333,15 K e o frasco coletor, previamente tarado, foi posicionado na saída do extrator e parcialmente inserido em banho de gelo. A coluna de captura de voláteis foi acoplada na mangueira de saída do CO_2 . Quando o forno atingiu a temperatura de operação, abriu-se a válvula do cilindro de dióxido de carbono e a pressão foi ajustada para 30 MPa. Então, foi aberta a válvula de entrada de CO_2 e o sistema foi deixado em período estático durante 20 minutos, com a finalidade de permitir que as condições do leito fossem homogêneas. Para o início da extração, a válvula de saída de CO_2 foi aberta, para o controle da vazão utilizou-se a válvula micrométrica e para sua medida um rotâmetro, mantendo-a constante durante todo o procedimento.

Em intervalos de tempos pré-determinados, o frasco coletor e a coluna de adsorção previamente pesada foram substituídos por outros. Os ensaios foram realizados a uma pressão de 30 MPa e 333,15 K baseados nos dados de Peixoto et al. (2007).

Após o término da etapa de extração e despressurização, a linha de saída do sistema passou por uma limpeza com etanol (Ecibra, lote 17636, São Paulo, SP), a mistura coletada foi posteriormente levada ao evaporador rotativo para eliminação do etanol e quantificação da massa de extrato retida nas tubulações da unidade de extração.

3.2.3.4. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA EXTRAÇÃO SEM COLUNA DE ADSORÇÃO

O procedimento adotado para a determinação da cinética de extração sem a coluna de adsorção foi o mesmo discutido anteriormente, excetuando-se a presença da coluna de captura de voláteis. Para os dois ensaios cinéticos realizados a coluna foi preenchida com 120 g de matéria-prima e a densidade aparente do leito foi mantida em 414 kg/m³. Da mesma maneira que para o primeiro caso, após a pressurização e um período estático de 20 min, o CO₂ foi admitido no sistema a uma vazão de $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s. A temperatura da válvula micrométrica foi mantida em 353,15 K com as mesmas condições de operação anteriormente utilizadas. Para a última cinética foi utilizada uma vazão de $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s.

3.2.3.5. UNIDADE PILOTO (2 × 5L)

O aumento de escala foi realizado na unidade Piloto (Thar Technologies, modelo SFE-2X5LLF-2-FMC, Pittsburgh, EUA), apresentada na Figura 3.7, atualmente instalada no LASEFI e adquirida no âmbito do projeto PITE-FAPESP (05/60485-1)³. Na Figura 3.8 encontra-se o fluxograma da unidade de extração.

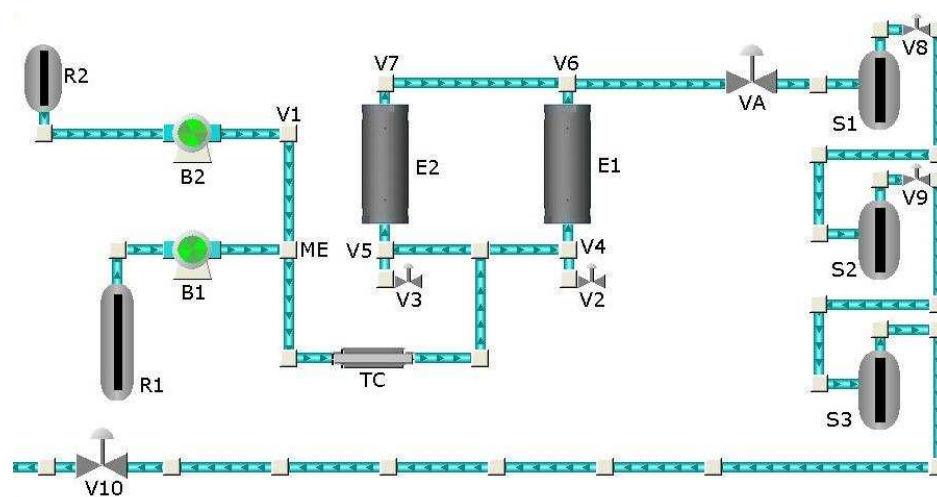
³ O estudo de aumento de escala está sendo desenvolvido pela doutoranda Juliana M. do Prado dentro do escopo do projeto PITE. Como a pitanga foi uma das plantas do projeto selecionadas pela Centroflora para o estudo de aumento de escala, este estudo foi realizado em conjunto com a doutoranda Juliana M. do Prado.



Figura 3.7. Unidade piloto 2 x 5L do LASEFI.

O sistema da Figura 3.8 consiste em dois extratores com volume de 5L cada, envoltos por uma manta de aquecimento de 2000 W de potência. Os extratores operam de forma alternada simulando um processo contínuo, assim, enquanto um extrator está em uso, o outro extrator passa pelo processo de despressurização, retirada da matriz vegetal, empacotamento e pressurização. O sistema possui duas bombas: B1 (bomba de CO₂), com capacidade máxima de bombeamento de 200 g/min, e B2 (bomba de co-solvente), com capacidade máxima de 50 g/min. O CO₂ é resfriado (previamente à entrada em B1) a 263,15 K em banho com etileno glicol e água, e em seguida passa por um medidor de vazão. Quando se utiliza co-solvente, este é misturado ao CO₂ no misturador estático (ME). Após a passagem pela bomba, a mistura de CO₂ + co-solvente (quando este for utilizado) é então aquecida no trocador de calor (TC) até a temperatura de operação antes de sua entrada no extrator. A matéria-prima encontra-se empacotada dentro do extrator em célula de *nylon* de abertura 80 mesh (abertura 0,177 mm) e mesmas dimensões do extrator. Após a passagem pelo extrator o sistema solvente + extrato passa pelos três separadores que estão conectados em série, os quais podem ser operados em diferentes temperaturas e pressões de operação, com o objetivo de haver uma separação fracionada.

Todo o sistema de controle de pressão, vazão e temperatura é automatizado, com exceção das válvulas V8, V9 e V10. A válvula automática (VA) é responsável pelo controle de pressão do sistema, enquanto as bombas B1 e B2 controlam a vazão, e um sistema de termopares controla as temperaturas. Todos estes equipamentos estão conectados a um computador que controla os parâmetros a partir dos valores definidos pelo usuário. O banho de resfriamento do CO₂ e o medidor de vazão devem ser manipulados à parte do computador.



R1 – reservatório de CO₂
 R2 – reservatório de co-solvente
 B1 – bomba de CO₂
 B2 – bomba de co-solvente
 ME – misturador de CO₂ e co-solvente
 TC – trocador de calor
 E1 – extrator 1
 E2 – extrator 2
 S1 – separador 1
 S2 – separador 2
 S3 – separador 3

Válvulas
 V1 – saída de co-solvente
 V2 – purga do extrator 1
 V3 – purga do extrator 2
 V4 – entrada no extrator 1
 V5 – entrada no extrator 2
 V6 – saída do extrator 1
 V7 – saída do extrator 2
 V8 – controle de pressão no separador 1
 V9 – controle de pressão no separador 2
 V10 – controle de pressão no separador 3
 VA – válvula automática (controle de pressão dos extratores)

Figura 3.8. Diagrama da unidade SFE Piloto.

Para o estudo de aumento de escala, teve-se como referência a cinética de extração realizada com vazão de $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s, 333,15 K, 30 MPa e alimentação de 0,120 kg, seguindo o critério de aumento de escala em que se mantém constante a proporção entre a massa de solvente e a massa de matéria-prima apresentada na Equação 3.4, segundo Martínez (2005).

$$\frac{Q_{CO_2 2}}{Q_{CO_2 1}} = \left(\frac{F_2}{F_1} \right) \quad (3.4)$$

Onde:

$Q_{CO_2, i}$ é a vazão mássica do solvente nas unidades 1 e 2;

F_i é a massa de alimentação de matéria-prima nas unidades 1 e 2.

Para a cinética de extração, apenas uma coluna de extração foi utilizada e empacotada com 2,072 kg de matéria-prima, resultando em uma densidade aparente de 402 kg/m³. De acordo com a equação acima, a vazão de CO₂ utilizada foi de $1,5 \times 10^{-3}$ kg/s (90 g/min), a temperatura da válvula foi de 333,15 K referente à máxima permitida, resultando em um aumento de escala de 17 vezes.

Para os separadores foram selecionadas as seguintes condições de operação: S1 (10 MPa/333,15 K); S2 (7 MPa/303,15 K) e S3 (3 MPa /313,15 K). A condição para S3 inicialmente selecionada era de 4 MPa, porém observou-se uma pequena perda de extrato na saída deste separador com a corrente de CO₂, portanto, optou-se por diminuir a pressão para 3 MPa.

Para o estudo do aumento de escala na unidade piloto, foram selecionados quatro pontos do ensaio cinético de referência realizado na unidade Spe-ed, assim em cada ponto da cinética o processo era interrompido, o extrator era mantido pressurizado e os separadores despressurizados para coleta de extrato. Os tempos de coleta de extrato selecionados foram: 40, 80, 120 e 180 minutos.

3.2.4. AJUSTE DA CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO

Os dados experimentais das curvas globais de extração foram ajustados a um spline usando três linhas retas. O ajuste foi realizado usando os procedimentos PRC REG do *software* SAS Learning Edition 8.02⁴ seguido pelo procedimento PROC NLIN do mesmo *software*, segundo Rodrigues et al. (2002).

3.2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS

3.2.5.1. CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

O perfil da composição dos extratos foi determinado qualitativamente através da técnica de separação por cromatografia em camada delgada (CCD), seguindo a metodologia de Wagner e Bladt (2001) com algumas modificações. Esta técnica consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana. É considerada de fácil compreensão e execução, com separações em breve espaço de tempo, versatilidade, grande reprodutibilidade e baixo custo.

Utilizou-se cromatofolhas de alumínio com fase estacionária de sílica gel F₂₅₄ (CCF-C/25, Merk KGaA, Darmstadt, Alemanha), a fase móvel foi composta de hexano (Merk, lote K38169674, Darmstadt, Alemanha) e acetato de etila P.A. (Merck KGaA, Lote: K38466423, Darmstadt, Alemanha) na proporção de (80:20). Utilizou-se solução reveladora de flavonóides (NP/PEG) e terpenóides (solução de anisaldeído (AS)). Os padrões utilizados foram: ácido caféico (Sigma Aldrich Inc, Lote 086K1885, St. Louis, EUA) (1P); 7-*hidroxi-cumarina* (Sigma Aldrich Inc, lote 534889-196, St. Louis, EUA) (2P); *trans-cariofileno* (Sigma Aldrich Inc, lote 38H2503, St. Louis, EUA) (3P); terpinen-4-ol (ACROS organics, lote A0155203, New Jersey, USA) (4P); terpineol (Sigma Aldrich Inc, lote 68H2517, St. Louis, EUA) (5P) e 1-linalol (Sigma Aldrich Inc, lote 68H3489, St. Louis, EUA) (6P).

⁴SAS, Software SAS produzido pelo SAS Institute, 2002.

Foram utilizados extratos diluídos em acetato de etila na concentração de 15 mg/mL, referentes a seis pontos da curva global de extração: 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min), e os padrões citados acima enumerados (1P, 2P, 3P, 4P, 5P e 6P) foram diluídos em concentração de 5mg/mL também em acetato de etila. Com auxílio de um capilar as soluções foram aplicadas na cromatofolha e posteriormente eluídas em cubas de vidro contendo a fase móvel. A placa foi retirada da cuba e colocada para secar até que estivesse livre de solvente da fase móvel. Para os compostos que não emitiram manchas na região do visível, a leitura foi realizada através de luz ultravioleta de curto comprimento de onda, 254 nm, e longo comprimento de onda, 365 nm. Para os compostos que não emitiram fluorescências sob luz ultravioleta, as cromatofolhas foram borrifadas com as soluções reveladoras: (NP/PEG) para visualização de flavonóides e (AS) para visualização de terpenóides. Depois da revelação, as bandas foram visualizadas novamente sob luz ultravioleta. As placas borrifadas com revelador anisaldeído (AS) foram levadas à estufa a 283,15 K para completa revelação dos compostos e foram visualizadas na região do visível e sob luz ultravioleta novamente.

3.2.5.2. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

Os extratos foram caracterizados quanto a composição química por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) (modelo QP-5000, Shimadzu); esta análise foi realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp IQ-UNICAMP.

Foram pesados 10 mg da amostra e dissolveu-se em 1,0 mL de acetato de etila (pureza 99,9%). Houve a injeção de 1,0 µl da solução, gás de arraste hélio 1,1mL/min, temperatura do injetor de 493,15 K e modo Split de (1:20); e temperatura do detector de 553 K.

Foi utilizada coluna capilar HP-5MS apolar (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). A temperatura inicial foi de 333,16 K e elevada a 519,15 K, à taxa de 3 K/min.

Para a identificação dos compostos, fez-se a interpretação e comparação dos espectros de massas obtidos com as bases de dados de espectros de massa NIST105,

NIST21 e WILEY139. O programa AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution Mass & Identification System) foi utilizado para a interpretação dos espectros de massas quando haviam diferenças significativas entre o espectro de massas obtido e o encontrado na biblioteca.

3.2.6. CÁLCULO DO CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO

Para o cálculo do custo de manufatura do extrato das folhas secas de pitanga, através do simulador SuperPro Designer[®], foi levado em consideração os mesmos critérios adotados para o aumento de escala de SFE descrito para a matéria-prima macela na etapa de simulação de processos (seção 3.1.4). Portanto, o processo já desenvolvido para simulação do processo SFE (Figura 3.3) considera além do tanque de CO₂, um tanque para co-solvente e um destilador para separação deste do extrato, assim, o processo foi modificado, pois para as folhas secas de pitanga não se fez uso do co-solvente. O processo modificado pode ser observado na Figura 3.9.

Através do ajuste linear de 3 retas à curva obtida pela cinética de extração obteve-se os parâmetros gerados pelo SAS (seção 3.2.4) necessários para avaliar o comportamento do sistema em relação ao rendimento e viabilidade do processo. Levando em consideração os critérios de aumento de escala em que se mantém constante o rendimento, tempo de extração, a razão entre a massa de solvente e a massa de alimentação (S/F) e a densidade aparente, foi possível calcular a massa de alimentação e a quantidade de CO₂ utilizada no processo, de 110,2 kg de MP e 782,42 kg CO₂. O aumento de escala foi estudado para um processo de 300 L.

As condições utilizadas para o aumento de escala e estimativa de custo de manufatura para o processo de extração das folhas de pitanga estão apresentadas na Tabela 3.5. Estas condições referem-se ao tempo de extração t_{CER2} , tempo que corresponde a 60 % de recuperação do extrato. Considerou-se dois extratores de 300L, operando de forma semi-contínua.

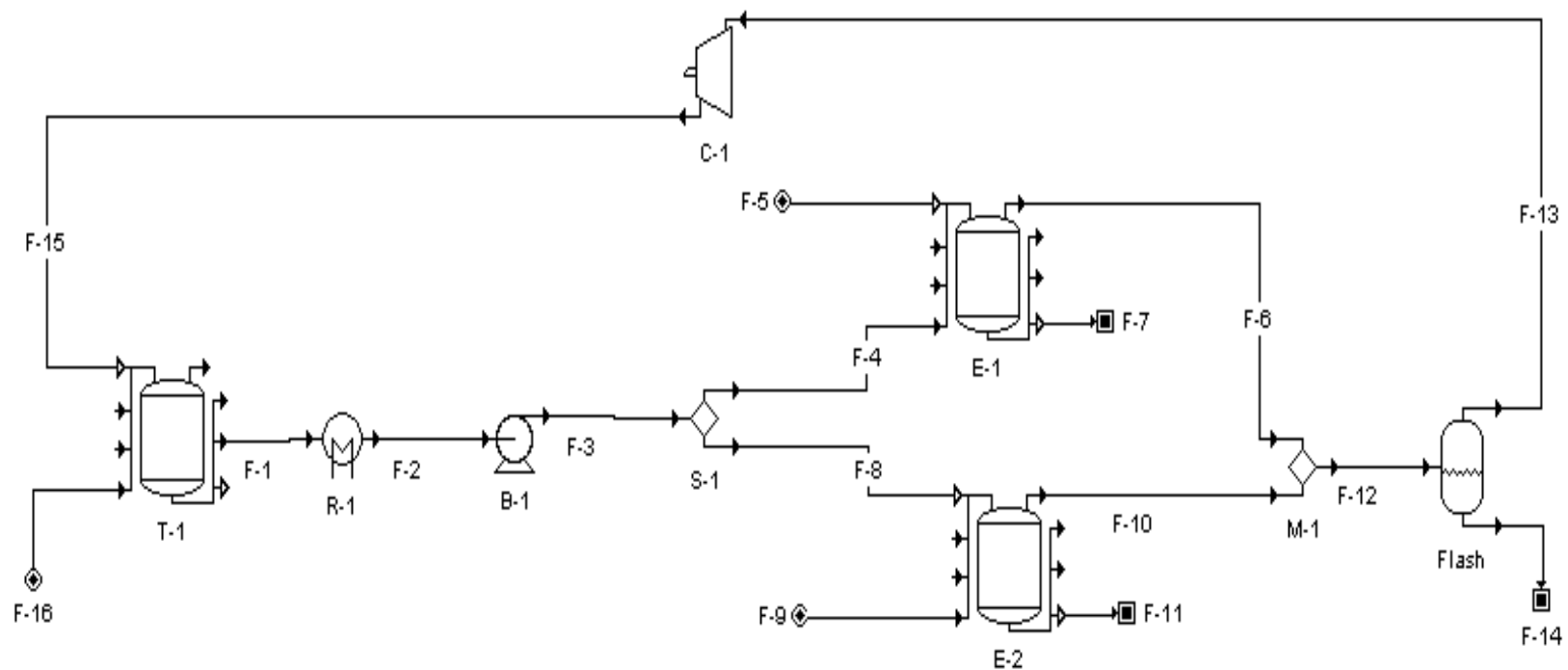


Figura 3.9. Fluxograma do processo de extração supercrítica (SFE) sem co-solvente escala industrial montado no simulador SuperPro Designer[®] (Processo desenvolvido por I. M. Prado¹).

A etapa de separação foi estudada como descrito anteriormente para macela, considerando um tanque *flash* não-ideal. Foram estudadas duas condições de pressão e três temperaturas; 3 MPa a 273, 283 e 293 K; e 4 MPa a 283 e 293 K. O sistema foi operado de forma isotérmica a fim de se obter uma menor perda de extrato na corrente de CO₂ (fase leve) e menor perda de CO₂ na corrente de extrato (fase pesada) durante a etapa de separação.

Tabela 3.5. Dados utilizados para cálculo do custo de manufatura pelo simulador.

Unidade industrial	2 extratores de 0,3 m ³ (1.500.000,00)
Depreciação	10 % /ano
Temperatura (K)	333,15
Pressão de extração (MPa)	30
Umidade	11,28 %
t _{CER2} (min)	148
Rendimento em t _{CER2}	1,26 %
Densidade aparente (kg/m ³)	414
Vazão de CO ₂ (kg/s)	8,82 x 10 ⁻⁵
S/F (massa solvente/massa de alimentação)	7,1
Custo de CO ₂ (US\$/kg)	0,10
Custo da matéria-prima (US\$/kg)*	3,9
Custo água de resfriamento (US\$/1000kg)	14,80
Custo do vapor saturado (US\$/1000 kg)	16,22
Custo da energia elétrica (US\$/kWh)	6,00 / kWh
Operador (US\$/hora)	3,00

*Informação fornecida pela empresa Centroflora (Botucatu, SP)

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em duas partes, a primeira discute a etapa de simulação e avaliação econômica dos dois processos de extração com solvente a baixa pressão – LPSE, por agitação e percolação, para aumentos de escala em 50 L, 100 L e 300 L, assim como a comparação dos custos destes processos com o obtido no processo de extração supercrítica (SFE) em 300 L. A segunda etapa trata da parte experimental realizada com a matéria-prima folhas de pitanga (*Eugenia uniflora*) em que foi estudada a cinética da extração com e sem a coluna de captura de voláteis, posteriormente o aumento de escala em equipamento piloto e a avaliação econômica pelo simulador do custo de manufatura do extrato. Ainda análises por CCD e CG-EM, foram realizadas para identificação dos compostos presentes no extrato.

