



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RENATO DA SILVA SOUZA

**EXTRAÇÃO DE SEMENTE DE BACURI (*Platonia insignis*) OBTIDA POR
DIFERENTES PROCESSOS E MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A
DESCRIÇÃO DA CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO DE BACURI (*Platonia
insignis*), PRIPRIOCA (*Cyperus articulata*) E AÇAÍ (*Euterpe oleracea*)**

BELÉM
2014

RENATO DA SILVA SOUZA

**EXTRAÇÃO DE SEMENTE DE BACURI (*Platonia insignis*) OBTIDA POR
DIFERENTES PROCESSOS E MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A
DESCRIÇÃO DA CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO DE BACURI (*Platonia
insignis*), PRIPRIOCA (*Cyperus articulata*) E AÇÁÍ (*Euterpe oleracea*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo

Orientador: Prof^o. Ing. Nélio Teixeira Machado

**BELÉM
2014**

Dados internacionais de catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

Souza, Renato da Silva

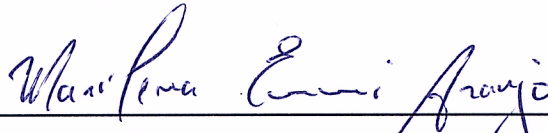
Extração de semente de bacuri (*Platonia insignis*) obtida por diferentes processos e modelagem matemática para a descrição da curva global de extração de bacuri (*Platonia insignis*), pirioca (*Cyperus articulata*) e açaí (*Euterpe oleracea*)./Renato da Silva Souza. Orientador, Marilena Emmi Araújo._2014. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2014. 1. Modelos Matemáticos 2. Extração com Fluido Supercrítico 3. Transferência de Massa I. Título

RENATO DA SILVA SOUZA

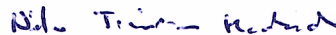
**EXTRAÇÃO DE SEMENTE DE BACURI (*Platonia insignis*) OBTIDA POR
DIFERENTES PROCESSOS E MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A
DESCRIÇÃO DA CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO DE BACURI (*Platonia
insignis*), PRIPRIOCA (*Cyperus articulata*) E AÇÁI (*Euterpe oleracea*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

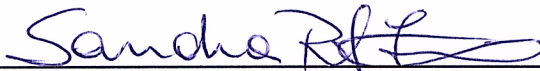
BANCA EXAMINADORA:



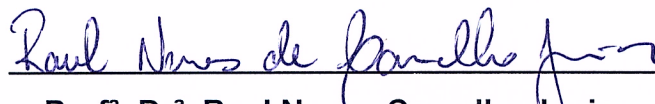
Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araujo
(FEQ/ITEC/UFPA-orientadora)



Prof^o. Dr. Ing. Nélcio Teixeira Machado
(Orientador-FEQ/ITEC/UFPA)



Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Salvador Ferreira
(Membro – DEQA/CTC/UFSC)



Prof^a. Dr^a. Raul Nunes Carvalho Junior
(Membro – FEA/ITEC/UFPA)

Prof^a. Dr. Ing. Denilson Luz da Silva
(Suplente - FEQ/ITEC/UFPA)

Dedico este trabalho primeiramente à Deus, especialmente à meus pais, Raimundo Braga de Souza e Maria Darcy da Silva Souza, como prova de todo o esforço feito por eles para que esse momento fosse alcançado, esforço realizado por amor mais puro e verdadeiro possível, dedico também a minha família, meu amor Érika Fernanda Negreiros Souza e ao meu lindo filho Felipe Negreiros Souza e o que chegará em breve Lucas Negreiros Souza, que são meus motivos de buscar sempre ser o melhor, minha motivação, por estarem sempre ao meu lado me fazendo imensuravelmente feliz, por seu companheirismo, alegria, descontração, por seu amor. Dedico também aos meus irmãos Renata, Roberta e Roberto que sempre acompanharam meus passos e que sempre me auxiliaram neste caminho que sozinho é quase impossível percorrê-lo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente **à Deus**, por me capacitar a cada dia para que eu pudesse cumprir este caminho.

Agradeço **aos meus pais, irmãos e esposa e filho** por todos os momentos que me deram força para continuar e hoje estar concretizando este sonho.

Agradeço a **Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo**, por ter aceitado me orientar na elaboração desta dissertação, sendo uma grande incentivadora e apoiadora, disponibilizando seu tempo e também por seu interesse em passar seus valiosos conhecimentos. Também ao orientador Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado e Prof^o Dr^o Raul Nunes Carvalho Júnior, pelas contribuições e incentivo, paciência e excelência neste trabalho.

À indústria **Beraca Sabará** por ceder parte do material que serviu de base para elaboração do trabalho e por disponibilizar suas instalações para execução de experimentos.

Aos colegas do Laboratório Term@ (LEQ – UFPA), em especial a Química Rose pelas ajudas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo auxílio financeiro, mediante bolsa.

RESUMO

A região amazônica brasileira apresenta vasta diversidade de plantas com potencialidade para a produção de produtos naturais biologicamente ativos. Há um considerável interesse na literatura sobre a aplicação da tecnologia supercrítica para a extração e fracionamento de produtos naturais e o CO₂ é o solvente mais utilizado por ser inerte, atóxico e baixo custo. Neste trabalho foram realizados experimentos de extração convencional por prensagem e com hexano, e com CO₂ supercrítico com sementes de bacuri (*Platonia insignis*), a 50 e 70°C e pressões de 250, 300 e 400 bar. Foi realizada uma análise das curvas de cinética de extração supercrítica e a modelagem do processo dos extratos obtidos a partir das sementes de bacuri (*Platonia insignis*) e, dos rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus*) e da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*). Os extratos lipídicos de bacuri obtidos apresentaram cores diferentes, escura quando extraído por prensagem e clara quando extraído com CO₂ supercrítico. O ponto de fusão do extrato lipídico de bacuri obtido com CO₂ apresentou o menor valor (45°C), sugerindo que os compostos que conferem a coloração escura do extrato de bacuri obtido por processo convencional contribuem para a elevação do ponto de fusão. Os extratos lipídicos de bacuri obtidos por extração supercrítica apresentaram como constituinte percentualmente mais representativo o ácido palmítico, com percentual de 60,22%. A 400 bar e 70°C foi obtido o maior rendimento de extração com CO₂ com as sementes de bacuri (45,07%) apresentando os menores períodos CER (30 min) e FER (20 min) com o maior percentual do rendimento global ($X_{0\text{CER}} = 80,99\%$), obtido na etapa CER de todos os experimentos realizados, em um tempo total de extração de 240 minutos, caracterizando que a convecção foi dominante. O maior rendimento (7,82%) de extração com a polpa do açaí foi obtido na maior pressão (300 bar) e maior temperatura (50°C), com o mais curto período FER determinado, dentre todas as condições operacionais estudadas, com a seguinte distribuição percentual do rendimento global (X_0): 57,12% no período CER e 25,25% no período FER, demonstrando a influência dominante da convecção na extração. O maior rendimento (4,68%) da extração com os rizomas de priprioca foi obtido na maior pressão (300 bar) e maior temperatura (50°C), com o mais curto período FER nesta temperatura, com a seguinte distribuição percentual do rendimento global (X_0): 82,3%, maior percentual da etapa CER de todas as condições operacionais e somente 7,29% na etapa FER. Os ajustes mostraram que a equação do modelo de MARTÍNEZ et al. (2003) está fortemente relacionado ao valor de X_0 e foi o que mais apresentou dificuldade em descrever a etapa FER, para todas as matrizes sólidas, período em que a resistência a transferência de massa ocorre na interface sólido-fluido. O modelo de GOTO et al. (1993) foi o que melhor descreveu as etapas CER e FER e que a precisão para descrever a etapa difusiva estava relacionada a longos períodos FER, confirmando a fundamentação teórica do modelo.

Palavras-chave: Bacuri, Açaí, Priprioca, extração supercrítica, dióxido de carbono, modelagem matemática.

ABSTRACT

The Brazilian Amazon region has wide range of crops with potential for the production of biologically active natural products. There is considerable interest in the literature on the application of supercritical technology for the extraction and fractionation of natural products and the CO₂ is the most widely used solvent because it is inert, non-toxic and low cost. In this work seeds of Bacuri (*Platonia insignis*) were submitted to conventional (pressing and hexane) and supercritical CO₂, at 50 to 70°C and pressures of 250, 300 and 400 bar, extraction experiments. The supercritical extraction kinetics curves analysis and the mathematical process modeling of the extracts obtained from the seeds of Bacuri (*Platonia insignis*), rhizomes of Priprioca (*Cyperus articulatus*) and the pulp of Açai (*Euterpe oleracea*) were performed. The Bacuri lipid extracts obtained had showed different colors, dark when extracted by pressing and clear when extracted with supercritical CO₂. The melting point of the Bacuri lipid extract obtained with CO₂ had showed the lowest value (45°C), suggesting that compounds which impart a dark coloration of the Bacuri extract obtained by the conventional process contribute to raising the melting point. Bacuri lipid extracts obtained by supercritical extraction presented the palmitic acid as more representative constituent with a percentage of 60.22%. It was obtained the highest yield (45.07%) for CO₂ extraction with the seeds of Bacuri, at 400 bar and 70°C, with the lowest CER (30 min) and FER (20 min) periods, showing the highest contribution to the X₀ (X₀CER = 80.99%) obtained in CER period, to the 240 min of the total extraction time, for all experiments performed, featuring that convection was dominant. It was obtained the highest yield (7.82%) for CO₂ extraction with the pulp of Açai, at the higher pressure and temperature (300 bar and 50°C), with the shortest FER period, showing the following contribution to X₀: 57.12% in CER period and 25.25% in the FER period, for all extraction data performed, demonstrating the dominant influence of convection in extraction. It was obtained the highest yield (4.68%) for CO₂ extraction with the rhizomes of Priprioca, at the higher pressure and temperature (300 bar and 50 °C), with the shortest FER period at 50°C, showing the following contribution to X₀: 82.3% for the CER period, the highest contribution, and only 7.29% in FER period, for all extraction data performed. The adjustments showed that the equation of the MARTINEZ et al. (2003) model is subordinate to the X₀ value, and it is the reason of the model difficulty in to describe the FER period, for all solid matrices, during which the mass transfer resistance occurs at the solid-fluid interface. The GOTO et al. (1993) was the best model to describe the CER and FER periods, and the precision to describe the diffusive period was related to long FER period, confirming the theoretical basis of the model.

Keywords: Bacuri, Açai, Priprioca, supercritical extraction, carbon dioxide, mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de funcionamento de uma planta de extração supercrítica (PRADO, 2010).	7
Figura 2	Unidade de extração supercrítica da FEQ/UFPA	8
Figura 3	Fluxograma da unidade de extração Supercrítica da FEQ/UFPA	8
Figura 4	Fluxograma da unidade de extração supercrítica da UFPA modificada	10
Figura 5	Extrator da unidade de extração Supercrítica da FEQ/UFPA	11
Figura 6	Curva de Extração supercrítica	14
Figura 7	Etapas da curva de extração supercrítica.	14
Figura 8	Fluxograma para a determinação dos parâmetros cinéticos ajustado por três retas (CARVALHO Jr., 2004)	18
Figura 9	Fluxograma do aplicativo para a determinação dos parâmetros cinéticos ajustado por duas retas (ARAÚJO et al., 2006; SANTOS, 2007)	21
Figura 10	Fluxograma do aplicativo para a determinação dos parâmetros cinéticos ajustado por três retas (SANTOS, 2007).	22
Figura 11	Interface do aplicativo para ajuste de duas retas	23
Figura 12	Interface do aplicativo para ajuste de três retas	23
Figura 13	Tipos de comportamentos característicos de cinéticas de extração com fluido supercrítico (SOVOVÁ, 2012).	33
Figura 14	Fruto do bacuri e suas partes.	53
Figura 15	Rizomas de priprioca (<i>Cyperus articulatus</i> L).	55
Figura 16	Frutos de açaí (<i>Euterpe oleracea</i>)	56
Figura 17	Sistema de extração com fluido supercrítico – marca Thar modelo SFE 2000- 2-C10	62
Figura 18	Fluxograma do sistema de extração supercrítica THAR	63
Figura 19	Extrato lipídico de bacuri obtido por prensagem (A) e obtido por extração com fluido supercrítico (B)	81

Figura 20	Curvas de extração com as sementes de bacuri a pressão de 250 bar e temperaturas de 70°C e 50°C	83
Figura 21	Curvas de extração com as sementes de bacuri a pressão de 300 bar e temperaturas de 50°C e 70°C.	83
Figura 22	Curvas de extração com as sementes de bacuri a pressão de 400 bar e temperaturas de 70°C e 50°C..	84
Figura 23	Curvas de extração com as sementes de bacuri a 50°C e pressões de 250, 300 e 400 bar.	85
Figura 24	Curvas de extração com as sementes de bacuri a 70°C e pressões de 250, 300 e 400 bar	85
Figura 25	Ajuste com o aplicativo duas retas para a extração com as sementes de bacuri a 300 bar e 50°C.	89
Figura 26	Ajuste com o aplicativo três retas para a extração com as sementes de bacuri a 300 bar e 50°C.	89
Figura 27	Curvas de extração com a polpa de açaí a 40 e 50°C e pressões de 200, 250 e 300 bar (SOUZA, 2006).	90
Figura 28	Ajuste com o aplicativo duas retas para a extração com a polpa de açaí a 250 bar e 40°C.	93
Figura 29	Ajuste com o aplicativo três retas para a extração com a polpa de açaí a 250 bar e 40°C.	93
Figura 30	Curvas de extração com os rizomas de priprioca a 40 e 50°C e pressões de 100, 200 e 300 bar (SOUZA, 2005).	94
Figura 31	Ajuste com o aplicativo duas retas com os rizomas de priprioca a 200 bar e 40°C.	97
Figura 32	Ajuste com o aplicativo três retas com os rizomas de priprioca a 200 bar e 40°C.	97
Figura 33	Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 250 bar e 50°C (B01)	103
Figura 34	Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 250 bar e 70°C (B03)	103

Figura 35	Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 300 bar e 50°C (B05).	104
Figura 36	Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 300 bar e 70°C (B06).	104
Figura 37	Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 400 bar e 50°C (B02)	105
Figura 38	Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 400 bar e 70°C (B04)	105
Figura 39	Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 200 bar e 40°C	108
Figura 40	Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 200 bar e 50°C.	109
Figura 41	Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 250 bar e 50°C.	109
Figura 42	Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 300 bar e 40°C.	110
Figura 43	Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 300 bar e 50°C.	110
Figura 44	Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioca a pressão de 100 bar e 40°C (P01).	113
Figura 45	Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioca a pressão de 100 bar e 50°C (P03).	114
Figura 46	Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioca a pressão de 200 bar e 40°C (P02)	114
Figura 47	Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioca a pressão de 200 bar e 50°C (P04).	115
Figura 48	Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioca a pressão de 300 bar e 40°C (P05).	115
Figura 49	Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioca a pressão de 300 bar e 50°C (P06)	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Equações simplificadas para a modelagem das curvas de extração (SOVOVÁ, 2012).	42
Tabela 2	Condições operacionais de extração supercrítica com as sementes de bacuri (este trabalho).	71
Tabela 3	Condições operacionais de extração supercrítica com a polpa de açaí (Souza, 2006)..	71
Tabela 4	Condições operacionais de extração supercrítica com os rizomas de piprioca (Souza, 2005).	72
Tabela 5	Densidade do dióxido de carbono para diferentes pressões e temperaturas	73
Tabela 6	Densidade do dióxido de carbono para as condições operacionais utilizadas neste trabalho	74
Tabela 7	Caracterização das sementes de bacuri	76
Tabela 8	Rendimento das extrações com as sementes de bacuri (este trabalho)	77
Tabela 9	Rendimento das extrações com as sementes de bacuri (ARAUJO, 1997)	77
Tabela 10	Rendimento da extração convencional com as sementes de bacuri	78
Tabela 11	Análises físico-químicas e composição do extrato lipídico de bacuri obtida para extração supercrítica a 400 bar e 70°C (este trabalho).	79
Tabela 12	Composição do extrato lipídico de bacuri da literatura	79
Tabela 13	Caracterização dos extratos lipídicos de bacuri obtidos por diferentes processos extrativos (este trabalho).	80
Tabela 14	Parâmetros cinéticos para a extração com as sementes de bacuri com o ajuste de duas retas.	87
Tabela 15	Parâmetros cinéticos para a extração com as sementes de bacuri com o ajuste de três retas	87

Tabela 16	Distribuição do rendimento global (X_0) nas etapas CER e FER para a extração com as sementes de bacuri	88
Tabela 17	Parâmetros cinéticos para a extração com a polpa de açaí com o ajuste de duas retas	91
Tabela 18	Parâmetros cinéticos para a extração com a polpa de açaí com o ajuste de três retas	92
Tabela 19	Distribuição do rendimento global (X_0) nas etapas CER e FER para a extração com a polpa de açaí	92
Tabela 20	Parâmetros cinéticos para a extração com os rizomas de priprioca com o ajuste de duas retas	95
Tabela 21	Parâmetros cinéticos para a extração com os rizomas de priprioca com o ajuste de três retas	96
Tabela 22	Distribuição do rendimento global (X_0) nas etapas CER e FER para a extração com os rizomas de priprioca	96
Tabela 23	Configuração do leito e parâmetros de processo para a extração supercrítica com as sementes de bacuri (este trabalho)	98
Tabela 24	Configuração do leito e parâmetros de processo para a extração supercrítica com a polpa do açaí (Souza, 2006)	99
Tabela 25	Configuração do leito e parâmetros de processo para a extração supercrítica com os rizomas de priprioca (Souza, 2005).	100
Tabela 26	Parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos para a extração com as sementes de bacuri	101
Tabela 27	Parâmetros estatísticos da modelagem de transferência de massa das curvas de extração com as sementes de bacuri	102
Tabela 28	Parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos para a extração com a polpa de açaí	106
Tabela 29	Parâmetros estatísticos da modelagem de transferência	107

	de massa das curvas de extração com a polpa de açaí	
Tabela 30	Parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos para a extração com os rizomas de priprioca	111
Tabela 31	Parâmetros estatísticos da modelagem de transferência de massa das curvas de extração com os rizomas de priprioca	112