4.1. ETAPA SIMULAÇÃO

4.1.1. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE A BAIXA PRESSÃO POR PERCOLAÇÃO

A seleção da condição de extração foi baseada no estudo realizado por Takeuchi (2008). Em escala de laboratório, os experimentos foram realizados com razões de 20:1 e 100:1 (v:m) de volume de solvente sobre massa de alimentação o que resultou em um rendimento de 6,4 e 6,2 %, respectivamente. A massa de soluto foi de 1,6 g com solvente etanol em um tempo de extração de 3 horas. Segundo Takeuchi (2008), a quantidade de solvente não parece influenciar significativamente o rendimento do método nas duas condições analisadas, e que devido à elevada quantidade de solvente evaporado, parte dos compostos pode ter sido perdido, mostrando que é mais vantajosa a utilização de menores quantidades de solvente.

Portanto, diante dos rendimentos obtidos e razão de solvente sobre massa de alimentação, a condição de extração selecionada foi de 20:1 (v:m) de etanol:macela com rendimento de 6,4 %.

4.1.2. ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA

4.1.2.1. DIMENSÃO

A Tabela 4.1 mostra as dimensões dos equipamentos calculados pelo simulador para os extratores de 50 L, 100 L e 300 L.

Tabela 4.1. Dimensão dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE por Percolação.

Equipamento	Quantidade	Dimensão		
		50 L	100 L	300 L
<i>Tanque extrator</i>	2	55,98 L	111,92 L	335,79 L
<i>Tanque (Solução Extrato)</i>	1	103,28 L	206,48 L	619,46 L
<i>Tanque (solvente reciclado)</i>	1	104,69 L	209,30 L	627,91 L
<i>Bomba Centrífuga 1</i>	1	2,55 W	5,10 W	15,3 W
<i>Bomba Centrífuga 2</i>	1	2,55 W	5,10 W	15,3 W
<i>Bomba Centrífuga 3</i>	1	4,52 W	9,83 W	29,5 W
<i>Evaporador Múltiplo Efeito</i>	1	0,05 m ²	0,11 m ²	0,32 m ²
<i>Condensador</i>	1	0,49 m ²	0,98 m ²	2,94 m ²

4.1.2.2. CUSTOS

Os custos obtidos pelo simulador SuperPro podem ser observados na Tabela 4.2, entretanto, os valores foram ajustados considerando a inflação do ano de 2005 pelo próprio *software*.

Tabela 4.2. Preço dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE por Percolação⁵.

Equipamentos	Quantidade	Preço (US\$)		
		50 L	100 L	300 L
<i>Tanque extrator</i>	2	4.000	5.000	7.000
<i>Tanque (Solução Extrato)</i>	1	4.000	6.000	7.000
<i>Tanque (solvente reciclado)</i>	1	5.000	6.000	9.000
<i>Bomba Centrífuga</i>	1	2.000	2.000	2.000
<i>Evaporador Múltiplo Efeito</i>	1	79.000	105.000	124.000
<i>Condensador</i>	1	28.000	28.000	28.000

Pode-se observar que o aumento dos custos conforme o tamanho dos equipamentos não é proporcional. Assim, plantas com maior capacidade de processamento parecem ser mais atrativas do ponto de vista custo × benefício. No entanto, é importante observar que o processamento de produtos naturais muitas vezes envolve pouca disponibilidade de matéria-prima, não justificando assim o super dimensionamento de uma unidade de extração.

4.1.2.3. UTILIDADES

A demanda pelas utilidades, operadores e materiais assim como seu custo final foram calculados pelo simulador SuperPro e podem ser observados na Tabela 4.3 para o extrator de 50 L, na Tabela 4.4 para o extrator de 100 L e na Tabela 4.5 para o extrator de 300 L.

⁵ Valores ajustados para inflação de acordo com ano de referência de 2005 pelo software SuperPro.

Tabela 4.3. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação referente ao extrator de 50 L.

Material	Unidade	Demanda	Custo
			US\$
<i>Etanol</i>	kg	106.105	8.000
<i>Matéria-prima</i>	kg	6.325	76.000
<i>Água</i>	kg	652	-
Utilidades			
<i>Eletricidade</i>	kWh	58.841	3.530
<i>Água de resfriamento</i>	kg	2.223.874	32.913
<i>Vapor saturado</i>	kg	118.982	1.930
Operador	h	23.419	141.000

Tabela 4.4. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação referente ao extrator de 100 L.

Material	Unidade	Demanda	Custo
			US\$
<i>Etanol</i>	kg	212.236	17.000
<i>Matéria-prima</i>	kg	12.651	152.000
<i>Água</i>	kg	1.305	-
Utilidades			
<i>Eletricidade</i>	kWh	58.894	3.534
<i>Água de resfriamento</i>	kg	4.003.082	59.253
<i>Vapor saturado</i>	kg	237.994	3.860
Operador	h	23.419	141.000

Tabela 4.5. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação referente ao extrator de 300 L.

Material	Demanda		Custo
	Unidade		US\$
<i>Etanol</i>	kg	636.734	51.000
<i>Matéria-prima</i>	kg	37.953	455.000
<i>Água</i>	kg	3.914	-
Utilidades			
<i>Eletricidade</i>	kWh	59.106	3.546
<i>Água de resfriamento</i>	kg	12.011.237	177.766
<i>Vapor saturado</i>	kg	714.010	11.581
Operador	h	23.419	141.000

4.1.2.4. CÁLCULO DOS CUSTOS DE MANUFATURA

As Tabelas 4.6 a 4.11 mostram todos os valores estimados para o custo total do processo, estes se apresentam em relatórios de avaliação econômica seguido da análise de rentabilidade do processo, podendo ser observados o investimento e o custo de manufatura total do produto obtido nos processos considerando um tempo de retorno em torno de 10 anos. As Tabela 4.6 e 4.7 referem-se ao extrator de 50 L; as Tabela 4.8 e 4.9 ao extrator de 100 L, e as Tabela 4.10 e 4.11 ao extrator de 300 L.

Tabela 4.6. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 50 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	390.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	24.000 US\$
Capital Fixo Estimado	324.000 US\$
Custo de operação	328.000 US\$ / ano

Tabela 4.7. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 50 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-108 (solvente reciclado)</i>	92.640 kg / ano
<i>Corrente Extrato</i>	403 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	814,46 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	840,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Extrato</i>	339.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	9,24 anos

Tabela 4.8. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 100 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	502.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	34.000 US\$
Capital Fixo Estimado	414.000 US\$
Custo de operação	460.000 US\$ / ano

Tabela 4.9. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 100 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-108 (solvente reciclado)</i>	185.302 kg / ano
<i>Corrente Extrato</i>	809 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	567,86 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	570,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Extrato</i>	461.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	10,93 anos

Tabela 4.10. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 300 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	602.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	76.000 US\$
Capital Fixo Estimado	465.000 US\$
Custo de operação	932.000 US\$ / ano

Tabela 4.11. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para LPSE por percolação para o extrator de 300 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-108 (solvente reciclado)</i>	55.928 kg / ano
<i>Corrente Extrato</i>	2.428 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	384,00 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	389,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Extrato</i>	937.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	10,25 anos

O simulador calculou um tempo total de processo de 6,18 h obtendo-se 1301 bateladas/ano. Através da avaliação econômica dos custos estimados pelo simulador, pode-se afirmar que diante dos resultados obtidos, o aumento de escala para o processo 300 L mostrou mais vantajoso se comparado com os aumentos para 50 L e 100 L.

O custo de capital fixo está diretamente relacionado com o preço dos equipamentos requeridos no processo e aos fatores inseridos no simulador relacionado às taxas para obtenção do capital de investimento total do processo. Portanto, antes que uma planta industrial possa ser colocada em operação, uma grande quantidade de capital deve

estar disponível para comprar e instalar os maquinários e equipamentos exigidos, assim como a disponibilidade de capital para instalações, controles e serviços.

O capital total de investimento representa o capital necessário para instalação dos equipamentos do processo com todos os componentes que são necessários para uma completa operação do mesmo. Pelos dados apresentados, os custos fornecidos dos equipamentos pelo simulador incluindo o fator de correção da inflação para o ano de 2005 afetam diretamente o capital direto, portanto, estes são maiores para o processo de 300 L, mesmo podendo ser observado uma pequena diferença nos custos fixos diretos dos processos de 50 L e 100 L. Este comportamento é justificado pela estimativa feita pelo simulador por um valor maior ou menor (arredondamento) quando este calcula os valores finais para cada equipamento. Então, diante dos valores fornecidos para os equipamentos pelo simulador, podem-se justificar os valores obtidos para o capital de investimento e capital fixo direto para os três aumentos.

O capital de funcionamento, mais conhecido como capital de giro, está relacionado com alguns fatores como a quantidade de capital investido em matéria-prima, produto acabado e pagamento mensal de despesas com funcionamento da empresa. Geralmente no relatório do capital de funcionamento de um processo industrial, um mês de matéria-prima adquirida deve ser garantido.

Outro fator que influencia no custo final do extrato para os aumentos realizados foi o custo de operação anual, este inclui o custo de matéria-prima, mão-de-obra e utilidades que para os processos foi o que representou maiores valores de custos. De acordo com Peters et al. (2003), o custo da matéria-prima varia de 10-80% do valor total do extrato. Para o extrator de 300 L este percentual é superado, sendo maior a demanda de matéria-prima e utilidades para o processo quando se aumenta a escala de produção.

Para uma análise econômica incluindo todos os custos de operação da planta, venda de produtos e retorno do capital de investimento, uns dos maiores fatores é a estimativa do custo total do produto. Este custo envolve o custo de manufatura, relacionado com o custo de operação e produção, e as despesas gerais. O custo do produto final foi calculado em base anual, sendo mais vantajosa por permitir um cálculo mais rápido dos

custos de operação além de permitir uma conveniente alternativa quando se considera grandes despesas.

Porém, o investimento para construção de uma planta industrial de 300L seria mais vantajoso para um retorno em 10 anos de funcionamento ao se comparar com escalas menores, pois quando se compara o custo total de investimento pela quantidade de extrato produzido ao ano (US\$/kg) para cada extrator têm-se respectivamente: 0,97 US\$/kg para 50L, 0,62 US\$/kg para 100L e 0,25 US\$/kg para 300L, justificando o baixo custo do extrato obtido, assim como a viabilidade de implantação do processo em escala industrial.

4.1.3. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE A BAIXA PRESSÃO POR AGITAÇÃO

A seleção da condição de extração foi baseada no estudo realizado por Takeuchi et al. (2009). Os experimentos foram realizados numa proporção de volume de solvente para massa de alimentação de 25:1, sob agitação de 1 hora. A massa de matéria-prima utilizada foi de 2g com solvente etanol e o rendimento obtido foi de 3,9 %.

4.1.4. ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA

4.1.4.1. DIMENSÃO

A Tabela 4.12 mostra as dimensões dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para os extratores de 50 L, 100 L e 300 L.

Tabela 4.12. Dimensão dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado.

Equipamento	Quantidade	Dimensão		
		50 L	100 L	300 L
<i>Tanque extrator</i>	2	56,93 L	111,86 L	335,60 L
<i>Tanque (Solução Extrato)</i>	1	106,08 L	208,33 L	625,03 L
<i>Tanque (solvente reciclado)</i>	1	105,55 L	211,14 L	633,44 L
<i>Bomba Centrífuga</i>	1	15,15 W	29,76 W	89,29 W
<i>Evaporador Múltiplo Efeito</i>	1	0,16 m ²	0,32 m ²	0,97 m ²
<i>Condensador</i>	1	1,48 m ²	2,97 m ²	8,9 m ²

4.1.4.2. CUSTO

Os custos obtidos pelo simulador referentes aos equipamentos inseridos podem ser observados na Tabela 4.13, os valores foram ajustados para inflação referente ao ano de 2005.

Tabela 4.13. Preço dos equipamentos calculados pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado ⁶.

Equipamentos	Quantidade	Preço (US\$)		
		50 L	100 L	300 L
<i>Tanque extrator + agitador</i>	2	5.000	7.000	9.000
<i>Tanque (Solução Extrato)</i>	1	4.000	7.000	9.000
<i>Tanque (solvente reciclado)</i>	1	5.000	6.000	9.000
<i>Bomba Centrífuga</i>	1	2.000	4.000	5.000
<i>Evaporador Múltiplo Efeito</i>	1	119.000	139.000	233.000
<i>Condensador</i>	1	28.000	28.000	28.000

4.1.4.3. UTILIDADES

Os dados de utilidades inseridos para o processo LPSE em tanque agitado foram os mesmos inseridos para o processo de percolação. A demanda por operadores e materiais assim como seu custo final foram calculados pelo simulador podem ser observados na Tabela 4.14 para o aumento de 50 L, Tabela 4.15 para o extrator de 100 L e Tabela 4.16 para o para o extrator de 300 L.

⁶ Valores ajustados para inflação de acordo com ano de referência de 2005 pelo software SuperPro.

Tabela 4.14. Demanda e Custo anual das utilidades calculados pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 50 L.

Material	Demanda		Custo
	Unidade		US\$
<i>Etanol</i>	kg	287.615	23.000
<i>Matéria-prima</i>	kg	13.718	165.000
<i>Água</i>	kg	1.530	-
Utilidades			
<i>Eletricidade</i>	kWh	62.433	3.746
<i>Água de resfriamento</i>	kg	4.744.305	70.216
<i>Vapor saturado</i>	kg	316.791	5.138
Operador	h	22.807	137.000

Tabela 4.15. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 100 L.

Material	Demanda		Custo
	Unidade		US\$
<i>Etanol</i>	kg	575.307	46.000
<i>Matéria-prima</i>	kg	27.436	329.000
<i>Água</i>	kg	3.060	-
Utilidades			
<i>Eletricidade</i>	kWh	58.795	3.528
<i>Água de resfriamento</i>	kg	10.852.042	160.610
<i>Vapor saturado</i>	kg	644.021	10.446
Operador	h	22.807	137.000

Tabela 4.16. Demanda e Custo anual das utilidades calculada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 300 L.

Material	Unidade	Demanda	Custo
			US\$
<i>Etanol</i>	kg	1.725.996	138.000
<i>Matéria-prima</i>	kg	82.309	988.000
<i>Água</i>	kg	9.181	-
Utilidades			
<i>Eletricidade</i>	kWh	61.362	3.682
<i>Água de resfriamento</i>	kg	32.557.557	481.852
<i>Vapor saturado</i>	kg	1.932.147	31.339
Operador	h	22.807	137.000

4.1.4.4. CÁLCULO DOS CUSTOS DE MANUFATURA

Nas Tabelas 4.17 a 4.22 estão dispostos todos os valores estimados para o custo total do processo, estes se apresentam em relatórios de avaliação econômica seguido da análise de rentabilidade do processo, nestes podem ser observados o custo total de investimento e o custo total do produto obtido nos processos considerando um tempo de retorno em torno de 10 anos. As Tabelas 4.17 e 4.18 referem-se ao extrator de 50 L, as Tabelas 4.19 e 4.20 ao extrator de 100 L, as Tabelas 4.21 e 4.22 ao extrator de 300 L.

Tabela 4.17. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 50 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	503.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	37.000 US\$
Capital Fixo Estimado	413.000 US\$
Custo de operação	487.000 US\$ / ano

Tabela 4.18. Análise de rentabilidade do processo realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 50 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-114 (solvente reciclado)</i>	251.111 kg / ano
<i>Corrente Extrato</i>	555 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	877,21 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	880,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Extrato</i>	488.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	11,02 anos

Tabela 4.19. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 100 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	605.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	65.000 US\$
Capital Fixo Estimado	478.000 US\$
Custo de operação	781.000 US\$ / ano

Tabela 4.20. Análise de rentabilidade do processo realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 100 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-108 (solvente reciclado)</i>	502.289 kg / ano
<i>Corrente Extrato</i>	1.117 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	698,73 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	710,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Extrato</i>	793.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	10,01 anos

Tabela 4.21. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 300 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	997.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	162.000 US\$
Capital Fixo Estimado	740.000 US\$
Custo de operação	1.918.000 US\$ / ano

Tabela 4.22. Análise de rentabilidade do processo realizada pelo simulador SuperPro para LPSE em tanque agitado para o extrator de 300 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-114 (solvente reciclado)</i>	1.506.932 kg / ano
<i>Corrente Extrato</i>	3.345 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	573,34 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	580,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Extrato</i>	1.940.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	10,45 anos

Tratando somente dos resultados obtidos para o processo de extração LPSE em tanque agitado, podemos notar o mesmo comportamento obtido para o processo de percolação. O simulador calculou um tempo total de processo de 2,18 h obtendo-se 3801 bateladas/ano.

O processamento em unidade de 300 L se mostra mais viável, pois se comparado o custo total de investimento pela quantidade de extrato obtido (US\$/kg) para cada dimensão de extrator como mostrado anteriormente para o processo de percolação,

temos os valores: 0,90 US\$/kg para 50 L; 0,54 US\$/kg para 100 L e 0,23 US\$/kg para 300 L.

Comparando-se os dois processos LPSE estudados (por percolação e em tanque agitado), pode ser observado que no processo de extração em tanque agitado a produção de extrato anual é mais elevada, mesmo sendo o rendimento de extração menor, fato este explicado pela diferença do tempo de extração entre os dois processos. O tempo de extração para o processo em tanque agitado é de 2,18 horas enquanto que para o processo por percolação é de 6,18 horas; isso faz com que a quantidade anual de extrato produzido para o processo de tanque agitado seja muito maior devido ao número de bateladas anuais.

Por outro lado, a diferença de 2,5 % no rendimento entre os dois processos é um fator marcante quando são comparadas as relações de massa de solvente por massa de alimentação (v:m): de 20:1 no processo por percolação e 25:1 para o processo em tanque agitado. Pois, com menor relação entre a massa de solvente por massa de alimentação (v:m) e maior rendimento, o processo por percolação se torna mais vantajoso, obtendo menor custo com utilidades e conseqüentemente menor custo do extrato final.

Fazendo uma comparação para o extrator de 300 L para os dois processos, pode-se notar que o custo de material e utilidades para o processo de percolação é menor; este comportamento é explicado devido aos parâmetros adotados para o cálculo da demanda de matéria-prima e solvente requeridos no processo. Portanto, considerando que no processo de extração em tanque agitado a matéria-prima era imersa no tanque com solvente, utilizou-se a densidade real (1100 kg/m^3), resultando em um volume muito maior de matéria-prima a ser alimentada no extrator, e conseqüentemente o aumento de todos os custos do processo. Este comportamento também é válido para os extratores de 50 L e 100 L.