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ε : Porosidade do leito de extração;

u : Velocidade intersticial do solvente

ρ_a : Densidade aparente do leito;

ρ_p : Densidade real da partícula;

ρ_s : Densidade do sólido;

A: Área da seção transversal do leito de extração

b.s.: Base seca

b.u.: Base úmida

b0, b1, b2, b3: Parâmetros do modelo de ajuste de retas à OEC

C1, C2: Parâmetros do modelo de ajuste de retas à OEC

CER: Período de taxa constante de extração (*constant extraction rate*)

CO2: dióxido de carbono

COM: Custo de manufatura (*cost of manufacturing*)

DaY : Coeficiente de dispersão axial do soluto no solvente

D_b : Diâmetro do leito;

d_B : Diâmetro do leito de extração

DC: Período controlado por difusão (*diffusion controlled*)

d_p : Diâmetro de partícula

EtOH : Etanol

F: Massa de alimentação

FER: Período de taxa decrescente de extração (*falling extraction rate*)

H2O: Água

H_b : Altura do leito de extração

$J(X,Y)$: Taxa de transferência de massa na interface sólido solvente;

k_{XA} : Coeficiente de transferência de massa na fase sólida;

k_{YA} : Coeficiente de transferência de massa na fase fluida;

M: Massa de matéria-prima

MCER: Taxa de transferência de massa no período CER

mext: Massa de extrato

MP: Matéria-prima

N : Massa de sólido inerte;

OEC: Curva global de extração (*overall extraction curve*)

P: Pressão

Pc : Pressão crítica;

Q : Vazão de solvente;

QCO₂: Vazão de CO₂

Qsol: Vazão de solvente

RCER: Rendimento no período CER

S/F: Razão entre massa de solvente e massa de matéria-prima

SFE: Extração com fluido supercrítico (Supercritical Fluid Extraction)

SFE-I: Unidade de extração com co-solvente

T: Temperatura

t: Tempo

Tc: Temperatura crítica

tCER : Duração do período de taxa constante de extração;

tFER : Duração do período referente da taxa decrescente de extração;

Tr : Temperatura reduzida;

tRES: Tempo de residência do solvente no leito

u: Velocidade intersticial do solvente;

V: Volume

Vc: Volume específico crítico

X: Razão mássica de soluto na fase sólida

X₀ : Teor inicial do soluto no sólido;

X_{0,S/F}: Rendimento global de extração obtido a razão S/F

X_k : Razão mássica de soluto de difícil acesso ao solvente;

X_p : Razão mássica de soluto de fácil acesso ao solvente;

Y: Razão mássica de soluto na fase fluida;

Y^{**}: Solubilidade do soluto no solvente;

YCER: Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator no período CER.

ρ: Densidade do solvente

a_0 Área superficial específica, m^2m^{-3}
 c^+ Concentração de equilíbrio da fase fluida na superfície da partícula, $kg\ m^{-3}$
 c_s Concentração de equilíbrio da fase sólida na superfície da partícula, $kg\ m^{-3}$
 d_p Diâmetro da partícula, m
 D_e Coeficiente efetivo de difusão intrapartícula, $m^2\ s^{-1}$
 e rendimento da extração, $kg\ (kg\ planta)^{-1}$
 e_1, e_2 rendimento de extração no término da primeira e segunda períodos da extração, $kg\ (kg\ planta)^{-1}$
 G fração inicial de extrato nas células abertas
 h coordenada axial, m
 H Altura do leito de extração, m
 K_f Coeficiente da transferência de massa na fase fluida (coeficiente externo), $m\ s^{-1}$
 K coeficiente volumétrico de partição, $(m^3\ planta)\ (m^3\ fluido)^{-1}$
 K_m Coeficiente de transferência de massa relativo, $(kg\ planta)\ (kg\ solvent)^{-1}$
 λ (volume da partícula/superfície da partícula), dimensão característica da partícula, m
 q' Vazão específica, $kg\ (kg\ planta)^{-1}\ s^{-1}$
 R raio da partícula esférica, m
 t tempo de extração, s
 t_1, t_2 Tempo no término da primeira e segunda períodos da extração, s
 $t_{comb,f}$ Tempo característico da transferência de massa combinada – substituto do t_f , s.
 $t_{comb,i}$ Tempo característico da transferência de massa combinada – substituto do t_i , s.
 t_{eq} tempo característico da extração no equilíbrio, s
 t_f tempo característico da transferência de massa da fase fluida, s
 t_r tempo de residência, s
 t_i tempo característico da transferência de massa da fase sólida (difusão interna), s.
 v velocidade superficial, $m\ s^{-1}$

x Concentração na fase sólida, kg (kg planta)⁻¹

x^+ Concentração de equilíbrio da fase sólida na superfície da partícula, kg (kg planta)⁻¹

x_0 Concentração inicial da fase sólida, kg (kg planta)⁻¹

x_t Concentração de transição, kg (kg planta)⁻¹

x_u Concentração de extrato na planta antes da extração, kg (kg planta)⁻¹

y Concentração na fase fluida, kg (kg solvente)⁻¹

y^+ Concentração da fase fluida na superfície da partícula, kg (kg solvente)⁻¹

y_0 Concentração inicial da fase fluida, kg (kg solvente)⁻¹

y_{sat} Solubilidade, kg (kg solvente)⁻¹

$z (=h/H)$, coordenada axial adimensional

$\gamma (= \frac{\rho_f \varepsilon}{\rho_s} (1 - \varepsilon))$ Relação de massa sólido/solvente no extrator

ε porosidade

$\Theta_f (=t_f/t_r)$, resistência a transferência de massa externa adimensional

ρ_f Densidade do solvente, kg m⁻³

ρ_s Densidade da partícula, kg m⁻³

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO	5
3.1.1. Equipamentos de extração com fluido supercrítico	6
3.1.2. Cinética de extração	13
3.1.3. Rendimento e rendimento global	15
3.1.4. Determinação de parâmetros cinéticos	16
3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA	25
3.2.1. Balanço Diferencial de Massa sobre o Leito Fixo	25
3.2.2. Modelos Matemáticos	27
3.2.2.1. Modelos de Sovová	27
3.2.2.2. Modelo de Tan e Liou (1989)	43
3.2.2.3 Modelo de Goto et al. (1993).	44
3.2.2.4. Modelo de Martínez et al. (2003)	47
3.2.3. Modelagem da extração com CO ₂ supercrítico de diferentes matérias-primas	49
3.3. MATÉRIAS PRIMAS VEGETAIS COM OCORRÊNCIA NA AMAZÔNIA	52
3.3.1. Semente de Bacuri (<i>Platonia insignis</i>)	52
3.3.2. Rizoma de Priprioca (<i>Cyperus articulatus</i>)	54
3.3.3. Polpa de Açaí (<i>Euterpe oleracea</i>)	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA SEMENTE DE BACURI	58
4.1.1. Determinação da umidade	58
4.1.2. Secagem	58

4.1.3. Moagem e análise granulométrica	59
4.1.4. Densidade real e aparente	59
4.1.5. Determinação do diâmetro da partícula	60
4.2. EXTRAÇÃO DE SEMENTES DE BACURI	
4.2.1. Extração convencional	60
4.2.2. Sistema de extração supercrítica	61
4.3. ANÁLISES PARA A CARATERIZAÇÃO DOS EXTRATOS LIPÍDICOS DE BACURI	65
4.3.1. Índice de acidez	65
4.3.2. Índice de peróxido	66
4.3.3. Índice de saponificação	66
4.3.4. Índice de iodo	67
4.3.5. Índice de refração	68
4.3.6. Ponto de fusão	68
4.3.7. Análise cromatográfica	69
4.4. MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DOS EXTRATOS DA SEMENTE DE BACURI, DA POLPA DO AÇAÍ E DO RIZOMA DE PRIPRIOCA	70
4.4.1. Determinação dos parâmetros cinéticos	70
4.4.2. Modelagem matemática	72
4.4.3. Análise dos resultados	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1. CARATERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA SEMENTE DE BACURI	76
5.2. RENDIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS LIPÍDICOS DE SEMENTES DE BACURI	76
5.3. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO E RENDIMENTO DO EXTRATO LIPÍDICO DE SEMENTES DE BACURI	82
5.4. ANÁLISE DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	86
5.4.1. Sementes de Bacuri	86

5.4.2. Polpa de Açaí	90
5.4.3. Rizomas de Priprioca	94
5.5. MODELAGEM MATEMÁTICA	98
5.5.1. Sementes de Bacuri	100
5.5.2. Polpa de Açaí	106
5.5.3. Rizomas de Priprioca	111
6. CONCLUSÕES	117
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
8. ANEXOS	131

1. INTRODUÇÃO

A região amazônica brasileira apresenta vasta diversidade de plantas e animais, possuindo uma ampla variedade de espécies oleaginosas a quais possuem um elevado rendimento em óleos vegetais, com potencialidade para a produção de produtos naturais biologicamente ativos, os chamados compostos bioativos, que apresentam um elevado valor agregado, onde destacamos as vitaminas lipossolúveis carotenóides (pró-vitaminas A) e tocoferóis (pró-vitamina E e antioxidante); corantes e os flavonóides (antocianinas, que são corantes com efeitos antioxidantes).