Todos os fatores explicados anteriormente para o processo LPSE em percolação ligados ao custo de funcionamento, operacional e de investimento estão diretamente ligados com a demanda total de material, utilidades, equipamentos, operadores, e outros. Esta relação explica o comportamento dos custos referentes aos dois processos, em que a maior demanda do processo em tanque agitado não apresenta grande vantagem diante do processo de percolação.

Nas Tabelas 4.18, 4.20 e 4.22 ainda podem ser observados os preços de venda dos extratos quando considerado um tempo de retorno de 10 anos, assim, para os extratores de 50 L, 100 L e 300 L para os processos por percolação e em tanque agitado, o preço de venda do extrato foi um pouco maior do que custo de manufatura final do extrato obtido pelo simulador.

Diante deste quadro, o processo de extração por percolação é conhecido por ser mais eficiente e conseqüentemente mais utilizado nas indústrias de extração de óleos vegetais, pois a passagem do líquido extrator através da matriz vegetal, com o controle da vazão e com variação da mistura dos solventes de extração, otimiza o processo, permitindo uma maior eficiência.

Segundo a literatura (Anonymous,1997) as classes de estimativas para cálculo de custos variam de 1 a 5, dependendo do nível de definição do projeto. O cálculo de custo de manufatura realizado pelo simulador SuperPro Designer[®], pode ser considerado como sendo de classe 2 ou 3, para as quais o nível de definição do projeto varia de 30 % a 60 % e de 10 % a 40 % respectivamente, de acordo com a complexidade do projeto.

Takeuchi et al. (2009), realizaram estimativa de custo de manufatura do processo de extração LPSE em tanque agitado para extrato de macela para extrator de 400 L utilizando o modelo de Turton et al. (2003). Este modelo é considerado segundo ACEI (2007) como um modelo de cálculo de classe 4 ou 5 definindo o COM (custo de manufatura) como a soma de cinco fatores, custo fixo de investimento (FCI: *fixed cost of investment*), custo da mão de obra (COL: *cost of operational labor*), custo da matéria-prima (CRM: *cost of raw material*), custo do tratamento de resíduos (CWT: *cost of waste treatment*) e custo das utilidades (CUT: *cost of utilities*). A equação que descreve o cálculo de COM é (TURTON et al., 2003):

$$COM = 0,304 \times FCI + 2,73 \times COL + 1,23 \times (CRM + CWT + CUT) \quad (4.1)$$

Os autores chegaram a um custo final de US\$ 858,53 /kg de extrato de macela, que comparado com o obtido para o processo simulado pelo SuperPro Designer[®] referente ao aumento de 300L para LPSE em tanque agitado (US\$ 573,34/kg de extrato), demonstra

uma redução de aproximadamente 40%. Este comportamento pode estar relacionado com o nível de definição do projeto e pelos parâmetros adotados para o cálculo de custos dos dois métodos utilizados. Como a estimativa de custo de manufatura proposta por Turton (2003) é de classe 4 ou 5, é menor o número de informações necessárias para estimativa do custo de manufatura, sendo então empregada para decisões estratégicas como a de avançar ou recuar em um dado projeto. Geralmente, os custos de classe 4 ou 5 representam o limite superior do custo de manufatura, baseando-se em informações limitadas e consequentemente têm grande variação de precisão. Utiliza-se normalmente unidades grosseiras de custos/taxas entre outros parâmetros. Portanto, a redução no COM com o aumento do nível de definição do projeto, esteve de acordo com o esperado.

4.1.5. AUMENTO DE ESCALA E AVALIAÇÃO ECONÔMICA PARA O PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (SFE) PELO SIMULADOR SUPERPRO DESIGNER[®]

Para o cálculo do custo de manufatura em escala industrial para o extrator de 300L para o processo SFE, foram avaliadas previamente as condições de extração estudadas por Takeuchi (2008). A condição de extração de maior rendimento em quercetina, composto de interesse da extração, foi selecionada: 20 MPa e 318,15 K, com o uso de co-solvente etanol. O rendimento está relacionado ao tempo t_{CER} do processo, tempo em que o extrato é recuperado à uma taxa de extração constante. Assim, tem-se 2,5 % para o rendimento total do extrato nesta etapa e 0,21 % para o rendimento de quercetina. Para a avaliação econômica, foi considerado o rendimento total de extrato obtido na etapa t_{CER} de 109 min.

Tratando da etapa de separação *flash*, na Figura 4.1 pode ser observado o comportamento do custo de manufatura em função da perda de CO₂ e extrato pela variação de temperatura e pressão. Foi obtido menor COM (US\$ 585,49/kg) na condição de 298 K e 4 MPa, apresentando uma perda de 2,8 % de extrato e 26,7 % de CO₂. Os resultados apresentados pelo simulador indicam que a perda de CO₂ aumenta com a elevação na pressão e temperatura. Por outro lado, a perda de extrato é menor para condição de maior pressão (4 MPa) e menor temperatura (298 K). Portanto, do ponto de vista de custo, seria

mais vantajosa a maior perda de CO₂ para recuperação do extrato, já que este apresenta baixo custo.

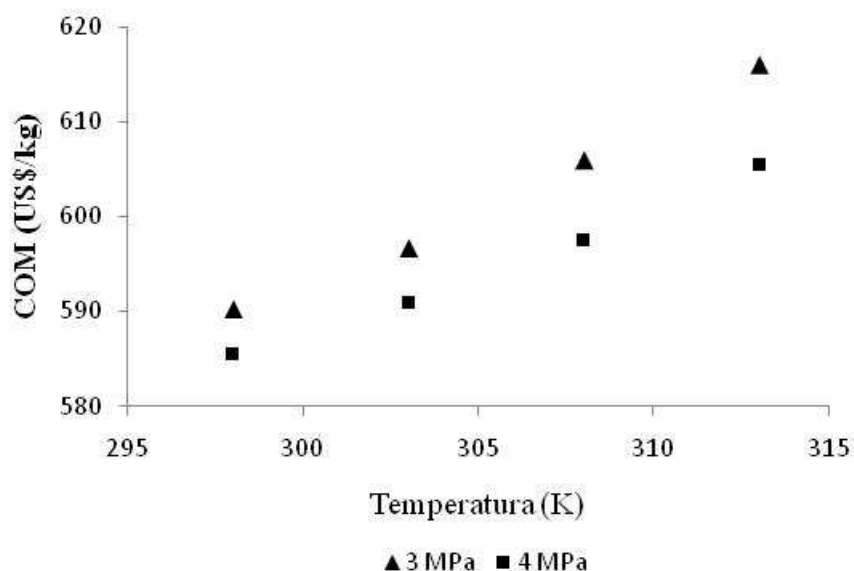


Figura 4.1. Impacto da variação da pressão e temperatura no tanque *flash* sobre o custo de manufatura do extrato de macela.

A seguir encontram os valores dos custos estimados pelo simulador SuperPro Designer[®] (Tabelas 4.23 a 4.25).

Tabela 4.23. Custo anual de material, utilidades e operadores calculado pelo simulador SuperPro para SFE em unidade contendo 2 extratores de 300 L.

	Custo US\$
Material	1.600.000
Utilidades	92.000
Operador	124.000

Tabela 4.24. Relatório de Avaliação Econômica realizada pelo simulador SuperPro para SFE em unidade de 300 L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	1.907.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	151.000 US\$
Capital Fixo Estimado	1.672.000 US\$
Custo de operação	1.849.000 US\$ / ano

Tabela 4.25. Análise de rentabilidade do processo SFE realizada pelo simulador SuperPro em unidade de 300 L.

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente F-22 (extrato)</i>	3.159 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	585,49 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	630,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Corrente F-15 (extrato)</i>	1.968.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	10,57 anos

O custo de manufatura para o extrato da macela obtido através da avaliação econômica do simulador no tempo t_{CER} do processo foi de US\$ 585,49/kg, para um tempo de retorno de 10,57 anos. O simulador calculou um tempo total de processo de 3,88 h obtendo-se 1854 bateladas/ano.

Para justificar o custo do extrato obtido via tecnologia supercrítica e a viabilidade do mesmo, foi realizada uma comparação dos métodos de extração para a matéria-prima macela. Na Tabela 4.26 é possível observar os dados de custo de manufatura obtidos para os três processos assim como a produtividade anual do extrato.

Tabela 4.26. Custo de manufatura e produtividade do processo para extrato da macela obtido por LPSE e SFE do extrato para a unidade de 300 L.

	COM (US\$/kg)	Produtividade (kg/ano)	Massa alimentação (kg)	Tempo processo (h)	Bateladas (kg/ano)
LPSE - percolação	384,01	2.428	11,6	6,18	1301
LPSE - tanque agitado	573,34	3.345	15,6	2,18	3801
SFE	585,49	3.159	35	3,88	1854

Diante dos resultados obtidos para custo de manufatura para os três processos de extração estudados é importante ressaltar as diferenças quanto aos parâmetros da extração adotados (densidade aparente ou real, relação S/F e tempo) e o rendimento destes, fatores fundamentais na estimativa da viabilidade do processo.

A elevada produtividade do processo de extração LPSE em tanque agitado está relacionada ao menor tempo de processo, gerando maior quantidade de bateladas em relação aos outros processos, tornando-o mais produtivo. Por outro lado, o aumento do custo de manufatura está diretamente relacionado com o elevado custo de utilidades do processo, apresentando-se pouco menor que o obtido por SFE. Portanto, o rendimento da extração LPSE em tanque agitado de 3,9 % é relativamente baixo para compensar as despesas gastas com utilidades e matéria-prima.

Dentro deste contexto, como anteriormente comentado para os dois processos LPSE, o tempo de extração de 2,18 horas e 6,18 horas nos processos em tanque agitado e percolação, respectivamente, resultou em uma grande diferença nos custos em consequência do elevado rendimento do processo por percolação (6,4 %) compensando o gasto com utilidades e matéria-prima, mesmo possuindo este método maior tempo de extração.

Um dos fatores que influenciou no custo do processo SFE foi o investimento elevado com utilidades e massa de matéria-prima processada requerido para o processo, como comprovado ser o fator que mais influencia no custo de manufatura dos processos. O rendimento da extração SFE de 2,5 % e tempo de extração de 3,88 horas, ao se comparar com o processo LPSE por percolação, com rendimento de 6,4 % e tempo de processo de 6,18 horas, adiciona vantagens ao processo SFE. Este fato pode ser explicado em consequência da diferença de 60 % no tempo de extração entre os processos, obtendo-se um menor número de bateladas para LPSE por percolação, e mesmo com uma diferença no custo de manufatura destes processos, de 65,6 %, o processo SFE é mais vantajoso do ponto de vista de produtividade (kg/ano).

O elevado capital de investimento do processo SFE está diretamente relacionado com o custo do equipamento, devido ao uso da alta pressão. Assim, ao relacionar da mesma forma como realizado anteriormente para os processos LPSE, a relação entre o custo do capital de investimento pela quantidade de extrato anual produzida (US\$/kg) teremos um valor de 603,67. Mesmo assim, ao se comparar ao capital de investimento obtido para todos os processos, assim como o custo de manufatura para cada um deles, pode-se afirmar que o elevado capital de investimento da SFE não se apresenta como um fator predominante no custo final do extrato.

4.2. ETAPA EXPERIMENTAL

4.2.1. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SPE-ED

As folhas secas de pitanga (*Eugenia uniflora*) utilizadas no experimento apresentaram umidade de 11,3% e densidade aparente do leito de 414 kg/m^3 , densidade real $1612,7 \text{ kg/m}^3$ e porosidade do leito de partículas (ϵ) de 0,74. Para realização dos experimentos, somente foram descartados os finos, desta forma, as massas retidas nas peneiras de mesh 16, 24, 32, 48 e 80 foram misturadas e bem homogeneizadas antes do início dos experimentos.

Com os parâmetros da condição de extração otimizada por Peixoto et al. (2007), realizou-se a cinética de extração na condição de 30 MPa e 333,15 K, sendo estas condições fixadas para todos os ensaios.

Inicialmente, foi realizada uma cinética de extração usando a coluna de captura de voláteis, pois, segundo Peixoto et al. (2007), há registros de presença de voláteis em folhas de pitanga. Por este motivo, adotou-se baixa vazão de solvente para a determinação da cinética, evitando-se que os compostos voláteis fossem perdidos por arraste com a corrente de CO_2 . A massa empacotada no extrator de 300 mL foi de 120 g e a vazão média adotada foi de $6,3 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$. O tempo de extração não foi pré-estabelecido; a extração foi realizada até não mais se observar saída de extrato no frasco, tentando ao máximo esgotar o leito. Assim, foi totalizado no final da extração um tempo de 480 min e uma razão S/F (massa de solvente por massa de alimentação) igual a 18.

O segundo ensaio cinético foi realizado nas mesmas condições de extração do primeiro, entretanto não utilizando a coluna de adsorção, a massa foi mantida em 120 g, com a mesma vazão média de $6,3 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$. Esta teve como finalidade, avaliar a importância (ou não) do uso da coluna de captura de voláteis no comportamento da curva global e o rendimento da extração comparando-a com os resultados da curva anterior obtida.

Como podem ser observadas na Figura 4.2, as curvas de extração apresentaram grande semelhança; a quantidade de voláteis capturados na coluna de adsorção foi pequena.

Portanto, a perda destes pelo arraste com CO_2 é pequena. O rendimento obtido foi de aproximadamente 2,1 % para as duas extrações e tempo de extração foi totalizado em 480 min.

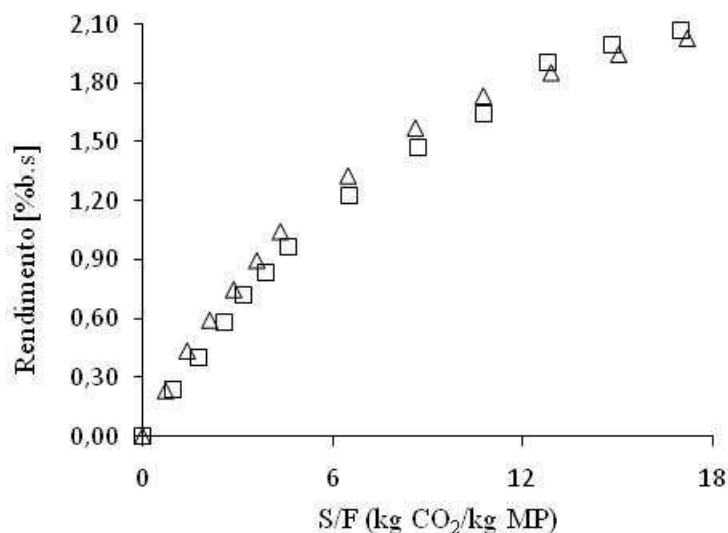


Figura 4.2. Curva de extração para o sistema folhas de pitanga/ CO_2 : SFE a 333,15 K e 30 MPa, tempo de extração de 480 min., $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s; (Δ) com coluna de adsorção; ($\square$) sem coluna de adsorção.

Diante deste comportamento, foi realizado um novo ensaio aumentando-se a vazão de CO_2 . Esta nova vazão foi adotada com intuito de aumentar o rendimento da extração, mas ao mesmo tempo sem que ocorresse a perda de compostos voláteis por arraste. A nova vazão utilizada foi de $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s, com as mesmas condições de temperatura e pressão, 30 MPa e 333,15 K, e mesma massa de matéria-prima empacotada, em extrator de 300 mL. O tempo de extração novamente não foi pré-estabelecido, com finalidade de se esgotar, mais ainda, o leito de extração. Desta vez, o tempo totalizado foi de 630 minutos, obtendo-se um rendimento de 2,14 %, bem próximo ao obtido nas outras extrações, resultando em uma relação S/F igual a 31.

Esta cinética foi realizada em duplicata e a média dos pontos obtidos foi ajustada ao spline linear de três retas apresentado na Figura 4.3.

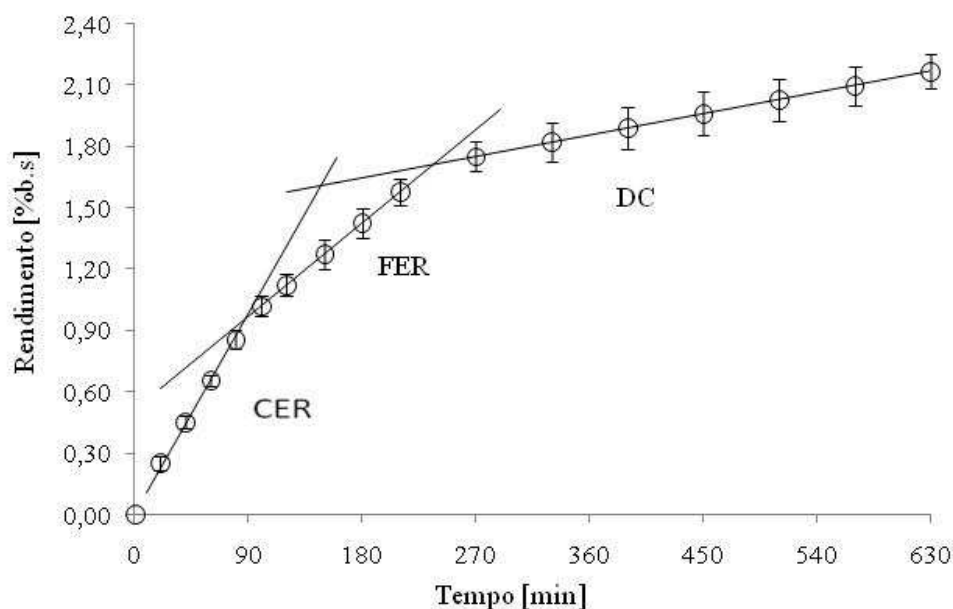


Figura 4.3. Curva de extração para o sistema folhas de pitanga/ CO_2 : SFE a 333,15 K e 30 MPa, tempo de extração de 630 min., $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s.

Por meio do ajuste, foram determinados os parâmetros do processo, t_{CER} e t_{FER} . Segundo Ferreira et al. (1999), através da determinação destes parâmetros é possível otimizar o processo SFE, mas para isso, é necessário o conhecimento de características termodinâmicas (solubilidade e seletividade), bem como as características cinéticas (taxa de transferência de massa).

Os três períodos de taxa de extração são mostrados: taxa de extração constante (CER) na qual o extrato é recuperado a uma taxa constante, sendo predominante a transferência de massa por convecção; taxa de extração decrescente (FER) na qual há um decréscimo na taxa de extração, uma vez que a transferência de massa tanto por convecção quanto por difusão são importantes e o período difusional (DC), onde a transferência de massa é limitada pela difusão no interior das partículas.

Na Figura 4.3 a inclinação da primeira reta representa a taxa de transferência de massa da etapa CER. O tempo que corresponde à interseção das duas primeiras retas é o t_{CER} , que, em geral, representa o tempo mínimo de duração de um ciclo de SFE; o tempo de interseção entre a segunda e a terceira retas é o t_{FER} , que em geral, representa a duração

máxima que um ciclo SFE pode ter para manter a viabilidade econômica do processo. Para o ensaio cinético realizado o t_{CER} foi de 92 min e o t_{FER} de 236 min.

No tempo correspondente ao t_{CER} (92 min), apenas 50 % do extrato foi recuperado enquanto que no t_{FER} (236 min) o rendimento foi 80 %. Para o ajuste com três retas, pode-se ainda definir o t_{CER2} , sendo este o ponto de interseção entre a primeira e a terceira retas (MEIRELES, 2008). Assim, quando o t_{CER} é curto, este pode não ser um tempo de ciclo viável, sendo que apenas 50 % do extrato foi recuperado. Neste caso, um tempo de ciclo igual a t_{CER2} de 148 minutos, pode ser mais adequado, tendo em vista que neste período cerca de 60 % do extrato é recuperado.