Há um considerável interesse na literatura sobre a aplicação da tecnologia supercrítica para a extração e fracionamento constituintes de óleos e gorduras e o dióxido de carbono é o solvente mais utilizado por ser inerte, atóxico, de baixo custo e com alta volatilidade. A tecnologia empregando o dióxido de carbono proporciona a obtenção de produtos isentos de resíduos tóxicos e de qualidade elevada quando comparadas aos produtos obtidos por processos convencionais como a extração empregando solventes orgânicos líquidos. A tecnologia supercrítica pode ser aplicada a produtos naturais em duas situações diferentes, na obtenção de extratos de matriz sólida ou no fracionamento de correntes líquidas.

O desenvolvimento de processos de extração/fracionamento e transformação de substâncias oleaginosas da flora amazônica, para a obtenção de produtos de alto valor agregado, consiste nos temas que o Grupo de Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada da UFPA vêm trabalhando em pesquisas com diferentes oleaginosas, com destaque para a determinação de parâmetros de processo para a aplicação da tecnologia supercrítica em escala industrial contribuindo portanto para o desenvolvimento tecnológico da região (ARAÚJO et al., 2000, FRANÇA e MEIRELES, 2000, ARAÚJO et al., 2006, FRANÇA et al., 2006, CUNHA et al., 2010a,b; AZEVEDO et al., 2011; CUNHA et al., 2012a,b,c).

O maior obstáculo ao uso da tecnologia supercrítica na indústria é o alto investimento necessário para a instalação de uma unidade de extração. A minimização do custo é possível através da precisão com o projeto e a otimização

desses processos de extração/separação de produtos naturais (óleos vegetais, bioativos, corantes e óleos essenciais), os quais encontram algumas dificuldades. Para superá-las são necessárias informações sobre: propriedades da matéria prima (sólido ou líquido), concentração do soluto na alimentação, taxa de produção desejada e as relações termodinâmicas e de transferência de massa entre o soluto e o solvente.

Inúmeras investigações tem sido desenvolvidas por grupos de pesquisa brasileiros sobre o estudo da viabilidade econômica para a implantação de uma unidade de extração supercrítica de matrizes sólidas em escala industrial, porém ainda são insuficientes, principalmente relacionados ao aproveitamento de oleaginosas com ocorrência na Amazônia. Na literatura científica diferentes propostas foram apresentadas quanto à decisão de quais parâmetros de processo (temperatura, pressão, vazão de solvente, massa de alimentação, configuração do leito, etc.), devem ser mantidos constantes e/ou que relações utilizar entre os parâmetros de processo que reproduzam as cinéticas de extração em escala de laboratório (EGGERS e SIEVENS, 1989; ROSA e MEIRELES, 2005; MARTÍNEZ et al., 2007; MOURA et al., 2005; CARVALHO Jr et al., 2005; PRADO et al., 2010).

Dados experimentais de cinética de extração (massa extraída acumulada versus tempo) são fundamentais para os estudos de ampliação de escala da tecnologia supercrítica aplicada à obtenção de extratos de matrizes sólidas. A modelagem matemáticas das curvas de extração contribui para a etapa de simulação da ampliação de escala do processo.

Alguns modelos matemáticos têm sido apresentados na literatura para a representação dos fenômenos de transferência de massa do processo de extração supercrítica, em sua maioria baseados na aplicação de balanço de massa diferencial ao longo do leito fixo com as curvas de cinética de extração obtidas a partir desses modelos e comparadas com ops dados experimentais cinéticos, conforme descrito por MARTINEZ (2005), SANTOS (2007), MICHIELIN (2009) e SANTANA (2013).

Assim, com a utilização das ferramentas computacionais adequadas, juntamente com os modelos que descrevem o processo de extração com fluido supercrítico, é possível formar um banco de dados de parâmetros que descrevem o

processo para diversos sistemas de extração de diferentes matrizes vegetais, possibilitando a utilização destes para futuros estudos de aumento de escala de produção.

A capacitação de engenheiros na aplicação da tecnologia supercrítica é muito importante para pesquisa, desenvolvimento e inovação de empresas na área de alimentos, fármacos e cosméticos. Dentro deste contexto neste trabalho foram realizados experimentos de extração convencional e com dióxido de carbono supercrítico de sementes de bacuri (*Platonia insignis*), utilizando o equipamento de extração supercrítica da empresa Beraca Sabará (Pará). Foi também realizada uma análise das curvas cinéticas e a modelagem do processo de transferência de massa da extração com dióxido de carbono supercrítico dos extratos obtidos neste trabalho a partir das sementes de bacuri (*Platonia insignis*) e, dos extratos de rizomas de pirioca (*Cyperus articulatus*) e da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*) obtidos em trabalhos anteriores (Souza, 2005, 2006) pelo grupo de pesquisa em extração supercrítica da UFPA.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de extrato lipídico das sementes de bacuri utilizando diferentes processos de extração e a modelagem da transferência de massa do processo de extração com CO₂ supercrítico dos extratos de rizomas de pripioca (*Cyperus articulatus*), da polpa do açaí (*Euterpe oleracea*) e das sementes de bacuri (*Platonia insignis*).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar experimentos de extração com CO₂ supercrítico e com hexano para obtenção do extrato lipídico de bacuri a partir de suas sementes;
- ✓ Realizar experimento por prensagem para obtenção de extrato lipídico de bacuri a partir de suas sementes
- ✓ Caracterização do extrato lipídico de bacuri obtidos com as extrações realizadas;
- ✓ Realizar estudo do comportamento cinético do processo de extração com CO₂ supercrítico dos extratos de sementes de bacuri, da polpa do açaí e dos rizomas de pripioca ;
- ✓ Avaliar os modelos de transferência de massa, publicados na literatura, para descrever as cinéticas de extração com dióxido de carbono supercrítico dos extratos a partir das sementes de bacuri (*Platonia insignis*), de rizomas de pripioca (*Cyperus articulatus*) e da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

A extração com fluidos supercríticos está baseado na volatilidade dos componentes (um efeito da destilação e da absorção) com a interação molecular entre o soluto e o fluido supercrítico (um efeito da extração líquido-líquido). A facilidade de separação soluto-solvente, a baixa toxicidade, e a habilidade de variar o poder de solubilização, fazem do uso do fluido supercrítico ser extremamente atrativo para as indústrias de alimentos, farmacêuticas e cosméticos.

Os fluidos, no estado supercrítico, são aqueles com condições de pressão e de temperatura superiores às do ponto crítico, onde o fluido exibe propriedades físico-químicas intermediárias entre as de um líquido e de um gás, favorecendo o seu uso como solvente. Algumas características tornam esta técnica atraente, em função de: elevada densidade; baixa viscosidade; baixa tensão superficial; alta difusividade; e grande influência da convecção natural, além de alto poder de solvatação e grande potencial de seletividade (GENENA, 2005; SOUZA et al.; 2002). Tais propriedades intermediárias entre os estados gasoso e líquido valorizam o poder de solvatação dos fluidos supercríticos em relação aos gases e, ao mesmo tempo, aumentam a taxa de transferência de massa em relação aos líquidos, contribuindo para a aplicabilidade da tecnologia supercrítica para problemas analíticos de separação (KITZBERGER, 2005; TAYLOR, 1996). O dióxido de carbono é o fluido supercrítico mais investigado como solvente, por ser de baixo custo, atóxico, não inflamável, obtido com abundância e com alta pureza .

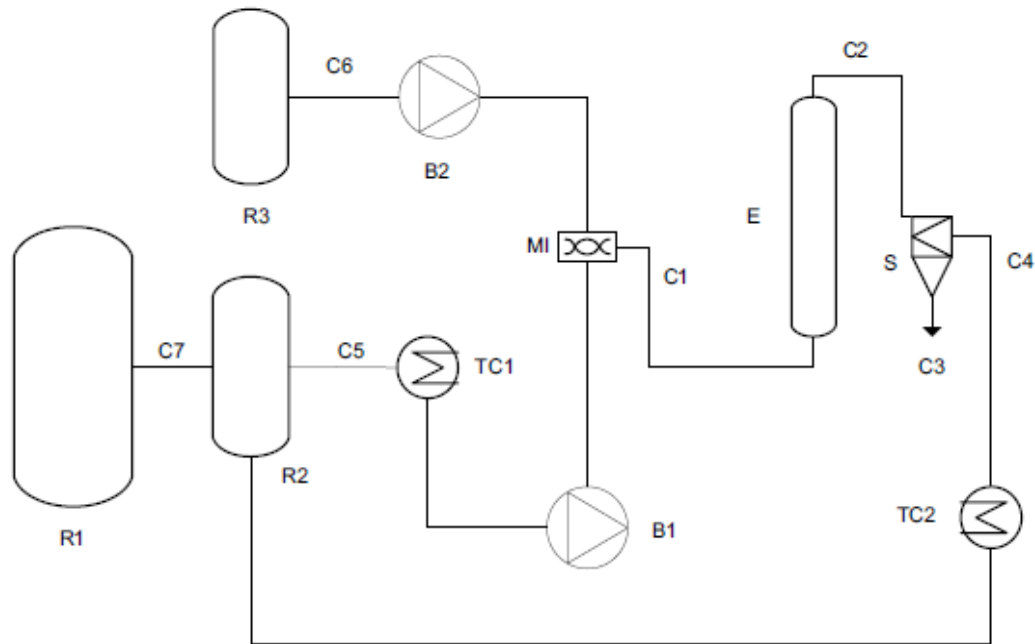
A extração supercrítica é um processo que ocorre geralmente em duas etapas, a extração, que consiste de um equipamento contendo leito fixo de matriz sólida vegetal, onde o solvente em condições supercríticas flui através das partículas e em contato com os componentes extraíveis do sólido, dissolvem-nos. E na segunda etapa é a de separação, da corrente material constituída do solvente mais o material extraído que sai do extrator, alimentam o separador que opera a pressões reduzidas, ocorrendo a redução da densidade por expansão, diminuindo a solubilização do