É importante ressaltar que o tempo de ciclo referente ao processo não é determinado considerando-se unicamente sua duração, mas também a composição do extrato, que é uma variável de igual importância na otimização do processo e que definirá o grau de pureza do extrato em relação ao composto alvo.

Diante do comportamento das três curvas globais de extração realizadas, foi feito uma extração de rendimento global (X_o), definida como a quantidade de material solúvel que pode ser extraída de uma matriz vegetal a uma dada temperatura e pressão expressa como a razão entre a massa de material solúvel sobre a massa de substrato extraído.

O experimento foi realizado sob as mesmas condições utilizadas para a determinação da curva global de extração, 30 MPa, 333,15 K, razão S/F (massa de solvente por massa de alimentação) de 31, portanto, a vazão foi aumentada para $13,3 \times 10^{-5}$ kg/s durante 3 horas.

Na Figura 4.4 pode ser observado o comportamento das curvas de extração e do ponto obtido pelo rendimento global (X_o), sendo que a primeira curva se refere à média das duas curvas obtidas para tempo de extração de 480 minutos, com e sem a coluna de captura de voláteis, as quais apresentaram o mesmo comportamento.

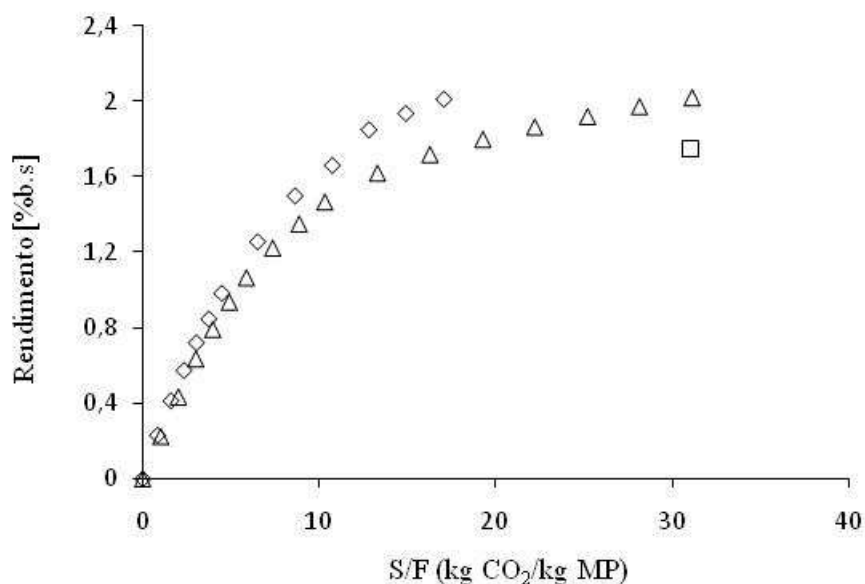


Figura 4.4. Curvas de extração (OECs) e X_0 para o sistema de folhas de pitanga/ CO_2 : SFE realizada a 333,15 K e 30 MPa em diferentes condições operacionais (◇) 480 min, 120g, $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s; (△) 630 min, 120g, $8,82 \times 10^{-5}$ kg/s; (□) 180 min, 46g, $13,3 \times 10^{-5}$ kg/s.

O rendimento global (X_0) obtido foi de 1,75%, esse baixo rendimento pode ter resultado do arraste de extrato com o CO_2 para a saída do frasco coletor devido à vazão alta adotada para as três horas de extração. Diante deste resultado, o comportamento das curvas cinéticas foi re-analisado.

O ajuste ao spline linear para a curva cinética média de extração com e sem coluna de adsorção na vazão de $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s pode ser observada na Figura 4.5. Para o ajuste da curva foi obtido 91 min para o t_{CER} e 229 min t_{FER} .

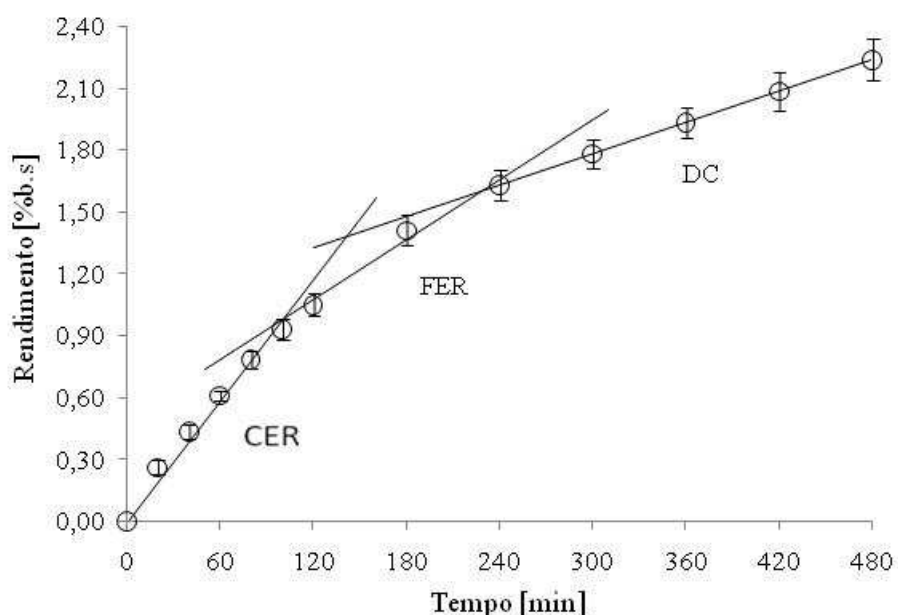


Figura 4.5. Curva de extração para o sistema folhas de pitanga/ CO_2 : SFE realizada a 333,15 K e 30 MPa com tempo de extração de 480 min., $6,3 \times 10^{-5}$ kg/s.

Diante dos ajustes para as curvas de extração (Figura 4.3 e 4.4) pode-se notar que apesar das curvas cinéticas terem sido realizadas em tempos diferentes, 630 min e 480 min, respectivamente, diante dos rendimentos obtidos para cada ponto da curva, ambas atingiram a etapa DC (etapa do período difusional) da cinética. Motivo pelo qual não ter ocorrido o aumento no rendimento, visto que esta etapa se caracteriza pela retirada de extrato através do mecanismo de difusão, sendo que nesta etapa não há soluto na superfície da partícula sólida.

Diante das condições expostas, a extração seria economicamente mais vantajosa se realizada em menor tempo, ou seja, assim que atingisse a etapa DC do processo, já que não apresenta mudança significativa no rendimento para as condições utilizadas. Porém, a determinação da composição do extrato, identificação e quantificação do composto de interesse, é de grande interesse para determinação das melhores condições de operação em que se obtém um extrato com maior valor agregado.

Analizando os pontos das curvas de extração e comparando o ajuste ao spline linear de três retas nas Figura 4.3 e 4.4, o t_{CER} e o t_{FER} obtidos foram similares e as duas curvas cinéticas apresentam rendimento aproximadamente iguais. As diferenças observadas são mínimas, mostrando que durante a etapa difusional (DC), quase não se observa incremento no rendimento da extração, podendo afirmar que se conseguiu o esgotamento do leito.

4.2.2. UNIDADE PILOTO

A curva global de extração obtida na unidade piloto para o estudo do aumento de escala está apresentada na Figura 4.6. O aumento de escala corresponde a um aumento de 17 vezes em relação à escala de laboratório.

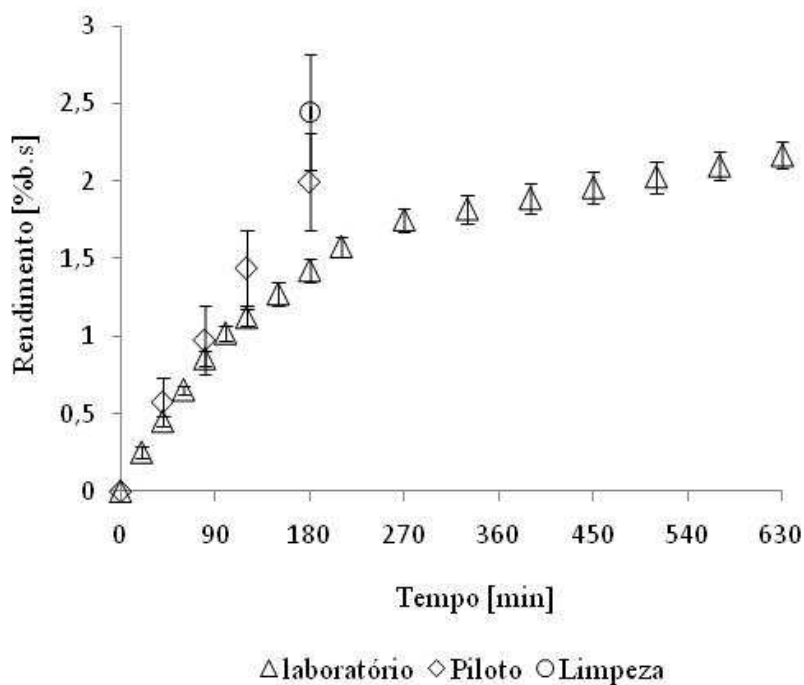


Figura 4.6. Comparação entre as OECs obtidas no equipamento de laboratório e na unidade piloto que corresponde a um aumento de escala de 17 vezes.

Na Figura 4.6 está representado o valor médio de massa de extrato para os ensaios realizados no Spe-ed e na unidade piloto. A massa de extrato obtida durante a limpeza do equipamento e que se refere à massa total retida nos separados está representada na Figura 4.5 pelo círculo aberto.

O experimento foi realizado em duplicata, porém, durante o primeiro ensaio alguns problemas foram observados. Na coluna de extração que estava sendo utilizada houve perda de CO₂ pela saída da válvula de segurança e a temperatura selecionada para o processo de extração, 333,15 K, não foi atingida, variando entre 313,15 K e 323,15 K. Outro fator que influenciou diretamente no baixo rendimento da extração, foi a alta viscosidade do extrato das folhas de pitanga, possuindo aspecto de uma borra, desta forma, quando os separadores eram despressurizados para retirada do extrato, este era obtido em pequena quantidade, sendo então necessário abrir os separadores e recolher o extrato, pois este ficou retido nas paredes dos separadores. Diante disso, o rendimento obtido nesta primeira extração foi mais baixo.

Desta forma, quando a repetição foi realizada, utilizou-se a outra coluna de extração empacotada a fim de se evitar que o mesmo problema fosse repetido, o extrato foi recolhido dos separadores com ajuda de um bastão de alumínio envolto por uma camada de borracha a fim de se evitar ao máximo a perda deste nas paredes dos separadores e aumentou-se a temperatura do extrator.

O rendimento total para o primeiro ensaio de extração na unidade piloto foi de 2,1% e no segundo ensaio de extração este aumentou para 2,8%.

Os rendimentos para cada ponto da curva global de extração em cada um dos separadores, S1, S2 e S3 foram 60%, 27% e 13% respectivamente do total. A densidade do CO₂ foi de 290,80 kg/m³ em S1 (10 MPa/333,15 K), 269,26 kg/m³ em S2 (7 MPa/303,15 K) e 58,94 kg/m³ em S3 (3 MPa/313,15 K). No início da extração a condição em S3 pré-selecionada era de 4 MPa e 313,15 K, porém, houve uma perda de extrato na linha deste separador com a corrente de CO₂, portanto, optou-se por diminuir a pressão para 3 MPa.

A Figura 4.7 apresenta os rendimentos para cada um dos separadores. Da condição operacional selecionada (333,15 K e 30 MPa) até a condição do primeiro separador S1, houve uma redução da densidade de CO₂, de 830,3 kg/m³ para 290,80 kg/m³.

Desta maneira, foi possível separar os compostos mais pesados do CO₂. A fração seguinte de compostos separado em S2 refere-se aos compostos mais voláteis, e foi favorecida pela diminuição em 21,54 kg/m³ na densidade de CO₂ em relação à S1. No terceiro separador (S3), uma diferença maior da densidade de CO₂ foi alcançada, em 210,32 kg/m³, possibilitando a separação de mais uma fração de extrato na corrente de CO₂, entretanto, esta foi obtida com menor rendimento (13%), porém significativa.

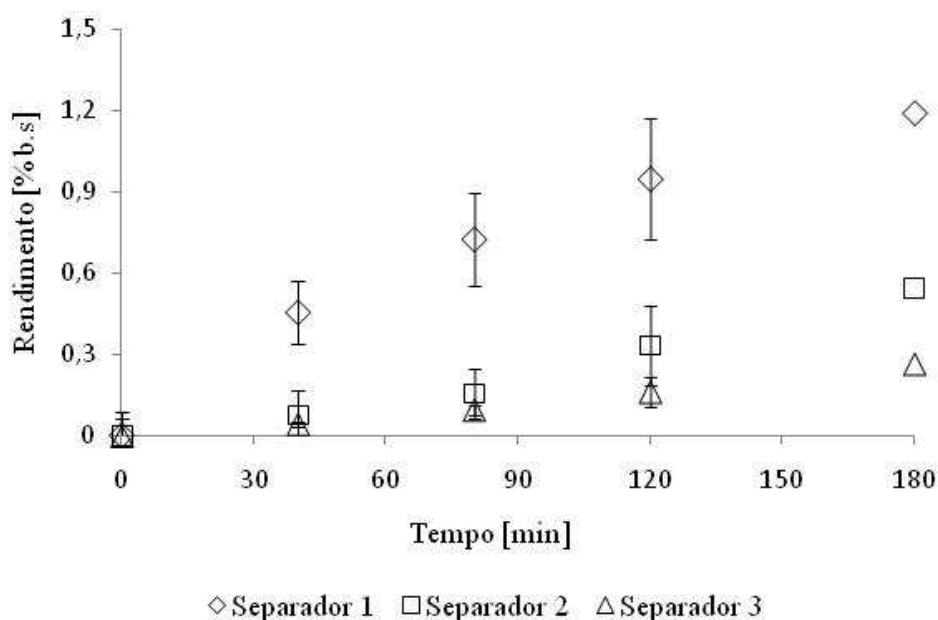


Figura 4.7. Rendimento nos separadores obtidos nos ensaios realizados no equipamento piloto a 333,15 K / 30 MPa para as folhas de pitanga.

A Figura 4.8 mostra o aspecto dos extratos das folhas de pitanga obtidos nos separadores em 80 min de extração. O extrato obtido em S1 apresentou-se como um borra na coloração de verde a preto, o extrato do separador S2 foi obtido em menor quantidade e de cor alaranjada. Os extratos S1 e S2 apresentaram consistência mais viscosa, enquanto o extrato obtido em S3 demonstrou consistência mais líquida.



S1

S2

S3

Figura 4.8. Extratos das folhas de pitanga (*Eugenia uniflora*) recuperados em diferentes separadores no equipamento piloto.

4.2.3. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS

4.2.3.1. CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

Os resultados obtidos para análise qualitativa de composição química dos extratos foram discutidos diante dos resultados obtidos para cromatofolhas com solução reveladora de flavonóides e anisaldeído respectivamente.

A visualização dos compostos após a aplicação da solução reveladora de flavonóides e submetidos à visualização sob luz ultravioleta de onda curta, 254 nm, não apresentaram nenhuma fluorescência. Quando colocados sob luz ultravioleta de onda longa, 365nm, as bandas dos compostos apresentaram fluorescência intensa nas cores vermelha e azul. O comportamento é característico de flavonóides constituídos de ácidos carboxílicos fenólicos (azul) e flavonóides agliconas (vermelho).

Na Figura 4.9 observa-se o perfil de composição através da intensidade da fluorescência, sendo a cor azul mais concentrada na etapa inicial da extração, referente à etapa CER (1E, 2E e 4E) e menos concentrada na etapa final, ao contrário da cor vermelha, que aparece com maior concentração na etapa final de extração (7E, 10E e 13E).

Este comportamento de concentração era esperado uma vez que os extratos coletados nos tempos pré-determinados da cinética, quando diluídos para aplicação nas placas em, apresentaram colorações diferentes, como apresentado na Figura 4.10. Braga et al. (2005) observaram que a cor do extrato é mais clara no início da extração devido a baixas densidades (compostos mais leves recuperados), tornando-se mais escura à medida que a densidade aumenta (compostos mais pesados extraídos).

Vale ressaltar que para os padrões utilizados não foi possível identificar a classe dos compostos presentes no extrato para solução reveladora de flavonóides.



Figura 4.9. CCD dos extratos referentes à cinética da folhas de pitanga após aplicação da solução reveladora de flavonóides em UV-365nm. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).

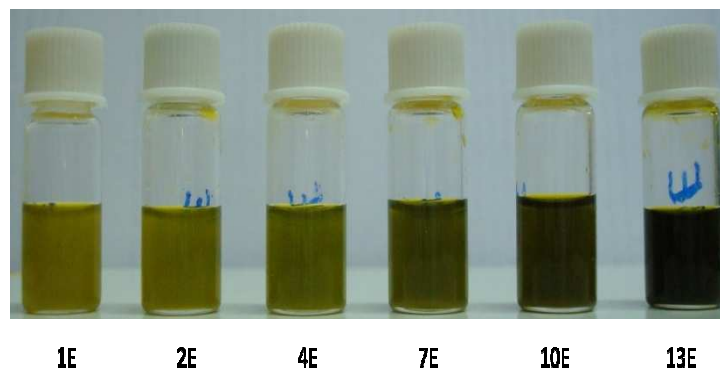


Figura 4.10. Diferença na coloração dos extratos diluídos em diferentes tempos da cinética. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).

Na visualização dos compostos após a aplicação da solução reveladora de anisaldeído sob UV-365 nm pode-se observar fluorescência intensa nas cores azul, verde e vermelha (Figura 4.11). Após submetidos à estufa a 373 K e visualizados sob UV-365 nm, observou-se a presença de compostos com fluorescência nas cores laranja, amarelo, vermelho, violeta, azul, marrom/preto. Segundo Wagner e Bladt (2001), estas são características de compostos presentes em óleos essenciais e são da classe dos terpenos (alcoóis e ésteres) como apresentados na cromatofolha da Figura 4.12.

Quando estes compostos foram comparados com os padrões, foi possível identificar a presença dos terpenos: terpinen-4-ol (4P), terpineol (5p) e 1-linalool (6P). Devido à baixa concentração de diluição ou ao uso freqüente do padrão trans-cariofileno (2P), este se mostrou pouco intenso na cromatofolha, mesmo assim pode-se confirmar sua presença. O padrão 7-hidroxi-cumarina (1P) e ácido caféico (3P) não foram identificados. Este comportamento pode ser observado nas Figura 4.12 e 4.12. A escolha dos padrões utilizados teve como referência os estudos de Peixoto et al. (2007).

A Figura 4.13 mostra o comportamento dos compostos na região do visível após serem submetidos à estufa a 373 K. As cores verdes, azul, violeta, preta e marrom apresentam-se intensas nas cromatofolhas. O mesmo comportamento como descrito anteriormente pode ser observado; a cor verde se torna menos concentrada enquanto as cores vermelha e azul se intensificam.