solvente que depende das condições de temperatura, pressão e da natureza do mesmo. O processo de extração supercrítica elimina várias etapas de um processo de refino posterior a uma extração convencional de produção de óleo vegetal com solvente orgânico, sendo esse geralmente tóxico (BRUNNER, 1994).

3.1.1. Equipamentos de extração com fluido supercrítico

Segundo PRADO (2010) o esquema de funcionamento dos equipamentos de extração supercrítica são bem semelhantes, mesmo quando comparados sistemas de fabricantes diferentes ou capacidades diferentes. Neste contexto o autor apresentou um esquema genérico (Figura 1) descrito a seguir:

O solvente (armazenado em R2 e pressurizado em B1) flui continuamente (C1) através do leito de partículas (E). Quando há a adição de co-solvente (armazenado em R3 e bombeado por B2), este é misturado ao solvente supercrítico (M1) antes da entrada (C1) no extrator (E). Os compostos solúveis que estão recobrando a superfície das partículas são solubilizados pelo solvente. Paralelamente, ocorre o processo difusional, onde a matriz sólida absorve o solvente supercrítico e como consequência a sua estrutura celular dilata-se, sendo que a resistência ao transporte de massa diminui. Os componentes do interior da partícula solubilizados são transportados para a superfície do sólido e passam através da superfície exterior (desorção) para a fase fluida. Os componentes provenientes tanto da superfície das partículas quanto do seu interior, agora fazem parte da fase fluida e escoam para a saída do extrator. Após o extrator (C2), ocorre a etapa de separação, onde a pressão da solução é reduzida, o poder de solubilização do fluido expandido a estado gasoso diminui drasticamente, e o soluto precipita em um separador (S) onde a quantidade pode ser medida (C3). Após a separação o solvente pode ser recirculado (C4) no sistema. Neste caso, há um tanque pulmão (R2) que alimenta o extrator (C5), enquanto outro reservatório (R1) armazena solvente para reposição na linha (C7). Em plantas industriais, o processo de extração pode ser realizado em múltiplos estágios e a despressurização pode ser fracionada em múltiplos separadores para permitir a obtenção de extratos com diferentes composições.



- | | |
|--|---|
| B1 – bomba de CO ₂ | C7 – corrente de reposição de CO ₂ |
| B2 – bomba de co-solvente | E – extrator |
| C1 – corrente de entrada de solvente (CO ₂ + co-solvente) do extrator | MI – misturador de CO ₂ e co-solvente |
| C2 – corrente de saída de solvente + extrato do extrator | R1 – reservatório de CO ₂ |
| C3 – corrente de saída de extrato (+ co-solvente) | R2 – reservatório de CO ₂ para reciclo |
| C4 – corrente de reciclo de CO ₂ | R3 – reservatório de co-solvente |
| C5 – corrente de alimentação de CO ₂ | S – separador |
| C6 – corrente de alimentação de co-solvente | TC1 – trocador de calor para manter CO ₂ líquido |
| | TC2 – trocador de calor para reciclo de CO ₂ |

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma planta de extração supercrítica (PRADO, 2010).

O equipamento disponível no Laboratório de Extração Supercrítica da FEQ/UFGA, apresentado na Figura 2 foi utilizado por SOUZA (2005) e SOUZA (2006) para as extrações com os rizomas de pirioca e com a polpa de açaí, respectivamente e está descrito a seguir. O equipamento apresenta limites de operação de 650 bar de pressão e temperatura máxima de 100°C.



Figura 2. Unidade de extração supercrítica da FEQ/UFGA.

O equipamento de extração projetado na Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH), Alemanha, originalmente apresentava a disposição de suas partes como mostrado no fluxograma do equipamento, figura 3. No entanto, no início dos trabalhos com o referido equipamento foram observados vários problemas de funcionamento impossibilitando que as condições operacionais previamente definidas fossem atingidas ou que permanecessem estabilizadas, como por exemplo, a não pressurização do sistema, ou incompatibilidade da temperatura de aquecimento das válvulas e temperatura do vaso de extração.

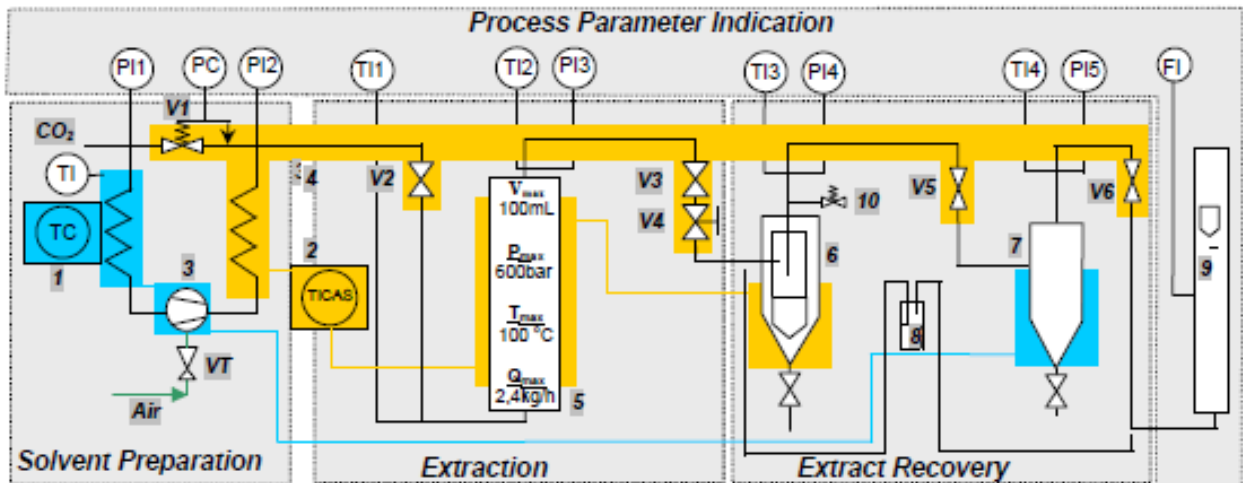


Figura 3. Fluxograma da unidade de extração Supercrítica da FEQ/UFGA.

O equipamento de extração apresenta dois banhos termostáticos, sendo um de resfriamento e outro de aquecimento, uma bomba HPLC (Thermoseparation Products, model ConstaMetric 3200 P/F, USA), a qual é acionada a partir de um compressor de ar, já que o movimento do pistão da bomba se dá com a injeção de ar comprimido, um extrator e dois separadores, sistema de coleta do soluto, válvulas de controle e micrométricas e o medidor de vazão. O funcionamento da planta de extração, de forma geral é, por meio de uma bomba para elevar a pressão do sistema até o valor determinado previamente, por meio de banho de aquecimento, fazer com que o extrator alcance a temperatura de interesse, como também evitar que haja entupimento da linha de extração devido ao efeito Joule-Thompson, que ocorre com a diminuição brusca da pressão, assim não prejudicando a extração e posteriormente separação do solvente do soluto através da diferença de estado físico, já que nas condições ambientes o CO₂ se apresenta na forma de gás e o soluto na forma líquida.

As alterações realizadas foram principalmente relacionadas ao banho de aquecimento. Foram realizados também reparos bomba de pressurização, pois não estava pressurizando o gás, a válvula de controle da pressão do sistema também necessitou de ajustes, pois apresentava vazamento. Outro ponto importante a ser citado foi a alteração realizada nas válvulas que controlam a saída do material a ser coletado, onde às duas válvulas foi adicionado uma terceira válvula, a qual tem a função de despressurizar o sistema ao término da extração, afim de evitar o constante manuseio da válvula de controle de pressão, já que se percebeu que este era um fator que causava a danificação da mesma.

As alterações realizadas no sistema de aquecimento foram necessárias devido ao fato da unidade de extração apresentar apenas um banho de aquecimento, o qual trabalha para aquecer o vaso de extração e a linha de extração que direciona o soluto e solvente para o vaso de coleta, o problema surge pelo fato de que as temperaturas do extrator e da linha são diferentes, a temperatura do extrator é uma variável do processo sendo um dado de entrada, enquanto que a temperatura da linha é uma necessidade para o bom funcionamento do processo, evitando o entupimento da mesma devido ao congelamento, o que prejudica a

qualidade dos resultados para a definição das cinéticas de extração, já que não haverá comportamento adequado na vazão da corrente de soluto e solvente, já a diferença entre as temperaturas de processo e temperatura para aquecimento da linha foi de 50%, com isto foi elaborado um sistema de distribuição do fluido de aquecimento onde o banho é colocado para aquecer à temperatura da linha, que normalmente é 85 °C - 90°C, quando aplicadas pressões de processo elevadas, por meio de um controle com válvulas restringe-se o fluxo do fluido ao extrator, permitindo que apenas uma pequena massa de fluido alcance o vaso de extração, assim fornecendo parcialmente calor ao vaso, o qual era suficiente para alcançar a temperatura de processo, que normalmente é 40°C - 55°C . Isto é explicado pela equação:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \tag{1}$$

Onde uma determinada massa m irá gerar uma determinada variação de temperatura ΔT , para um mesmo fornecimento de calor Q e para o mesmo material. Com as alterações realizadas o equipamento de extração passou a apresentar a configuração apresentada na figura 4.

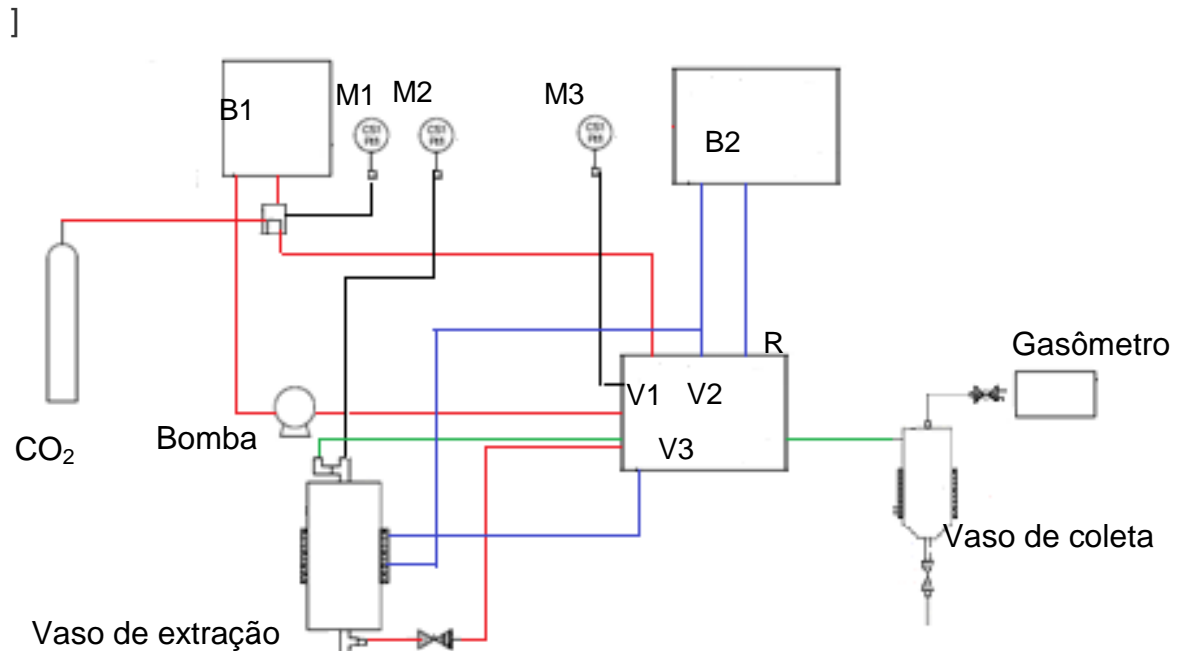


Figura 4. Fluxograma da unidade de extração supercrítica da UFPA modificada.

Onde:

B1 = banho de resfriamento; 80 % etilenoglicol e 20% água;

B2 = banho de aquecimento do extrator;

R = reservatório de aquecimento da linha de extração;

M1 = pressão do cilindro de solvente;

M2 = pressão após a bomba de pressurização;

M3 = pressão na linha de extração;

V1 = válvula de controle do sistema CO₂ + soluto

V2 = válvula micrométrica do sistema CO₂ + soluto

V3 = válvula de controle de pressão no extrator;

— = fluxo de solvente;

— = fluxo de CO₂ + soluto;

— = fluxo de água aquecida

O procedimento para se iniciar o processo de extração se dá com o preparo da matriz sólida, onde o material moído e separado em determinada granulometria é levado ao sistema de extração para alimentação do vaso de extração (Figura 5). É necessário que a unidade seja ligada com antecedência para que os banhos termostáticos atinjam as temperaturas requeridas.



Figura 5. Extrator da unidade de extração Supercrítica da FEQ/UFGA

O preparo do leito de extração, onde é pesada certa massa de amostra que será colocada no extrator, sendo formado o leito fixo, onde neste momento se faz necessário colocar na parte inferior e superior do extrator um pedaço de algodão,

para que a amostra não seja arrastada ocasionando o entupimento da linha, posteriormente se deve rosquear as conexões, depois de preparado do leito o sistema será carregado com o solvente, CO₂, onde primeiramente deixa-se passar por o solvente na linha para eliminar o ar do sistema por um minuto aproximadamente, após esse momento deve fechar as válvulas V1 e V2, aguardando um certo tempo para que o sistema estabilize, após a estabilização o próximo passo é o acionamento da bomba de HPLC, ligando o compressor que irá fazer funcionar a bomba. O ritmo de funcionamento da bomba é controlado por uma válvula que regula a entrada de ar comprimido na bomba, não sendo necessário que a bomba trabalhe com ritmo acelerado, já que a pressurização já ocorre com o baixo funcionamento da bomba. A medida que o sistema vai sendo pressurizado é acompanhada por meio de um manômetro a pressão que o sistema esta sendo submetido e ao se aproximar da pressão de trabalho, é feito o controle, através da válvula V3, a qual controla o retorno do gás ao banho de resfriamento, para que os sistema permaneça sob esta condição. Estando controladas as variáveis de entrada pressão e temperatura, abrem-se as válvulas V1 e V2 que controlam a saída do sistema CO₂ + óleo, que são levados ao tubo coletor onde o óleo é coletado em um tubo de vidro previamente pesado, e o CO₂, já na forma de gás é levado ao gasômetro para ser feito o controle da quantidade de gás que passa pelo extrator por hora, sendo esta também uma variável de entrada. Após ser coletado o tubo é pesado para obter a quantidade de óleo extraído naquele intervalo de tempo.

3.1.2. Cinética de extração

As cinéticas de extração de solutos de uma matriz sólida com fluido supercrítico, para cada condição operacional (P,T), podem ser representadas pelas curvas globais de extração, ou curvas de extração, onde a quantidade de extrato coletada (massa acumulada) durante o processo é plotada em função do tempo ou da quantidade de solvente utilizada (BRUNNER, 1994).

De acordo com BRUNNER (1994), as curvas de extração podem ser descritas através da relação apresentada na equação abaixo representada pela massa total de soluto extraída como função do tempo de extração:

$$m_{TOTAL} = Q_{CO_2} \int_0^{t_{TOTAL}} Y(t) dt \quad (2)$$

Onde:

m_{TOTAL} - Massa total de soluto extraída (M);

Q_{CO_2} - Vazão de solvente (MT^{-1});

$Y(t)$ - concentração do soluto em função do tempo de extração.

A figura 6 mostra dois tipos de curvas de extração. A curva I é característica de processos onde o sólido possui uma alta concentração inicial de extrato. A curva II representa casos onde a concentração inicial de soluto na matriz sólida é baixa, ou o soluto está inacessível ao solvente, neste caso a resistência interna a transferência de massa é dominante (BRUNNER, 1994).

SOVOVÁ (1994) descreveu o processo de extração supercrítica de solutos de uma matriz sólida dividindo a curva de extração em três regiões, como evidenciado na figura 7. A primeira região corresponde a etapa de taxa de extração constante (CER) para um período corresponde a t_{CER} . A segunda região corresponde a etapa de taxa de extração decrescente, para um período entre $t_{CER} < t < t_{FER}$ e a terceira região corresponde ao momento em que o soluto esta se esgotando na matriz sólida, para um período $t > t_{FER}$.