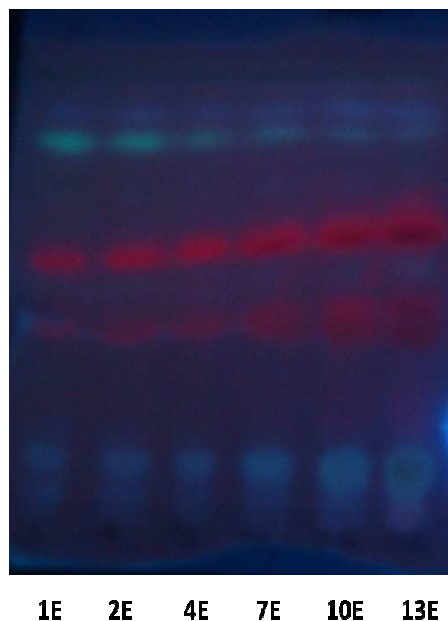


Figura 4.11. CCD para revelador anisaldeído antes de ser submetida à estufa. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).

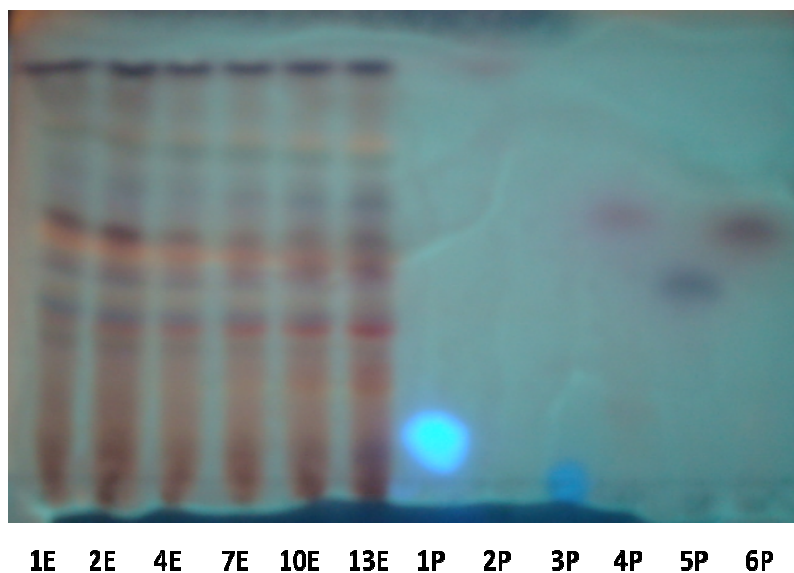


Figura 4.12. CCD para revelador anisaldeído após estufa 373 K sob UV-365nm. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).

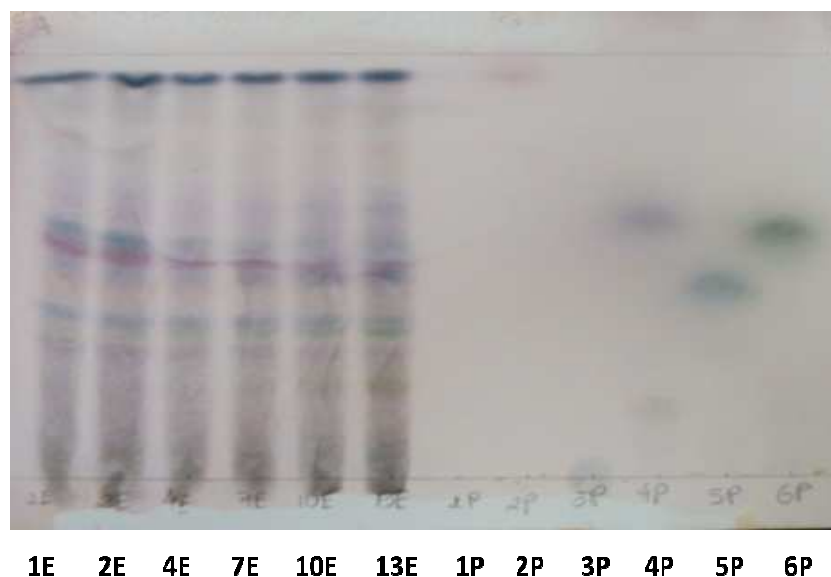


Figura 4.13. CCD para revelador anisaldeído na região do visível após estufa a 373 K. 1E (20 min), 2E (40 min), 4E (80 min), 7E (150 min), 10E (210 min) e 13E (450 min).

Grande quantidade de fitoquímicos já foram identificados nas folhas de pitanga, compostos fenólicos da família dos flavonóides como miricitrina e quercetina (SCHMEDA-HIRSCHMANN et al., 1987) e terpenóides como os monoterpênos, triterpênos, sesquiterpênos (ALICE et al., 1991). Porém, estudos da composição química das folhas da pitanga focam na presença de compostos voláteis, um número de polifenóis e taninos têm sido isolados e caracterizados (LEE et al., 1997). Nos estudos de Ogunwabe et al. (2005), foram identificados compostos das folhas e da fruta da pitanga, o perfil da composição dos óleos essenciais isolados da planta relevou a ocorrência dos sesquiterpênos incomuns: curzereno, atractilona e germacreno e a composição dos óleos essenciais foram caracterizados por uma abundância de compostos.

4.2.3.2. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

Os compostos presentes no extrato das folhas da pitanga detectados por CG-EM, estão apresentados na Tabela 4.27.

Não foi possível a identificação de todos os compostos detectados, como os de tempo de retenção 30,46; 37,40; 66,49 e 67,28 min. Estes não apresentaram similaridades entre os espectros de massas obtidos com os registrados nas bibliotecas utilizadas: NIST105, NIST21 e WILEY139; e o programa AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution Mass & Identification System) não apresentou resultados que pudessem caracterizar os compostos.

Tabela 4.27. Compostos identificados no extrato total por CG-EM no extrato das folhas de pitanga obtido a 333,15 K e 30 MPa.

t_{RET} ¹ (min)	Nome do composto ²	% A ³
30,46	N.I.	9,91
37,40	N.I.	2,26
49,24	Neofitadieno	12,54
62,79	Isosesamin	6,42
64,66	Hexatriacontano	3,25
66,49	N.I.	8,27
67,28	N.I.	57,35

¹Tempo de retenção do composto na coluna;

²Nome mais comum do composto identificado;

³Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos da amostra.

N.I.: Não identificado.

A qualidade referente ao índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas, foram respectivamente 93, 96 e 91 para os três compostos identificados. Adotam-se sempre índices de qualidade maior que 70.

Dentre os compostos identificados, não foi possível relacioná-los com os dados obtidos por Peixoto et al. (2007), embora as mesmas condições operacionais de extração tenham sido utilizadas. Portanto, a programação de análise utilizada por CG não pode ter sido ideal, uma vez que apenas a partir dos 30 min apareceram picos.

4.2.4. CÁLCULO DO CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO

Tratando da etapa de separação *flash*, na Figura 4.14 pode ser observado o comportamento do custo de manufatura em função da perda de CO₂ e extrato pela variação de temperatura e pressão. Foi obtido menor COM (US\$ 449,89/kg) na condição de 273 K e 3 MPa, apresentando uma perda de 6,6 % de extrato e 0,001 % de CO₂. Os resultados apresentados pelo simulador indicam que a perda de extrato aumenta com a elevação na temperatura. Por outro lado, a perda de CO₂ é insignificante para as condições estudadas.

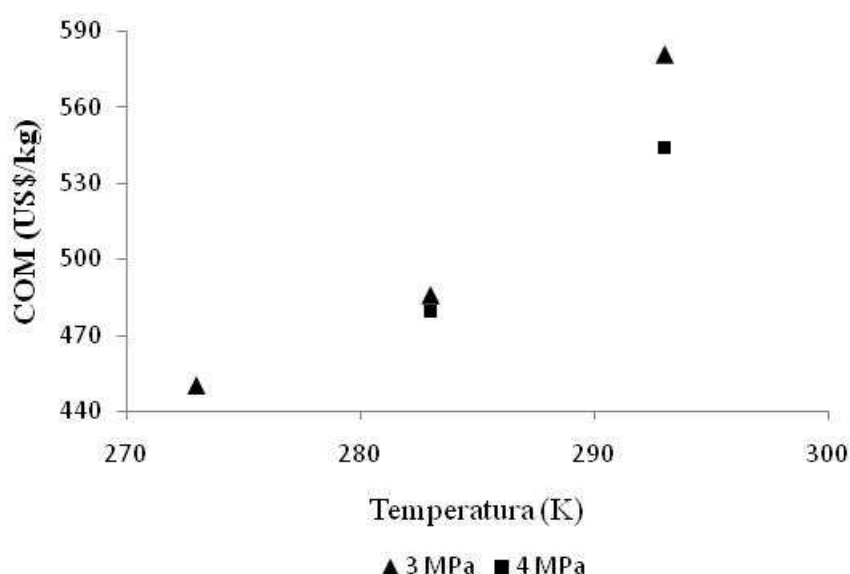


Figura 4.14. Impacto da variação da pressão e temperatura no tanque *flash* sobre o custo de manufatura do extrato de folhas de pitanga.

Nas Tabelas 4.28 a 4.30 estão apresentados os custos obtidos pelo simulador para o extrato das folhas da pitanga referente uma a unidade industrial contendo 2 extratores de 300 L e operando a 333,15 K e 30 MPa. As Tabela 4.28 a 4.30 apresentam o custo anual de material, utilidades e operadores, relatório de avaliação econômica e análise de rentabilidade do processo, respectivamente.

Tabela 4.28. Custo anual de material, utilidades e operadores calculado pelo simulador SuperPro para extrato SFE de folhas de pitanga unidade industrial contendo 2 extratores de 300L.

	Custo US\$
Material	1.315.000
Utilidades	53.000
Operador	138.000

Tabela 4.29. Relatório de Avaliação Econômica estimado pelo simulador SuperPro para o extrato SFE de folhas de pitanga para uma unidade industrial contendo 2 extratores de 300L.

	Custo
<i>Capital total de investimento</i>	2.029.000 US\$
<i>Capital de funcionamento</i>	137.000 US\$
Capital Fixo Estimado	1.674.000 US\$
Custo de operação	1.776.000 US\$ / ano

Tabela 4.30. Análise de rentabilidade do processo estimado pelo simulador SuperPro para extrato SFE de folhas de pitanga para uma unidade industrial contendo 2 extratores de 300L

Taxa rendimento nas correntes	
<i>Corrente S-14 (extrato)</i>	3.948 kg / ano
Custo da unidade produzida	
<i>Extrato</i>	449,89 US\$ / kg
Preço de venda Extrato	457,00 US\$ / kg
Rendimentos	
<i>Corrente S-104 (extrato)</i>	1.686.000 US\$ / ano
Tempo de retorno	10,41 anos

O custo de manufatura do extrato obtido foi de US\$ 449,89/kg para um tempo de retorno de 10,41 anos e tempo total de processo de 5,18 horas, resultando em 1527 bateladas/ano.

O custo com matéria-prima refere-se à quantidade da matriz vegetal (pitanga) requerida para o processo e o CO₂ perdido durante a extração, que no simulador é somado a cada novo ciclo no processo. Observa-se o elevado custo com matéria-prima, este fato se deve à demanda de matriz vegetal por batelada para o processo. O tempo otimizado (t_{CER2}) representando 60 % do rendimento do processo favoreceu uma elevada produtividade do extrato. Desta forma, a otimização do processo favoreceu consideravelmente a estimativa de custos, visto que o rendimento de 1,26 % (t_{CER2}) do total de 2,1% obtido no ensaio de extração representou apenas 23,5 % do tempo total da extração.

É importante ressaltar que o custo de manufatura está diretamente relacionado com as características da matriz vegetal. Fatores como a parte da planta a ser trabalhada, influenciam consideravelmente no custo, como exemplo, fazendo uma comparação entre macela (flor) e a pitanga (folhas); para um mesmo tamanho de extrator, 300L, observou-se uma diferença de 32 % na quantidade de matéria-prima requerida. Estes fatores influenciam o custo de operação devido ao aumento no custo com utilidades e conseqüentemente no custo de investimento do processo.

Diante dos resultados obtidos, pode-se observar a viabilidade do processo na obtenção do extrato das folhas de pitanga. Entretanto, estes resultados poderiam ser melhor avaliados caso fosse definido o interesse quanto ao composto alvo no extrato obtido. Desta forma uma análise de custos de manufatura seria mais interessante.

5. CONCLUSÃO

A busca por produtos de elevada qualidade é uma questão bastante discutida, adicionando desta forma ao processo SFE vantagens aos processos tradicionais de extração. Por outro lado, a LPSE é conhecida por muito tempo e possui maior aplicação, exigindo menor conhecimento quando comparado a técnica SFE que oferece uma redução ou até a eliminação do uso de solventes orgânicos frente às técnicas de extração por LPSE. Ainda a tecnologia LPSE requer maior gasto de energia para a eliminação do solvente.

Para a matriz vegetal macela (*Achyrocline satureioides*), através dos custos obtidos para os processos de extração referente aos aumentos de escala em 50L, 100L e 300L no processo LPSE em tanque agitado (US\$ 877,21/kg; US\$ 698,73/kg; US\$ 573,34/kg) e LPSE por percolação (US\$ 814,46/kg; US\$ 567,86/kg; US\$ 384,00/kg), foi possível avaliar a influência dos parâmetros adotados nas extrações sobre o custo do extrato estimado. O tempo e rendimento provaram ser fundamentais na escolha do processo. Um menor tempo de processo não necessariamente é mais viável, pois a viabilidade depende também do rendimento da extração. Diante deste quadro, o processo de extração por percolação mostrou-se como melhor alternativa, pois mesmo apresentando maior tempo de processo, seu rendimento aparece como fator determinante na produtividade do processo.

Quando se comparou os processos LPSE com SFE para a escala de 300L, foi possível notar que o elevado investimento do processo SFE não representa o fator determinante no custo do extrato. Observou-se que os custos com utilidades e matéria-prima foram os maiores do processo. Assim, os custos obtidos para LPSE em tanque agitado (US\$ 573,34/kg), LPSE por percolação (US\$ 384,00/kg) e SFE (US\$ 585,49/kg) foram igualmente influenciados pelos parâmetros do processo como apresentados na Tabela 4.26 e relacionados com a massa de alimentação calculada para cada processo.

Pode-se concluir que a massa de alimentação de matéria-prima foi diretamente influenciada pelo balanço de massa adotado para cálculo da demanda da matriz vegetal requerida nos processos.

Em relação ao tempo de extração, o processo LPSE em tanque agitado apresentou o menor tempo de processo e conseqüentemente maior número de bateladas e

produtividade, porém, seu rendimento (3,9 %) não foi suficiente para cobrir os custos com a matéria-prima requerida tornando maior o custo do extrato.

O menor custo obtido para o processo LPSE por percolação foi influenciado pelo alto rendimento do processo (6,4 %) e menor demanda por matéria-prima, diminuindo o efeito do tempo de extração.

Para extração SFE, pode-se notar que mesmo com maior demanda de matéria-prima para o processo, 45 % e 33 % maior em relação à LPSE em tanque agitado e percolação respectivamente, obteve-se uma alta produtividade em função do tempo de processo otimizado e considerável rendimento referente a esta etapa do processo. Portanto em termos de produtividade e qualidade, aparece como uma alternativa aos processos convencionais LPSE.

O custo do extrato obtido para as folhas de pitanga (*Eugenia uniflora*) por SFE, US\$ 449,89/kg, foi estimado para o tempo de ciclo t_{CER2} (148 min), apresentando 60 % do rendimento (1,26 %). No entanto, uma melhor análise do custo do extrato poderia ser realizada com a definição do composto de interesse e através do estudo do custo em função do tempo de extração.

Estes estudos refletem a importância da escolha da melhor tecnologia, entretanto, diante dos fatores discutidos, pode-se perceber a necessidade de otimização dos processos, ainda pouco desenvolvido atualmente. Através da otimização como realizado para os estudos de SFE e LPSE, é possível obter as melhores condições de extração para o composto de interesse, tornando os processos economicamente viáveis com extratos de baixo custo. Desta forma, o uso da tecnologia supercrítica se torna atrativa, visto que a questão do alto custo de investimento foi provada não ser o fator limitante ao uso desta tecnologia. Ainda, o aumento na produção de matrizes vegetais em alguns países, principalmente no Brasil, favorece a aplicação de uma tecnologia ecologicamente correta, tornando-se ideal para o aumento da renda sem degradar o meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACEI, Association for the Advancement of Cost Engineering International. Disponível em <<http://www.aacei.org/>>, acesso em novembro de 2008.

ADEBAJO, A. C.; OLOKE, K. J.; ALADESANMI, A. J. Antimicrobial activities and microbial transformation of volatile oils of *Eugenia uniflora*. **Fitoterapia**, v.5, p.451-455, 1989.

AGUILERA, J.M. Solid-Liquid extraction. In: TZIA, C.; LIADAKIS, J. **Extraction Optimization in Food Engineering**, CRC Press, 2003. cap. 2, p.35-53.

ALICE, C. B.; VARGAS, V. M. F.; SILVA, G. A. A. B.; SIQUEIRA, N. C. S. De; SCHAPOVAL, E. E. S.; GLEYE, J., HENRIQUES, A. T. Screening of plants used in South Brazilian folk medicine. **Journal of Ethnopharmacology**, Limeric, v.35, p.165-171, 1991.

AL-JABARI, M. Kinetic models of supercritical fluid extraction. **Journal of Separation Science**, v.25, p.477-489, 2002.

ALKIO, M. **Purification of pharmaceuticals and nutraceutical compounds by sub- and supercritical chromatography and extraction**. In: VTT Publications 673. 84 p. + app. 42 p. Espoo 2008.

ANONYMOUS, Recommended practice (draft): Cost estimate classification system – as applied in engineering, procurement and construction for the process industrial. **Cost Engineering**, v.39, n.4, p.15-21, 1997.

ARAI, I.; AMAGAYA, S.; KOMATSU, Y.; OKADA, M.; HAYASHI, T.; KASAI, M.; ARISAWA, M.; MOMOSE, Y. Improving effects of extracts of *Eugenia uniflora* on hyperglycemia and hypertriglyceridemia in mice. **Journal of Ethnopharmacology**, Limeric, v.68, p.307-314, 1999.

ARAÚJO, M. K.; SELVAM, P. V. P.; SANTOS, P. H.; SANTIAGO, S. H. B. Síntese e Análise Econômica de Produção de Biodiesel a Partir de matérias-primas Regionais. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro, 2004.

AROMACHABRASIL. Disponível em <www.aromachabrasil.com>, acesso em outubro de 2008.

ARREDONDO, M. F.; BLASINA, F.; ECHEVERRY, C.; MORQUIO, A.; FERREIRA, M.; ABIN- CARRIQUIRY, J. A.; LAFON, L.; DAJAS, F. Cytoprotection by *Achyrocline satureioides* (Lam) D.C. and some of its main flavonoids against oxidative stress. **Journal of Ethnopharmacology**, v.91, p.13-20, 2004.