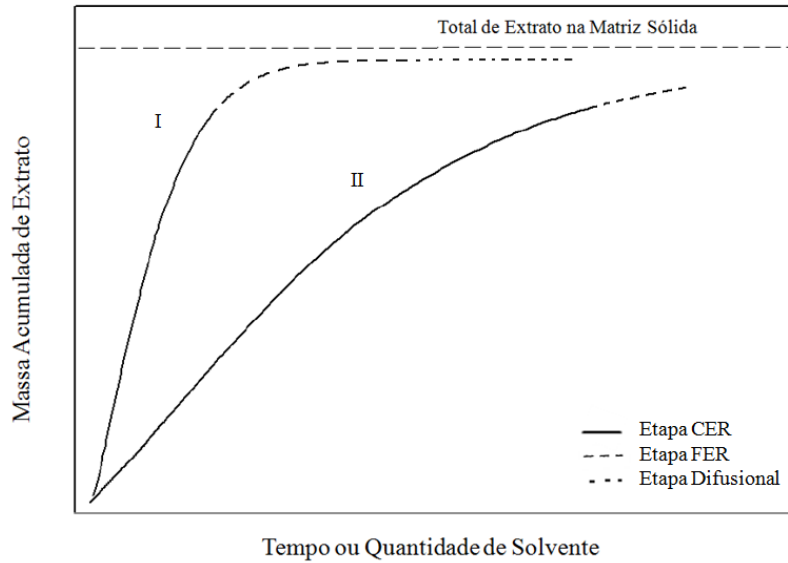


Figura 6. Curva de Extração supercrítica.

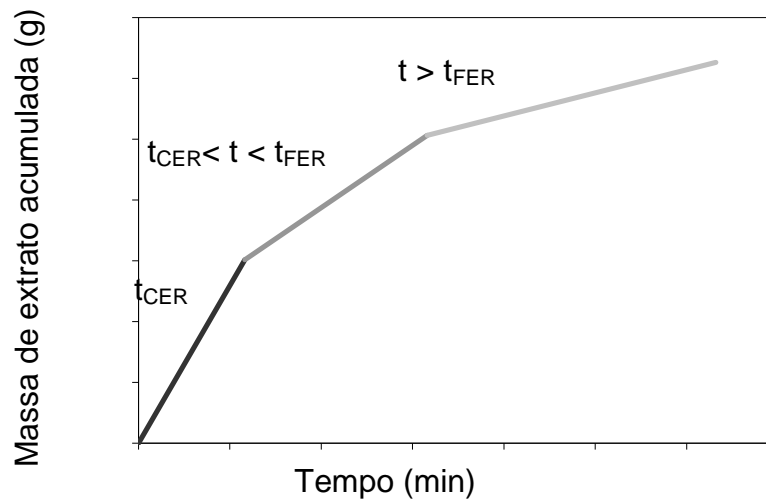


Figura 7. Etapas da curva de extração supercrítica.

O comportamento de uma curva global de extração de solutos de uma matriz sólida com solvente supercrítico é descrito na literatura de acordo com os seguintes fenômenos de transferência de massa (MEIRELES, 2003, QUISPE-CONDORI, 2005, MEIRELES, 2008; MEZZOMO et al., 2009; KITZBERGER, et al., 2009):

(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 velocidade aproximadamente constante, prevalecendo a transferência de massa por convecção;

(2) Etapa de taxa decrescente de extração (FER: Falling Extraction Rate): começa a aparecer a resistência à transferência de massa na interface sólido-fluido. Nesta fase ocorre tanto a transferência de massa por convecção quanto por difusão. Parte do soluto está menos disponível, devido a não disponibilidade de grande parte do soluto na superfície da partícula ou a não uniformidade do rompimento das células da matriz vegetal;

(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.

3.1.3. Rendimento e rendimento global

O rendimento para a extração supercrítica é definido pela relação entre a massa de extrato obtida e a massa de matéria prima inicial ou alimentação, para uma determinada pressão e temperatura, através da seguinte equação:

$$R(\%) = \frac{m_{extrato}}{m_{alimentação}} \times 100 \quad (3)$$

O rendimento global (X_0) é definido pela relação entre a quantidade máxima de soluto que pode ser extraído da matriz sólida pelo solvente e a massa de matéria prima inicial ou alimentação a uma determinada temperatura e pressão e vazão de solvente.

Segundo MEIRELES (2008) a escolha das condições operacionais para a determinação do rendimento global pode ser determinada através de isotermas de rendimento global, que consistem em experimentos de extração exaustiva, não sendo necessária a construção da curva global de extração e, portanto podem ser realizadas em unidades em torno de 50 ml usando pequenas quantidades de

matéria prima conforme o procedimento dos experimentos realizados por RODRIGUES et al.,2002, CARVALHO Jr. (2004) e CARVALHO Jr. et al. (2005).

MEIRELES (2008) destacou que a aplicação deste procedimento envolve a seleção da vazão do solvente, considerando que o rendimento é uma propriedade intensiva, portanto só depende de P e T, é necessário somente definir um valor para a relação S/F entre a massa de solvente(S) e a massa de alimentação (F) para realizar os experimentos de isotermas de rendimento global. Descrito assim MEIRELES (2008) denominou o rendimento global de $X_{0,S/F}$, e sugeriu, baseado em diversos resultados de seu grupo de pesquisa, que valores de S/F=15 são suficientes para serem utilizados nos experimentos de isotermas de rendimento global. Concluiu que na ausência de informações sobre o rendimento global as medidas de curvas globais de extração podem ser aplicadas para a estimativa do rendimento global através da descrição das curvas por spline linear ou seguimentos de retas

3.1.4. Determinação de parâmetros cinéticos

A análise das curvas globais de extração descritas de acordo com a figura 7 permite que se obtenham importantes informações para o projeto do processo de extração de solutos de matriz sólida com solvente supercrítico. O período CER (período de taxa de extração constante) pode ser considerado como o tempo de extração (t_{CER}) a ser utilizado em estimativas preliminares na análise de custos de manufatura, ou seja, t_{CER} , representa o tempo mínimo para um ciclo (batelada) do processo, considerando os resultados obtidos experimentalmente para diferentes matrizes sólidas, onde 50-90% do rendimento global são obtidos neste período (MEIRELES, 2008; PEREIRA e MEIRELES, 2010; ALBUQUERQUE e MEIRELES, 2012). MEIRELES (2008) destacou que o tempo de extração mais favorável para realizar uma análise econômica do processo de extração supercrítica de matriz sólida está localizado entre t_{CER} e t_{FER} .

Para a análise econômica são fundamentais critérios bem definidos de ampliação da escala de laboratório para a escala piloto e em seguida para a escala industrial, que busque reproduzir a curva global de extração e que maximize o rendimento. Dentre os estudos publicados na literatura, foi proposto por PRADO (2010) um critério de ampliação de escala que consiste em manter constante a relação entre a massa de solvente (S) e a massa de alimentação da matéria prima (F), e o tempo de residência do solvente. O processo de ampliação assume o mesmo comportamento em relação ao rendimento se as mesmas condições operacionais foram utilizadas (pressão, temperatura tempo de extração e densidade do leite). O critério se mostrou eficiente para cinco diferentes matérias primas (PRADO, 2010, PRADO et al., 2010; 2011;2012).

Os parâmetros cinéticos t_{CER} e t_{FER} podem ser determinados para representar uma curva global de extração por um ajuste de retas executado através de um spline linear, segundo metodologia proposta por RODRIGUES et al. (2002) e descrita por CARVALHO Jr. (2004) e MEIRELES (2008). O spline é ajustado com os procedimentos de ajuste PROC REG e PROC NLIN do pacote estatístico SAS, conforme o fluxograma apresentado na figura 8. As estimativas iniciais dos pontos de intersecção das retas são feitas por uma análise visual das curvas de extração. Esta metodologia pode ser aplicada a um ajuste de duas (determinação de t_{CER}) ou três retas (determinação de t_{CER} e t_{FER}). As equações correspondentes ao spline de duas e três retas apresentadas por MEIRELES (2008) são:

$$m_{ext} = (B_0 - C_1B_2) + (B_1 + B_2)t \quad (4)$$

$$m_{ext} = (B_0 - C_1B_2 - C_2B_3) + (B_1 + B_2 + B_3)t \quad (5)$$

onde

m_{ext} - Massa extraída, ou de extrato;

t – tempo de extração;

B_0 - Parâmetro ajustável à reta (-);

B_1 - Parâmetro ajustável à reta (-);

B_2 - Parâmetro ajustável à reta (-);

B_3 - Parâmetro ajustável à reta (-);

De acordo com este procedimento os outros parâmetros cinéticos importantes que podem ser obtidos são: M_{CER} (*massa de extrato/tempo*), taxa de transferência de massa, que é o coeficiente angular da primeira reta ajustada aos dados experimentais da curva global de extração, caracterizando o período de taxa de extração constante (etapa CER); R_{CER} , rendimento durante o período CER, que é o rendimento mínimo esperado para o processo a uma dada temperatura, pressão; Y_{cer} (*massa de extrato/massa de solvente*) que é a concentração do extrato na fase fluida na saída do extrator, calculada pela razão entre M_{CER} e a vazão do solvente (Q).