- BANDONI, A. L.; MENDIONDO, M. E.; RONDINA, R. V. D., COUSSIO, J. D. Survey of Argentine medicinal plants. I. **Folklore and phytochemical screening**, Lloydia, v.35, p.69-80, 1972.
- BARATA, L. O. O mercado das plantas medicinais. **Revista agroecologia**, Dez-Jan, p.17-18, 2001.
- BERNA, A.; TARREGA, A.; BLASCO, M.; SUBIRATS, S. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed. **Journal of Supercritical Fluids**, v.18, p.227-237, 2000.
- BEZERRA, J. E. F.; SILVA JR., J. F.; LEDERMAN, I. E. **Pitanga (*Eugenia uniflora* L.)**. Jaboticabal: Funep, 2000. p.30 (Série Frutas Nativas 1).
- BRAGA, M. E. M.; EHLERT, P. A. D.; MING, L. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition. **Journal of Supercritical Fluids**, v.34, p.149-156, 2005.
- BROUSSALIS, A. M.; FERRARO, G. E.; GURNI, A.; COUSSIO, J. D. Phenolic Constituents of Four *Achyrocline* Species. **Biochemical Systematics and Ecology**, v.10, p.401-402, 1988.
- BRUNNER, G. **Gás Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process**. Ed. Springer, Hamburgo, Alemanha, 1994. 399 p.
- BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v.67, p.21-33, 2005.
- CALIXTO, J. B. Fitofármacos no Brasil: agora ou nunca! **Ciência hoje**, v.21, n.1234, p.26-30, 2001.
- CARLO, G. D.; MASCOLO, N.; IZZO, A. A.; CAPASSO, F. Flavonoids: Old and New Aspects of a Class of Natural Therapeutic Drugs. **Life Sciences**, v.65, p.337-353, 1999.
- CLARK, N. A. Surface memory effects in liquid crystals: Influence of surface composition. **Physical Review Letter**, v.55, p.292 - 295, 1985.
- COELHO, L. A. F.; DE OLIVEIRA, J. V.; D'ÁVILA, S. G. The Effects of Temperature and Solvent Density on the Characteristics of the Extracts from SCFE of Rosemary Oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.13, p.51, 1996.

DAS, M.; RAM, A.; GHOSH, B. Luteolin Alleviates Bronchoconstriction and Airway Hyperreactivity in Ovalbumin Sensitized Mice. **Inflammation Research**, v.52, p.101-106, 2003.

DE LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LIMA, D. E. S. Efeito da luz e da temperatura de congelamento sobre a estabilidade das antocianinas da pitanga roxa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.1, p.92-94, 2005.

DE SOUZA, K. C. B.; SCHAPOVAL, E. E. S.; BASSANI, V. L. L. C. Determination of Flavonoids: Separation of Quercetin, Luteolin e 3-O-Methylquercetin in *Achyrocline satureioides* Preparations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.28, p.771-777, 2002.

DEL VALLE, J. M.; RIVERA, O.; MATTEA, M.; RUETCH, L.; DAGHERO, J.; FLORES, A. Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. **Journal of Supercritical Fluids**, v.31, p.159-174, 2004.

DELLA PORTA, G.; TADDEO, R.; D'URSO, E.; REVERCHON, E. Isolation of love Bud and Star Anise Essential Oil by Supercritical CO₂ Extraction. **Lebensm-Wissu-Technology**, v.31, p.454-460, 1998.

DIAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.2441-2469, 2006.

DICKEL, M. L.; RATES, S. M. K.; RITTER, M. R. Plants popularly used for losing weight purposes in Porto Alegre, South Brazil. **Journal of Ethnopharmacological**, v.109, n.1, p.60-71, 2007.

DONADIO, L. C.; MORO F. V.; SERVIDONE, A. A. Pitanga. In: **Frutas Brasileiras**. Novos Talentos, Jaboticabal, p.240-243, 2002.

DURLING, N. E.; CATCHPOLE, O. J.; GREY, J. B.; WEBBY, R. F.; MITCHELL, K. A.; FOO, L. Y.; PERRY, N. B. Extraction of phenolics and essential oil from dried sage (*Salvia officinalis*) using ethanol-water mixtures. **Food Chemistry**, v.101, p.1417-1424, 2007.

EGGERS, R.; SIEVERS, U. Current state of extraction of natural materials with supercritical fluids and developmental trends, In: K.P. Johnson, J.M.L. Penninger (Eds.), **Supercritical Fluid Science and Technology**, American Chemical Society, Washington, DC, 1989,478p.

ELISABETSKY, E.; COSTA-CAMPOS, L. Medicinal plant genetic resources and international cooperation: the Brazilian perspective. **Journal of Ethnopharmacology**, v.51, p.111-120, 1996.

EL-SHABRAWY, A. O. Essential oil composition and tannin contents of the leaves of *Eugenia uniflora* L. grown in Egypt. **Bull Faculty of Pharmacy, Cairo University**, v.33, n.3, p.17-21, 1995.

FERQUIMA. Disponível em <<http://www.ferquima.com.br>>, acesso em agosto de 2008.

FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the supercritical fluid extraction of Black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **Journal of Food Engineering**, v.54, n.4, p. 263-269, 2002.

FLICKR. Disponível em <www.flickr.com>, acesso em outubro de 2008.

FLORA, J. R. V.; MCANALLY, A. S.; PETRIDES, D. Treatment plant instructional modules based on SuperPro Designer® v.2.7. **Environmental Modelling & Software**, v.14, p.69-80, 1999.

FORMICA, J. V.; REGELSON, W. Review of the Biology of Quercetin and Related Bioflavonoids. **Food and Chemical Toxicological**, v.33, p.1061-1080, 1995.

GAMSE, T. **Liquid-liquid extraction and solid-liquid extraction**. Institute of Thermal Process and Environmental Engineering, Graz University of Technology. 2002. p.80.

GRAINGER, C. R. Medicinal plants of Seychelles. **Journal of the Royal Society Health**, v.116, n.2, p.107-109, 1996.

GRIGONIS, D.; VENSKUTONIS, P. R.; SIVIK, B.; SANDAHL, M.; ESKILSSON, C. S. Comparison of different extraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (*Hierchloë odorata*). **Journal of Supercritical Fluids**, v.33, p.223-233, 2005.

GUGLIUCCI, A.; MENINI, T. Three Different Pathways for Human LDL Oxidation are Inhibited in Vitro by Water Extracts of the Medicinal Herb *Achyrocline satureoides*. **Life Science**, v.71, p.693-705, 2002.

HANSEN, A.; HINRICHSSEN, E. L. Some Remarks on Percolation. **Physica Scripta**, v.T44, p.55-61, 1992.

HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-byproducts, algae and microalgae-A review. **Food Chemistry**, v.98, p.136-148, 2006.

HU, C.; ZHANG, Y.; KITTS, D. D. Evaluation of Antioxidant and Prooxidant Activities of Bamboo *Phyllostachys nigra* Var. *Henonis* Leaf Extract in Vitro. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, p.3170-3176, 2000.

HU, C.; ZHANG, Y.; KITTS, D. D. Evaluation of antioxidant and prooxidant activities of bamboo *Phyllostachys nigra* Var. *Henonis* leaf extract in vitro. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, p.3170-3176, 2000.

INTELLIGEN, Inc., 2001, SuperPro Software 6.0 version.

JACOBS, M. B. **The Chemical Analysis of Food and Products**, 3.ed. Van Nostrand Reinhold Co.: New York, E.U.A, 1973. p.22-23.

JULLY, T.; FOO, D.; YEE, C.; KUMARESAN, S.; AZIZ, R.A. Modeling, optimization, and debottlenecking of a pharmaceutical production process utilizing a batch process Simulator. In: **MSMBB Scientific Meeting 2004** Melaka, 12-21 July 2004.

KADARIAN, C.; BROUSSALIS, A. M.; MIÑO, J.; LOPEZ, P.; GORZALCZANY, S.; FERRARO, G.; ACEVEDO, C. Hepatoprotective Activity of *Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C., **Pharmacological Research**, v.45, p.57-61, 2002.

KRONHOLM, J.; KALPALA, J.; HARTONEN, K.; RIELLOLA, M. L. Pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation in remediation of sand and soil containing PAHs. **Journal of Supercritical Fluids**, v.23, p.123-124, 2003.

KWIATKOWSKI, J. R.; MCALOON, J. A.; TAYLOR, F.; JOHNSTON, J. B. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. **Industrial Crops and Products**, v.23, p.288-296, 2006.

LEAL, P. F.; BRAGA, M. E.; SATO, D. N.; CARVALHO, J. E.; MARQUES, O. M.; MEIRELES, M. A. A. Functional Properties of Spice Extracts Obtained via Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n.9, p.2520-2525, 2003.

LEAL, P. F.; CHAVES, F. C. M.; MING, L. C.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Global Yields, Chemical Compositions and Antioxidant Activities of Clove Basil (*Ocimum gratissimum* L.) Extracts Obtained by Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Food Process Engineering**, v.29, p.547-559, 2006.

LEE, M. H.; NISHIMOTO, S.; YANG, L. L.; YEN, K. Y.; HATANO, M.; YOSHIDA, T.; OKUDA, T. Two macrocyclic hydrolysable tannin dimers from *Eugenia uniflora*. **Phytochemistry**, v.44, p.1343-1349, 1997.

MAIA, J. G. S.; ANDRADE, M. H. L.; DA SILVA, M. H. L.; ZOGHBI, M. G. B. A. A new chemotype of *Eugenia uniflora* L. from North Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v.11, p.727-729, 1999.

MARTÍNEZ, Julian. **Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a Partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos**. 2005. 172p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MATILHA, A.; CARDOZO FILHO, L.; WOLFF, F. Simulação do processo de desterpenação supercrítica do óleo essencial de laranja. **Acta Scientiarum**, v.23, n.6, p. 1433-1437, 2001.

MAY, A.; MORAES, A. R. A.; PINHEIRO, M. Q. Teor de óleo essencial de pitanga. em função de tratamentos pós- colheita. **Revista caatinga**. Universidade Federal Rural do Semi-árido (UFERSA). Caatinga (Mossoró,Brasil), v.20, n.3, p186-190, 2007.

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

MEIRELES, M.A.A. Extraction of Bioactive Compounds from Latin American plants. In: MARTINEZ, J. (Org.). **Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds**. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2008, p.243-274.

MOGENSEN, A. O. Choise of solvent in extraction, In: **AIChEMI modular instructions: Series B, Stagewise and mass transfer operations**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1982. (Extraction and Leaching 3. Module B3.5).

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.3, n.2, p.109-122, 2006.

MOURA, L. S.; CARVALHO Jr., R.; STEFANINI, M. B.; MING, L C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.54, p.212-219, 2005.

MUÑOZ, J. A. D.; ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. Scale-up of experimental data from an isothermal bench-scale hydrotreatment plant to adiabatic reactors. **Fuel**, v.86, p.1270-1277, 2007.

NAVIGLIO, D.; PIZZOLONGO, F.; ROMANO, R.; FERRARA, L.; NAVIGLIO, B.; SANTINI, A. An innovative solid-liquid extraction technology: use of the naviglio

extractor[®] for the production of lemon liquor. **African Journal of Food Science**, v.1, p.42-50, 2007.

NEWMAN, D. J.; CRAGG, G. M.; SNADER, K. M. Natural products as sources of new drugs over the period 1981-2002. **Journal of Natural Products**, v.66, p.1022-37, 2003.

OFFICINALIS. Disponível em <www.officinalis.ind.br>, acesso em outubro de 2008.

OGUNWANDE, I. A.; OLAWORE, N. O.; EKUNDAYO, O.; WALKER, T. M.; SCHMIDT, J. M.; SETZER, W. N. Studies on the essential oil composition, antibacterial and cytotoxicity of *Eugenia uniflora* L. **The International Journal of Aromatherapy**, v.15, p.147-152, 2005.

OLIVEIRA, A. L.; LOPES, R. B.; CABRAL, F. A.; EBERLIN, M. N. Volatile compounds from pitanga fruit (*Eugenia uniflora* L.). **Food Chemistry**, v.99, p.1-5, 2005.

OLIVEIRA, Juarez Souza. **Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (*Bixa orellana* L.)**. 2005. 192p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Engenharia Química do Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PEIXOTO, C. A.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of *Eugenia Uniflora* Leaves. In: **Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, PROSCIBA, 10-13 de abril de 2007, Foz do Iguaçu, PR.

PENG, D.; ROBINSON, D. B. A. New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v.15, n.1, p.59-64, 1976.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Manufacturing cost of essential oils obtained by supercritical fluid extraction. In: **8th Conference on Supercritical Fluids and their Applications**, 28-31/05/2006, Ischia, Italy.

PEREIRA, G. P.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction and isolation of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* A.DC: Technical and economical analysis. **Journal of Supercritical Fluids**, v.40, p.232-238, 2007.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.39, p.4531-4535, 2000.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5.ed, McGraw-Hill, 2003. p.485-591.

PEZO, D.; SALAFRANCA, J.; NERÍN, C. Design of a method for generation of gas-phase hydroxyl radicals, and use of HPLC with fluorescence detection to assess the antioxidant

capacity of natural essential oils. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.385, p.1241-1246, 2006.

PINELO, M.; RUBILAR, M.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, J. Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). **Food Chemistry**, v.85, p.267-273, 2004.

PINTO, C. A.; SILVA, D. H. S.; BOLZANI, U. S.; LOPES, N. P.; EPIFÂNIO, R. A. Produtos naturais: atualidade, desafios e perspectivas. **Química Nova**, v.25, n.1, p.45-61, 2002.

POIROT, R.; PRAT, L.; GOURDON, C.; DIARD, C.; AUTRET, J. M. Optimization of batch to continuous transposition: solid-liquid extraction from plants in an industrial contactor. **Chemical Engineering and Technology**, v.30, n.1, p.46-51, 2007.

POIROT, R.; PRAT, L.; GOURDON, G.; DIARD, C.; AUTRET, J. M. Fast Batch to Continuous Solid-Liquid Extraction from Plants in Continuous Industrial Extractor. **Chemical & Engineering Technology**, v.29, n.1, p.46-51, 2006.

POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of chromatography A**, v.1163, p.2-24, 2007.

PRAT, L.; WONGKITTIPONG, R.; ANGELOV, G.; GOURDON, C.; DAMRONGLERD, S. Fast Batch to Continuous Transposition, Application to the Extraction of Andrographolide from Plants. **Chemical Engineering Technology**, v.29, n.3, p.401-407, 2006.

PYO, D.; OO, H. H. Supercritical Fluid Extraction of Drug-Like Materials from Selected Myanmar Natural Plants and their Antimicrobial Activity. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v.30, n.3, p.377-392, 2007.

RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA, L.; HAVET, JEAN-LOUIS.; PORTE, C.; FAUDUET, H. Solid-liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L.—Analysis determination, kinetic reaction and model building. **Separation and Purification Technology**, v.54, p.253-261, 2007.

REZENDE, D. F. **Estudo exploratório da aplicação dos meios supercríticos para extração e o processamento de óleos vegetais com ênfase em controle aplicada à unidade extratora**. 1998, 178p. Dissertação (Doutor em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RIVERA, D.; OBON, C. The Ethnopharmacology of Madeira and Porto Santo Island: a review. **Journal of Ethnopharmacology**, Limeric, v.46, n.2, p.73-93, 1995.

RODRIGUES, V. M.; SOUSA, E. M. B. D.; MONTEIRO, A. R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MARQUES, M. O.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw materials in pressurized CO₂: a pseudo ternary mixture formed by cellulosic estructure + solute+solvent. **Journal of supercritical fluids**, v.22, p.21-36, 2002.

ROJA, G.; RAO, P. S. Anticancer compounds from tissue cultures of medicinal plant. **Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants**, v.7, p.71-102, 2000.

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

ROUF, S. A.; DOUGLAS, S. A.; MOO-YOUNG, M.; SCHARER J. M. Computer simulation for large scale bioprocess design. **Biochemical Engineering Journal**, v.8, p.229-234, 2001.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 2^a Ed., Wiley Series, New York, EUA, 1989, 622 p.

SARMENTO, L. A. V.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A.; SPRICIGO, C. B.; PETRUS, J. C. C. Use of Reverse Osmosis Membranes for the Separation of Lemongrass Essential Oil and Supercritical CO₂. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.21, n.2, p.285-291, 2004.

SCHAPOVAL, E. E. S.; SILVEIRA, S. M.; MIRANDA, M. L.; ALICE, C. B.; HENRIQUES, A. T. Evaluation of some pharmacological activity of *Eugenia uniflora* leaves. **Journal of Ethnopharmacology**, Limeric, v.44, p.137-142, 1994.

SCHMEDA-HIRSCHMANN, G.; THEODULOZ, C.; FRANCO, L.; FERRO E.; ARIAS, A. R. de. Preliminary pharmacological studies on *Eugenia uniflora* leaves: xanthine oxidase inhibitory activity. **Journal of Ethnopharmacology**, Limeric, v.21, p.183-186, 1987.

SEBASTIÁN, S. L.; RAMOS, E.; IBÁÑEZ, E.; BUENO, J. M.; BALLESTER, L.; TABERA, J.; REGLERO, G. Dearomatization of Antioxidant Rosemary Extracts by Treatment with Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n.47, p.13, 1998.

SENS, Savio Luis. **Alternativas para a auto-sustentabilidade dos xokleng da terra indígena ibirama**. 2002, 365p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SILVA, S, M. PITANGA. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.28, n.1, p.1-159, 2006.

SIMEONOV, E.; SEIKOVA, I.; PENTCHEV, I.; MINTCHEV, A. Scale-up of the Solid-Liquid Extraction Using Characteristic Function Technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.43, p.4903-4907, 2003.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta do medicamento**, 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS/UFSC, 2003, p.576-614.

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

SUNARSO, J.; ISMADJI, S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. **Journal of Hazardous materials**, v.161, p.1-20, 2009.

TAKEUCHI, T. M.; LEAL, P. F.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. M. Impact of a Non-Ideal Flash Separation on the Economical Evaluation of Clove Bud Oil Obtaining via Supercritical Technology. In: VII Iberoamerican Conference on the Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design. EQUIFASE 2006, Morelia, México, v.1, p. 1-6.

TAKEUCHI, T. M.; MEIRELES, M. A. A. Study of bed geometry influence on the kinetics of supercritical fluid extraction of *Achyrocline satureioides*. In: Proceedings of the I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, Foz do Iguaçu, Brasil, 2007.

TAKEUCHI, T. M. **Extração Supercrítica de Achyrocline satureioides: Aspectos Tecnológicos e Econômicos**. 2008. p.x. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

TAKEUCHI, T. M.; PEREIRA, C. G.; BRAGA, E. M.; MARÓSTICA JR, M. R.; LEAL, P. F.; MEIRELES, M. A. A. Low-pressure Solvent Extraction (Solid-Liquid Extraction, Microwave Assisted and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants. In: MEIRELES, M. A. A. **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: theory and applications**. CRC Press, Boca Ranton, 2009, p.137-218.

TAKEUCHI, T. M.; LEAL, P. F.; FAVARETO, R.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. M. Study of the phase equilibrium formed inside the *flash* tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit. **Journal of Supercritical Fluids**, v.43, p.447-459, 2008.

THIJSEN, H. A. Solid-liquid packed bed extraction. **US Patent No. 3862347**, de 21 de janeiro de 1975.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process**, Prentice Hall-PTR, New Jersey, 2003, p.187-218.

UEDA, H.; YAMAZAKI, C.; YAMAZAKI, M. Inhibitory Effect of Perilla Leaf Extract and Luteolin on Mouse Skin Tumor Promotion. **Biological & pharmaceutical bulletin**, v.26, p.560-563, 2003.

UEDA, H.; YAMAZAKI, C.; YAMAZAKI, M. Luteolin as an Anti-inflammatory and Antiallergic Constituent of *Perilla frutescens*. **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, v.25, p.1197-1202, 2002.

VASCONCELLOS, Claudia Mônica Cabral. **Extração Supercrítica dos Óleos Voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): Determinação da Cinética de Extração e Estimativa de Custos de Manufatura**. 2007. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VIZZOTTO, M. Fitoquímicos em pitanga (*Eugenia uniflora* L.): seu potencial na prevenção e combate à doenças. **III Simpósio nacional do morango. II Encontro sobre pequenas frutas e Frutas nativas do Mercosul**. PALESTRAS. ISSN 1806-9193, Outubro, 2006.

WAGNER, H.; BLADT, S. **Plant Drug Analysis – A Thin Layer Chromatography Atlas**. Springer-Berlin, Alemanha, 2001. 384p.

WEYERSTAHL, P.; MARSCHALL-WEYERSTAHL, H.; CHRISTIANSEN, C.; OGUNTIMEIN, B. O.; ADEOYE, A. O. Volatile constituents of *Eugenia uniflora* leaf oil. **Planta Medica**, Stuttgart, v.54, p.546-549, 1988.

WONGKITTIPONG, R.; PRAT, L.; DAMRONGLERD, S.; GOURDON, C. Solid-liquid extraction of andrographolide from plants-experimental study, kinetic reaction and model. **Separation and Purification Technology**, v.40, p.147-154, 2004.

XU, HUA-NENG; HUANG, WEI-NING; HEB, CHAO-HONG. Modeling for extraction of isoflavones from stem of *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi using n-butanol/water two-phase solvent system. **Separation and Purification Technology**, v.62, p.590–595, 2008.

YANG, H.; ZHONG, C. Modeling of the solubility of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide- cosolvent systems using SAFT equation of state. **Journal of Supercritical Fluids**, v.33, p.99-106, 2006.

7. APÊNDICE

7.1. VALIDAÇÃO DO SIMULADOR SUPERPRO DESIGNER®

7.1.1. MONTAGEM DA LINHA DE PROCESSO PARA LPSE (LOW PRESSURE SOLVENT EXTRACTION) PELO SIMULADOR SUPERPRO DESIGNER®

Para o desenvolvimento da planta do processo de extração com solvente a baixa pressão (LPSE) foi feito um esquema do processo semi-contínuo através dos procedimentos básicos realizados em escala laboratorial, tendo como referência dados de literatura obtidos a partir de estudos realizados por Corrêa (2001) em coluna de percolação em leito fixo, utilizando o gengibre como matéria-prima a fim de validar o simulador SuperPro Designer®.

7.1.2. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE A BAIXA PRESSÃO (LPSE)

Os extratores a solvente podem ser agrupados em extrator por agitação, extrator por percolação em leito fixo com solvente a frio e extrator por percolação em leito fixo com solvente a quente. Para o desenvolvimento do projeto foi levado em conta o extrator por percolação em leito fixo com solvente a frio de acordo com Corrêa (2001), em que ocorre menor decomposição da amostra e degradação térmica dos óleos essenciais, sendo aplicada a fim de se extrair a oleoresina da matéria-prima.

No extrator por percolação, o solvente é bombeado sobre o leito contendo a matéria-prima, percola o leito saindo diretamente no extrator e assim recirculado conforme o mostrado na Figura 7.1.

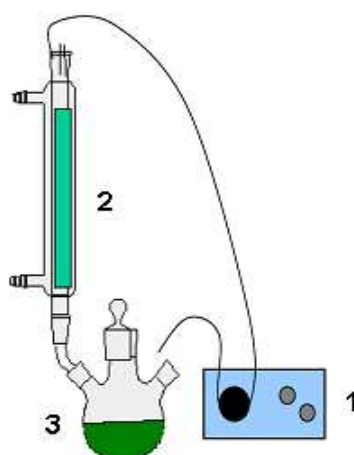


Figura 7.1. Esquema do aparato experimental utilizado na extração à baixa pressão: 1. Bomba para refluxo de solvente; 2. Coluna de extração; 3. Balão de fundo redondo com 3 saídas.

Baseado no processo de extração LPSE descrito acima foi possível desenvolver um esquema do processo semi-contínuo para este tipo de extração, representado esquematicamente na Figura 7.2.

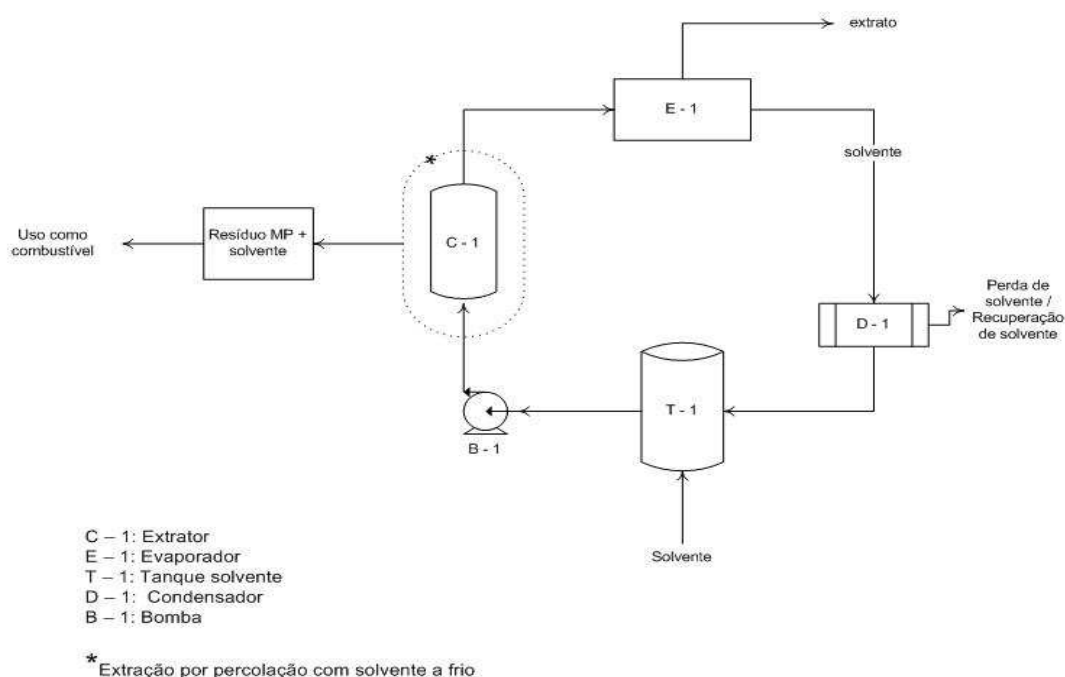


Figura 7.2. Fluxograma para o processo semi-contínuo de extração por LPSE montado a partir do processo realizado em escala laboratorial.

7.1.3. MONTAGEM DA LINHA DE PROCESSO PARA LPSE (LOW PRESSURE SOLVENT EXTRACTION)

O simulador SuperPro Designer[®] (Intelligen, 2001) dispõe de todos os equipamentos necessários seguidos de suas operações específicas; possui banco de dados com vários compostos e substâncias, os compostos que não constam no banco de dados podem ser inseridos; possui opção quanto ao tipo de processo, se batelada ou contínuo; opção de cálculo de custos do processo no qual pode ser incluído dados como: mão-de-obra, matéria-prima, equipamento, energia e materiais envolvidos; condição de operação como temperatura, pressão, composição, volume e outras características físicas em cada etapa do processo.

Partindo do esquema representado na Figura 7.2 e das ferramentas existentes no simulador, foi possível montar o fluxograma do processo LPSE.

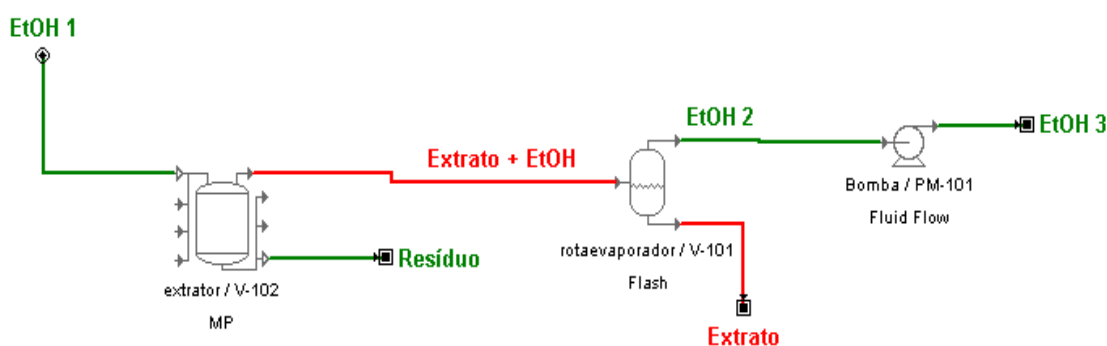


Figura 7.3. Processo LPSE montado no simulador SuperPro Designer[®] para escala laboratorial.

7.1.3.1. PROCEDIMENTO DE INICIALIZAÇÃO DA UNIDADE

Para simular o processo de extração por LPSE usando o simulador foi selecionada a opção de operação em batelada. Os equipamentos e materiais seguidos de suas condições de operação foram selecionados de acordo com dados utilizados por Corrêa (2001) referentes ao experimento CT1 com extração na coluna de percolação em leito fixo no tempo de 24 h e rendimento de 0,54%.

Primeiramente foram adicionados todos os compostos envolvidos na extração, tanto na corrente de entrada quanto de saída de todas as etapas do processo. Para tal procedeu-se da seguinte forma: em “*tasks*” no menu principal do simulador foi selecionada a opção “*Edit pure components*” e no ícone “*Add New Component*” foram criados todos os compostos que compõem o extrato obtido, são eles o 6-gingerol, 6-shogaol, α -farneseno, α -zingibereno, ar-curcumeno, β -bisaboleno, β -sesquifelandreno e felandreno.

Selecionando cada composto e clicando no ícone “*View / Edit Component Properties*” foram inseridos os dados correspondentes às constantes físicas independentes da temperatura como ponto normal de fusão e ebulição, pressão e temperatura críticas, fator acêntrico, fator de compressibilidade e a constante dependente da temperatura capacidade calorífica de cada um destes compostos. Para obtenção desses dados foi utilizado o *software* Termofis 1.1 (LEAL et al, 2002) o qual calcula as propriedades termo-físicas através de diferentes métodos de contribuição de grupo; neste trabalho foi selecionado o método de Joback & Reid (1987).

O solvente etanol (EtOH) já consta no banco de dados do simulador e nitrogênio, oxigênio e água são sempre registrados como compostos puros em cada novo processo.

Novamente em “*tasks*” agora na opção “*Edit stock mixtures*” foi criado e registrado o óleo (óleo1) e no ícone “*view/Edit*” / “*composition*” foram inseridos todos os compostos criados anteriormente que compõem o extrato, sendo a composição da mistura expressa em percentagem mássica de forma que totalizasse 100% do óleo1. Os valores dos compostos inseridos na composição do óleo1 foram calculados com base nas quantidades obtidas por Corrêa (2001) referente ao experimento CT1 onde o total de 0, 177 % de óleo é obtido.

Com todos os compostos já registrados pode-se seguir para a montagem do processo o qual está descrito por etapas a seguir.

7.1.3.2. EXTRATOR

É representado por “*Receiver tank*” na opção de equipamentos em “*Unit procedures*” / “*Storage*” / “*Bulk*” na opção em batelada. Em se tratando de escala

laboratorial, o mesmo consiste em um balão de capacidade de 1L, coluna de vidro e bomba peristáltica (Cole Parmer, modelo 7016-20, Chicago, EUA) para reciclo de solvente.

O simulador permite que o equipamento seja inicializado pelo usuário o que possibilitou a inserção da matéria-prima no extrator, clicando e selecionando o mesmo com botão direito na opção “*Initial equipment contents*” / “*Initialization options*” e selecionado “*Initialized by user*”. Novamente selecionando “*Initialization options*” / “*Edit*”, de acordo com a literatura foi usada uma massa de 40g da matéria-prima por batelada em “*Set mass flow*” com temperatura de 298 K, pressão de 0,10 MPa e 39,78 g de MP (b.s) calculado através do balanço de massa devido ao teor de 7 % de umidade presente na matéria-prima e 99,8 % de pureza do solvente.

Clicando e selecionando com botão direito novamente o extrator na opção “*Add/Remove operations*”, foi adicionada a sequência de operações para extração: “*Pull-in-1*”, “*Extract-1*” e “*Transfer out-1*”. Em seguida, na opção “*operation data*” foi adicionada as condições de operação para cada corrente na seguinte ordem:

- “*Pull-in-1*” representa a corrente de etanol na entrada do extrator contendo um volume de 200 mL, foi considerado um tempo “*Setup Time*” de 15 minutos referentes ao tempo gasto antes da operação para preparo do equipamento e o tempo de processo “*Process Time*” selecionado pelo usuário foi de 24 h. O máximo de volume permitido para trabalho do tanque é de 90 %, o mesmo acontece para as outras correntes. Em “*Scheduling*”, o tempo inicial é referente ao começo do processo e o tempo de processo “*Process Time*” foi de 24 h.

- “*Extract-1*” representa a corrente de saída Extrato+EtOH referente à fase leve (“*Top phase*”) e com tempo de extração (“*Process Time*”) de 24 h. Em “*Mat. Balance*” constam todos os componentes da corrente registrados permitindo que o usuário selecione a quantidade percentual de cada um deles que será separado na corrente da fase leve (“*Top Phase*”). Esta foi determinada segundo o balanço de massa realizado referente ao rendimento da extração obtido no experimento CT1, foi determinado 0,14% para água, 97,8% para etanol e 100% para todos os compostos que estão

presentes no extrato. Visto que em CT1 não foi possível identificar a quantidade de água presente no extrato foi levado em consideração dados especificados na literatura, adotou-se 98% de EtOH e 1,823% de água presente no extrato de acordo com Corrêa (2001). Em “*Scheduling*” / “*Start Time*” o tempo inicial é relativo ao começo do processo e o tempo de processo “*Process Time*” foi de 24 h.

•*Transfer out-1*” representa a corrente Resíduo que corresponde à quantidade de água e etanol retida juntamente com a matéria-prima após a extração e corresponde a 100% do conteúdo do tanque (“% of vessel contents”). O tempo de processo selecionado “*Process Time*” foi de 15 minutos, relativo ao final da operação anterior “*Extract-1*”, opção esta selecionada em “*Scheduling*” / “*Relative to Previous Operation in this Procedure*” / “*End*”.

Na opção “*Equipment Data*” o volume do extrator é de 1000 mL e foi considerado que seu tamanho seja calculado baseando-se nas condições de operação selecionada pelo usuário, em “*Size*” / “*Set by User (Rating Mode)*”, trabalhando com 90 % do volume do tanque e razão “*Height/Diameter*” de 22,23 baseados no equipamento de extração utilizado em laboratório.

As demais opções como “*Purchase Cost*”, “*Adjustments*” e “*Consumables*” que representam os custos de equipamento, capital, operação e material de consumo não foram considerados nesse processo, sendo que o mesmo foi montado com intuito de mostrar a eficiência do simulador frente sua capacidade de simular processos. Assim, o processo apenas foi montado a fim de se comparar os dados obtidos na literatura e os obtidos pelo simulador.

7.1.3.3. SEPARADOR

É representado pelo “*Flash*” na opção “*Unit procedures*” / “*Destillation*”, em escala laboratorial consiste de um rotaevaporador (Heidolph Instruments, modelo Laborota 4001, Alemanha) com controle de vácuo (Heidolph Instruments, modelo Rotavac Control, Alemanha).

Clicando e selecionando com botão direito o rotaevaporador na opção “*Add/Remove operations*” foi adicionado “*Flash*”. Em “*Operation Data*” / “*Oper. Cond's*” o simulador permite selecionar as condições de operação do separador *flash*, sendo possível selecionar o modelo termodinâmico para as fases vapor e líquido, os componentes das correntes (compostos voláteis), modo de operação (isobárico ou isotérmico) e as condições de temperatura e pressão (operação isotérmica) ou apenas pressão (operação isobárica), permite também que o usuário ajuste a separação de líquido e vapor como escolhido para este processo, selecionando a opção “*Phase splits*” / “*Set by User*”.

Foi especificado água e etanol como componentes voláteis da corrente EtOH 2 a fim de separar solvente do extrato, e as condições de temperatura e pressão para esse processo foi 313 K e 0,012 MPa.

Em “*Volumes*” o tempo de residência no flash foi de 4h e os limites de volume do tanque em “*Working/ Vessel volume limits*” são de 15 % o mínimo e 90 % máximo. Em “*Scheduling*” o tempo inicial é referente ao final do processo de extração na operação “*TRANSFER-OUT-1*”.

Na opção “*equipment data*” foi considerado o tamanho do equipamento calculado pelo usuário em “*Size*” / “*Set by User (Rating Mode)*” com “*volume*” de 1000 mL, trabalhando com 90 % em “*Max Allowable Working/Vessel Volume de volume*”, razão “*Height/Diameter*” de 2.

7.1.3.4. BOMBA

Neste processo a bomba foi adicionada apenas para ajustar o valor da pressão da corrente EtOH 2 (0,012 MPa) através de “*Unit procedures*” / “*Transport (near)*” / “*Liquids*” / “*Centrifugal Pump*”. Selecionando a opção “*Add/Remove operations*” foi adicionado “*Pump*” e em “*Operation Data*” foi inserido o valor da nova pressão, 0,1013 MPa correspondente à pressão ambiente e com bomba operando com eficiência de 70 %. O tempo de processo é o mesmo correspondente ao rotaevaporador, de 4 h em “*Scheduling*” / “*Process time*” e relativo ao começo do procedimento do mesmo na operação “*FLASH-1*”.

7.1.4. SIMULANDO O PROCESSO E OBSERVANDO OS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

Clicando em cada equipamento e com botão direito selecionando “*Procedure Data*” pode-se verificar a opção do modo de operação, se em batelada ou contínua. Se em batelada, permite que o usuário altere o número de ciclos, o qual determina a quantidade de vezes que a sequência de operações da unidade selecionada será repetida, assim como se pode verificar o tempo inicial e final do ciclo.

Com todos os dados inseridos no simulador foi possível realizar o cálculo do balanço de massa e energia, através de “*Tasks*” / “*Solve M&E Balances*”.

Os resultados da simulação podem ser vistos das seguintes maneiras:

- “*Operation Data*”: clicando com botão direito no equipamento correspondente a operação de interesse é possível verificar as variáveis para cada operação e o tempo de duração de cada uma.
- “*Simulation Data*”: com duplo clique na linha da corrente, verificam-se as taxas e as composições calculadas para cada corrente intermediária e de saída.
- “*Equipment Contents*” ou “*Operation Sequence*”: clicando no equipamento com botão direito, podem-se acompanhar as variáveis de cada parte do equipamento em função do tempo.
- “*Reports: Streams & Material Balance*”: no menu principal do simulador, é possível criar um relatório com as exigências de matéria-prima, composição das correntes e taxas dos fluxos, assim como todo balanço de material.

7.1.5. ANÁLISE E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Os dados obtidos pelo simulador foram apresentados na Tabela 7.1 e comparados aos dados obtidos pela extração com solvente a baixa pressão (LPSE) em escala laboratorial por CORRÊA (2001). Pode-se observar que as composições de extrato e solvente estão na mesma proporção, confirmando assim a capacidade de simulação de processos pelo simulador SuperPro Designer[®], o qual pode reproduzir dados sem que esses

necessariamente precisem passar por experimento em laboratório, permitindo também que o usuário estime custos envolvidos no processo como matéria-prima, laboratório, funcionários, equipamentos, dentre outros.

Tabela 7.1. Dados obtidos pela literatura e simulador.

Equipamentos		Extrator		Flash	
Correntes	Composto	Literatura	Software	Literatura	Software
	EtOH	154,4 g	154,4 g	—	—
Extrato + EtOH	Oil	0,216 g	0,216 g	—	—
	H ₂ O	0,057 g	0,055 g	—	—
Extrato	Oil	—	—	0,216 g	0,216 g

BLIBIOGRAFIA:

INTELLIGEN, Inc., 2001, *SuperPro Software* 6.0 version.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group contributions. **Chemical Engineering Communications**, v.57, p. 233–243, 1987.

CORRÊA, Nádía Cristina Fernandes. **Estudo da obtenção de extrato de gengibre (*zingiber officinale*) com etanol**. 2001. 167p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

LEAL et al, 2002. Termofis (Software não registrado).

8. ANEXOS

8.1. DADOS DE SAÍDA DO SOFTWARE SAS UTILIZADO PARA O AJUSTE LINEAR DA OEC DAS FOLHAS DE PITANGA (*EUGENIA UNIFLORA*).

Tabela 8.1 Ensaio cinético realizado com folhas de pitanga a 333,15 K e 60 MPa, cin. 4/630 min – 3 retas.

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Intervalo de confiança, 95%	
b0	0.0494	0.0780	-0.1109	0.2096
b1	0.0101	0.00142	0.00717	0.0130
b2	-0.00503	0.00159	-0.00830	-0.00175
b3	-0.00392	0.000745	-0.00545	-0.00239
knot1	92.2289	16.9678	57.3514	127.1
knot2	236.7	21.2161	193.1	280.3

Tabela 8.2 Ensaio cinético realizado com folhas de pitanga a 333,15 K e 60 MPa, cin. 3/480 min – 3 retas.

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Intervalo de confiança, 95%	
b0	0.0824	0.0423	-0.00655	0.1714
b1	0.00885	0.000773	0.00723	0.0105
b2	-0.00348	0.000971	-0.00552	-0.00144
b3	-0.00301	0.000615	-0.00430	-0.00172
knot1	91.0130	13.8504	61.9145	120.1
knot2	229.3	21.9631	183.1	275.4

8.2. RELATÓRIO DE MATERIAL E FLUXO ESTIMADO PELO SIMULADOR SUERPRO DESIGNER®

8.2.1. DADOS GLOBAIS DO PROCESSO LPSE POR PERCOLAÇÃO PARA 50L.

Materials & Streams Report for Per 50L

December 19, 2008

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,914.52 h
Annual Throughput	403.31 kg MP
Batch Throughput	0.31 kg MP
Recipe Batch Time	6.18 h
Recipe Cycle Time	6.08 h
Number of Batches per Year	1,301.00

MP = Main Product = Total Flow in Extrato

8.2.2. DADOS GLOBAIS DO PROCESSO LPSE POR PERCOLAÇÃO PARA 100L.

Materials & Streams Report for Per 100L

December 19, 2008

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,914.52 h
Annual Throughput	809.22 kg MP
Batch Throughput	0.62 kg MP
Recipe Batch Time	6.18 h
Recipe Cycle Time	6.08 h
Number of Batches per Year	1,301.00

MP = Main Product = Total Flow in Extrato

8.2.3. DADOS GLOBAIS DO PROCESSO LPSE POR PERCOLAÇÃO PARA 300L.

Materials & Streams Report for Per 300L

December 19, 2008

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,914.52 h
Annual Throughput	2,427.67 kg MP
Batch Throughput	1.87 kg MP
Recipe Batch Time	6.18 h
Recipe Cycle Time	6.08 h
Number of Batches per Year	1,301.00

MP = Main Product = Total Flow in Extrato

8.2.4. DADOS GLOBAIS DO PROCESSO LPSE EM TANQUE AGITADO PARA 50L

Materials & Streams Report for TA 50L

December 19, 2008

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,918.85 h
Annual Throughput	554.95 kg MP
Batch Throughput	0.15 kg MP
Recipe Batch Time	2.18 h
Recipe Cycle Time	2.08 h
Number of Batches per Year	3,801.00

MP = Main Product = Total Flow in Extrato

8.2.5. DADOS GLOBAIS DO PROCESSO LPSE EM TANQUE AGITADO PARA 100L

Materials & Streams Report for TA 100L

December 19, 2008

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,603.18 h
Annual Throughput	1,117.49 kg MP
Batch Throughput	0.29 kg MP
Recipe Batch Time	3.18 h
Recipe Cycle Time	2.00 h
Number of Batches per Year	3,801.00

MP = Main Product = Total Flow in Extrato

8.2.6. DADOS GLOBAIS DO PROCESSO LPSE EM TANQUE AGITADO PARA 300L

Materials & Streams Report for TA 300L

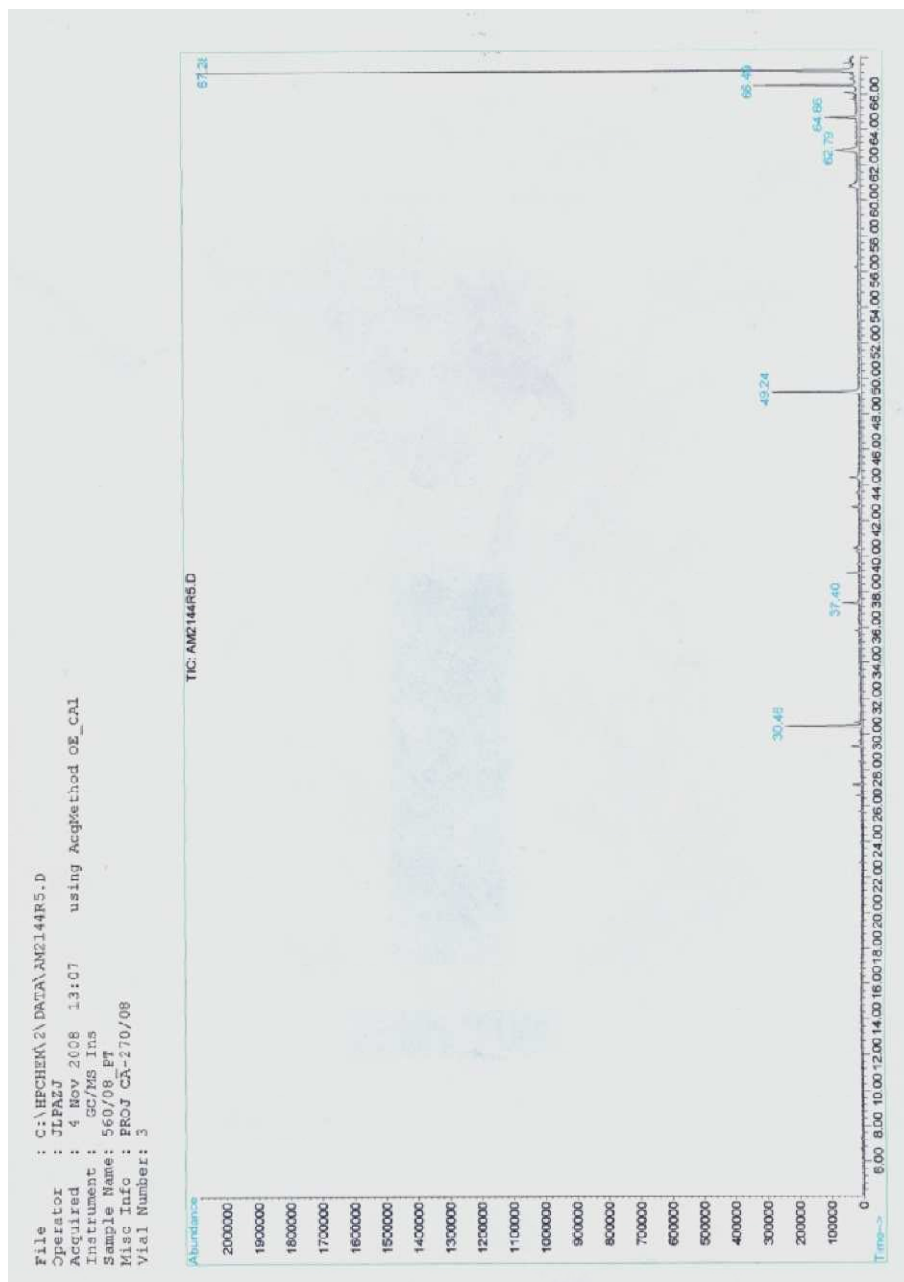
December 19, 2008

1. OVERALL PROCESS DATA

Annual Operating Time	7,918.85 h
Annual Throughput	3,344.88 kg MP
Batch Throughput	0.88 kg MP
Recipe Batch Time	2.18 h
Recipe Cycle Time	2.08 h
Number of Batches per Year	3,801.00

MP = Main Product = Total Flow in Extrato

8.3. CROMATOGRAMA DO EXTRATO DE FOLHAS DE PITANGA (CG-EM)



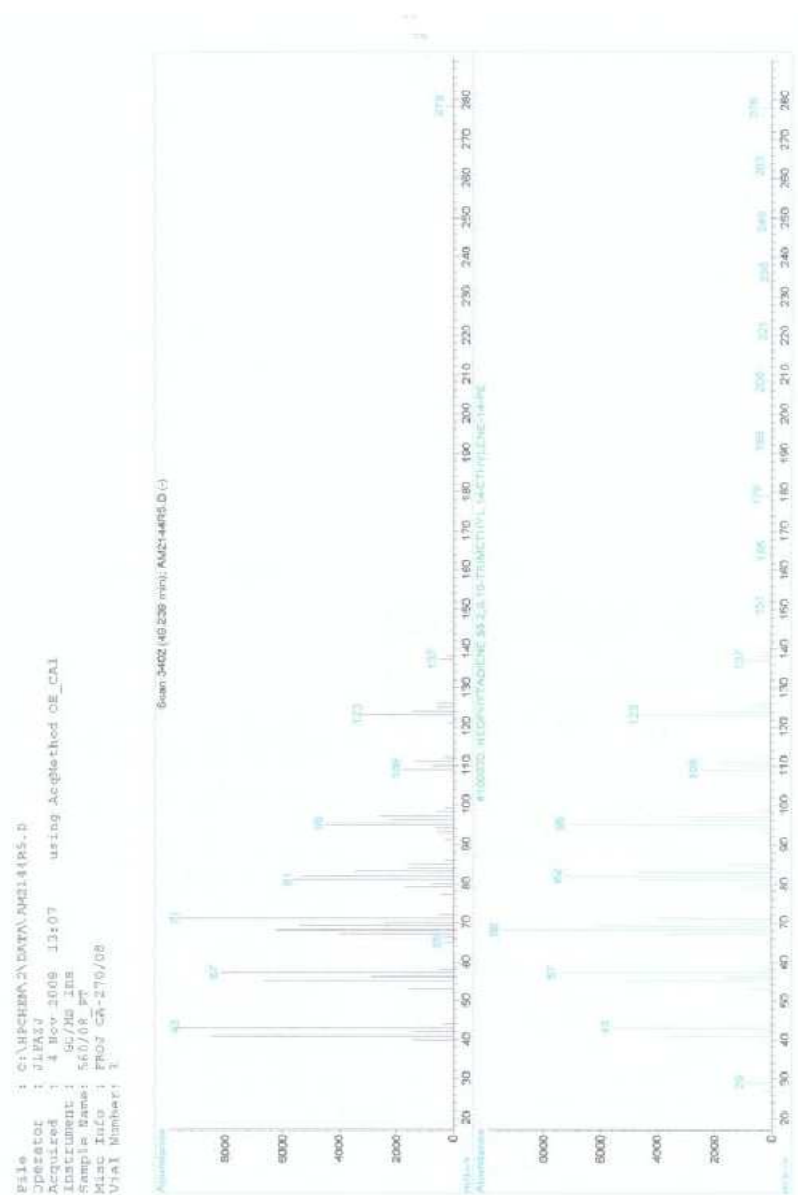


Figura 8.1. Espectro de massa do pico 3 (49,24 min).

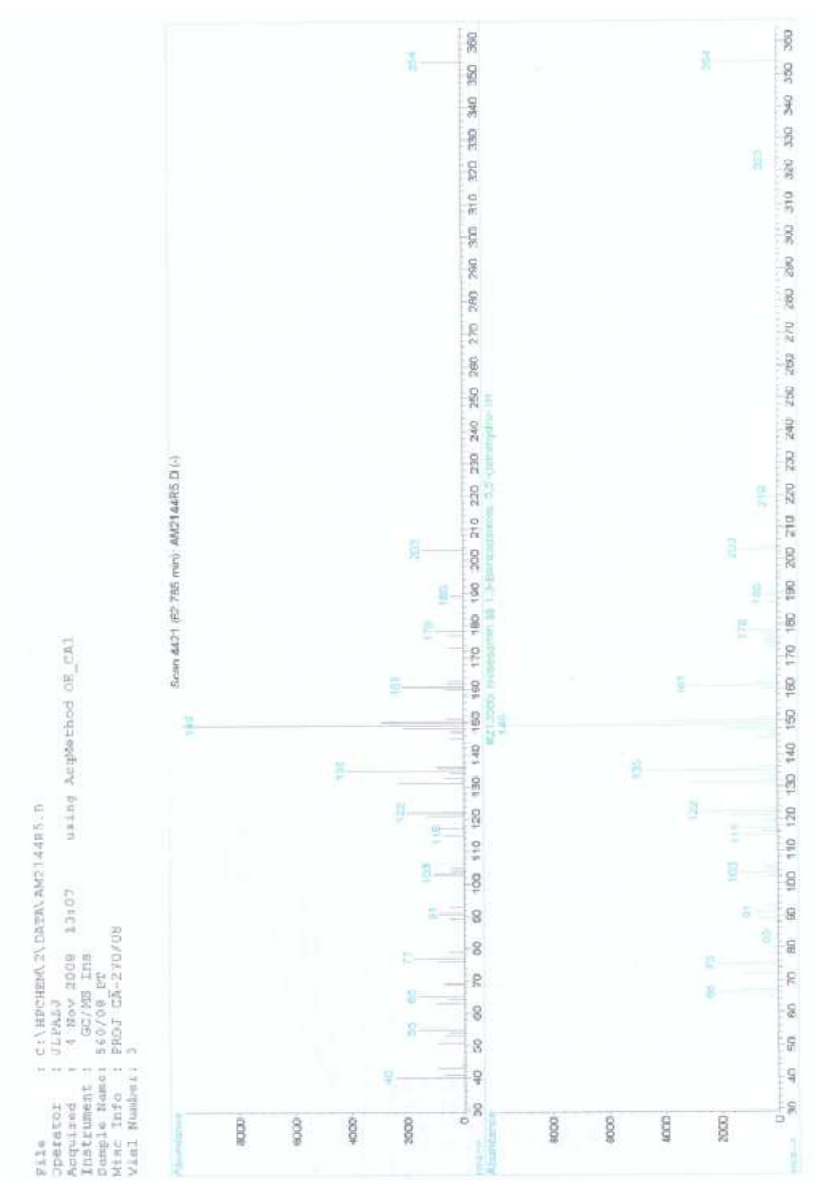


Figura 8.2. Espectro de massa do pico 4 (62,79 min).

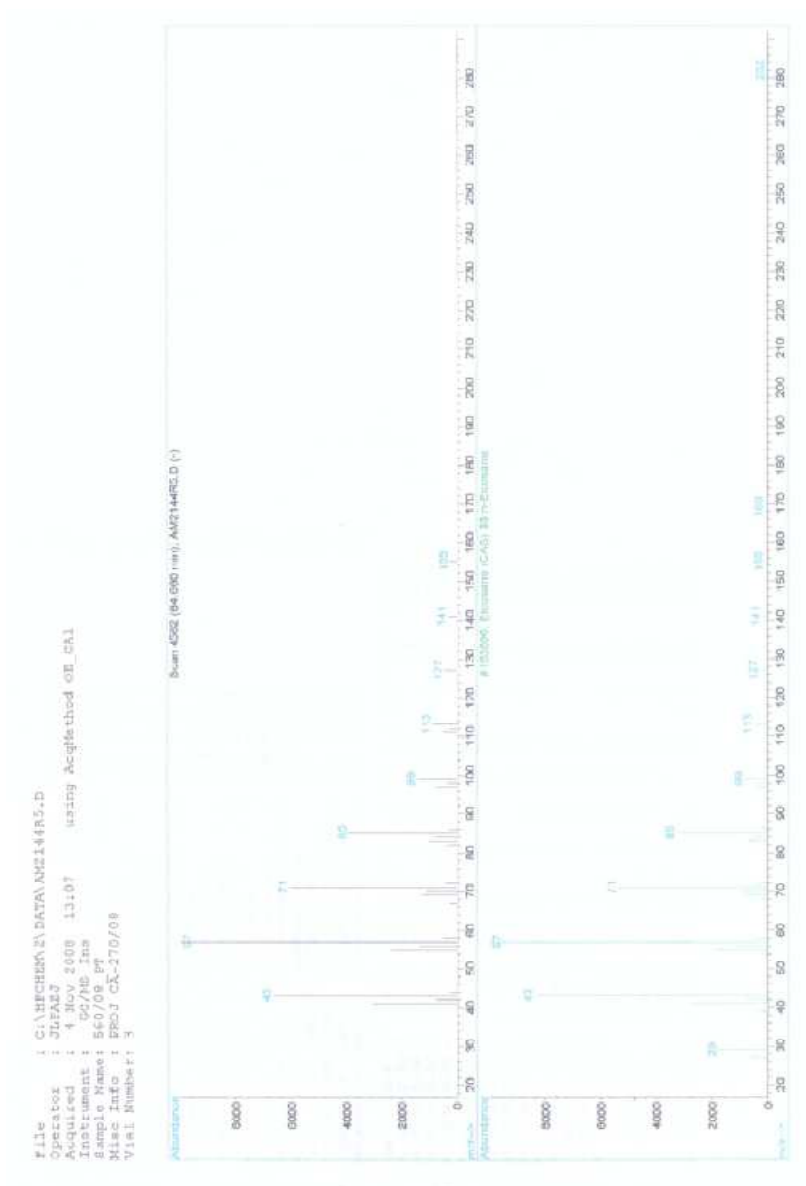
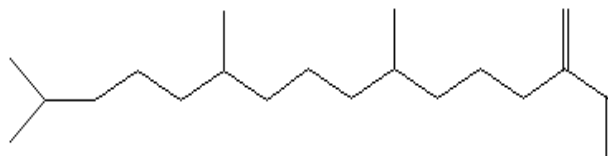
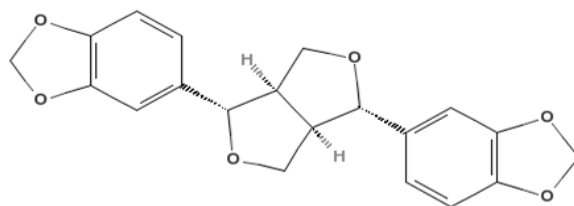


Figura 8.3. Espectro de massa do pico 5 (64,66 min).

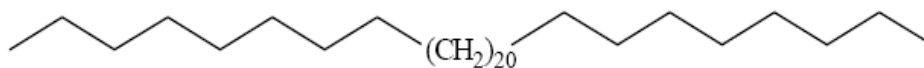
8.4. ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR CG-EM NO EXTRATO SFE DAS FOLHAS DE PITANGA (*EUGENIA UNIFLORA*)



Neofitadieno ($C_{20}H_{38}$)



Isosesamin ($C_{20}H_{18}O_6$)



Hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$)