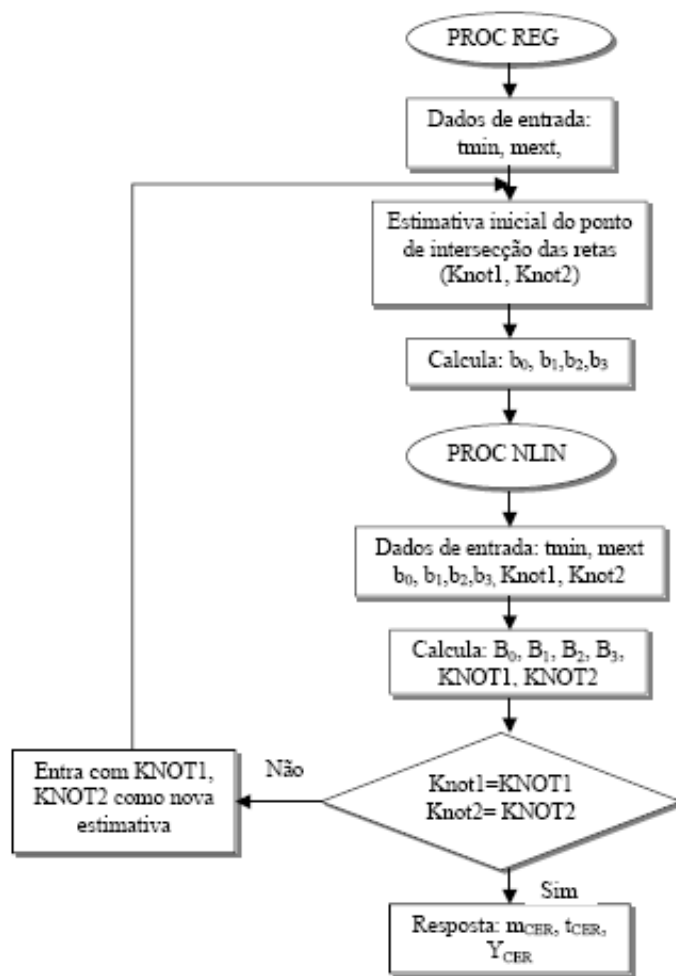


Figura 8. Fluxograma para a determinação dos parâmetros cinéticos ajustado por três retas (CARVALHO Jr., 2004)

onde

C1=KNOT1 – estimativa de t_{CER} (estimativa inicial escolhida por observação visual da curva de extração experimental)

C2=KNOT2 – estimativa de t_{FER} (estimativa inicial escolhida por observação visual da curva de extração experimental)

Baseados na metodologia proposta por RODRIGUES et al. (2002) e CARVALHO Jr. (2004), foram desenvolvidos por ARAUJO et al. (2006) e SANTOS (2007), dois aplicativos computacionais em Excel para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma curva global de extração, denominados “duas retas” e “três retas”. Os fluxogramas dos aplicativos estão apresentados nas figuras 9 e 10.

O aplicativo duas retas determina o ponto de encontro de duas retas, o qual representa o final do período de taxa constante de extração (t_{CER}) e a inclinação da primeira reta representa a taxa de extração constante (M_{CER}) (figura 7). O aplicativo três retas determina os dois pontos de encontro das três retas, onde a intersecção entre as duas primeiras retas determina o término do período CER (t_{CER}) e a intersecção entre a segunda e a terceira reta determina o final do período FER (t_{FER}), onde a partir deste ponto se inicia a etapa difusional (figura 7).

Os aplicativos utilizam o procedimento de regressão linear PROJ.LIN (mínimos quadrados) para a determinação do ponto de encontro das retas associado a um algoritmo implementado em Visual Basic para Aplicações no Excel (VBA) que realiza a busca exaustiva ($0 < t < t_{final}$) dos melhores t_{CER} (para duas retas) e t_{CER} e t_{FER} (para três retas), dentro do intervalo de tempo do experimento de extração, que maximize o coeficiente de correlação (R^2) do ajuste realizado pela função PROJ. LIN. As equações utilizadas para a regressão pelos aplicativos duas retas e três retas são:

$$\frac{m_{ext}}{m_{alim}} = b_0 + b_1 * t \left(\frac{Q_{sol}}{m_{alim}} \right) + b_2 * AL1 * \left(\frac{Q_{sol}}{m_{alim}} \right) \quad (6)$$

$$AL1 = t - KNOT1 \quad (7)$$

$$\frac{m_{ext}}{m_{alim}} = b_0 + b_1 * t \left(\frac{Q_{sol}}{m_{alim}} \right) + b_2 * AL1 * \left(\frac{Q_{sol}}{m_{alim}} \right) + b_3 * AL2 * \left(\frac{Q_{sol}}{m_{alim}} \right) \quad (8)$$

$$AL2 = t - KNOT2 \quad (9)$$

onde:

$m_{alim}(F)$ - Massa de alimentação (g);

m_{ext} - Massa extraída, ou de extrato (g);

t - tempo de extração (minutos)

Q_{CO2} – Vazão mássica do solvente (g/min);

KNOT 1 – estimativa de t_{CER} (parâmetro para busca exaustiva);

KNOT 2 – estimativa de t_{FER} (parâmetro para busca exaustiva)

STEP – escolha do passo (tempo) para iniciar a busca exaustiva ($0 < t < t_{final}$) de KNOT1 e KNOT 2 (figuras 9 e 10)

AL1 - Parâmetro do algoritmo de busca exaustiva [$max(t - KNOT1)$];

AL2 - Parâmetro do algoritmo de busca exaustiva [$max(t - KNOT2)$];

b_0 - Parâmetro ajustável à reta (-);

b_1 - Parâmetro ajustável à reta (-);

b_2 - Parâmetro ajustável à reta (-);

b_3 - Parâmetro ajustável à reta (-);

As equações 6 e 8, foram apresentadas na forma adimensional, conforme sugestão de MEIRELES (2006), através da utilização da massa de alimentação e da vazão do solvente. Os resultados das regressões possibilitam a análise da parcela do rendimento ao longo dos períodos CER e FER como também podem ser aplicados para estudos de ampliação de escala e análise econômica com a determinação dos parâmetros $X_{0,S/F}$ e S/F_{CER} , onde

$$\frac{S(\text{massa de solvente})}{F(m_{alim})} = t \left(\frac{Q_{sol}}{m_{alim}} \right) \quad (10)$$

A equivalência das equações 6 e 8 com as equações 4 e 5 descritas por MEIRELES (2008) consiste em substituir $C1=KNOT1$ na equação 4 e $C1=KNOT1$ e $C2=KNOT2$ na equação 4 transformado-as em

$$m_{ext} = B_0 + B_1 t + B_2 (t - KNOT1) \quad (11)$$

$$m_{ext} = B_0 + B_1 t + B_2 (t - KNOT1) + B_3 (t - KNOT2) \quad (12)$$

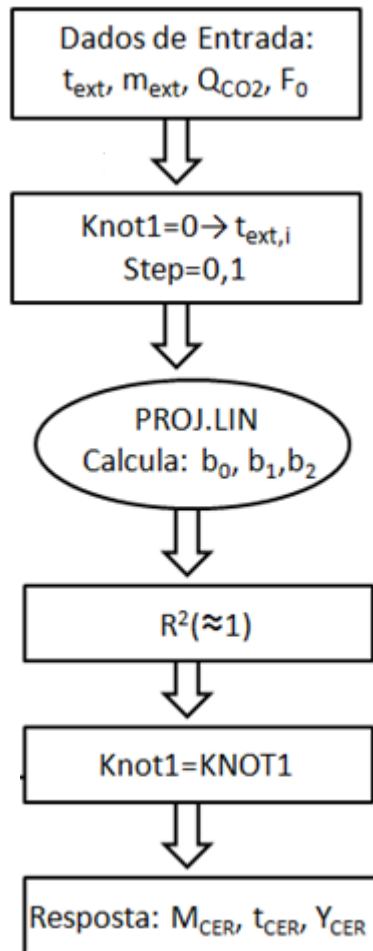


Figura 9. Fluxograma do aplicativo para a determinação dos parâmetros cinéticos ajustado por duas retas (ARAÚJO et al., 2006; SANTOS, 2007).

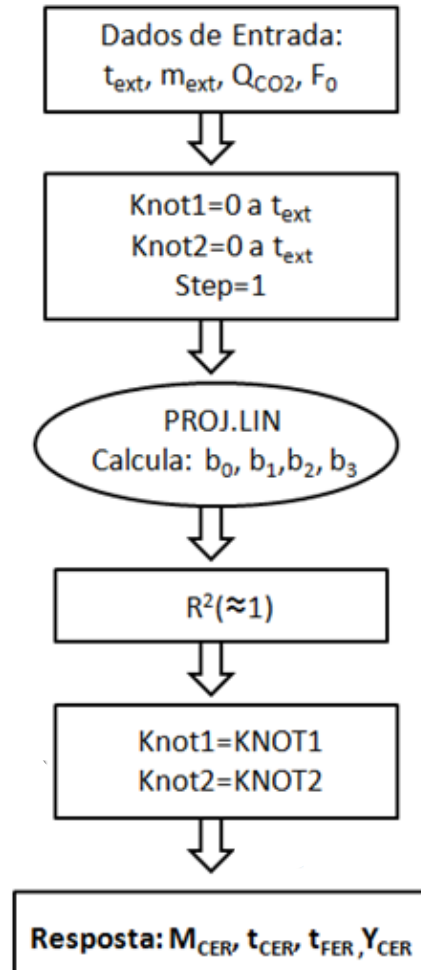


Figura 10. Fluxograma do aplicativo para a determinação dos parâmetros cinéticos ajustado por três retas (SANTOS, 2007).

As figuras 11 e 12 mostram as interfaces dos aplicativos duas e três retas, formulados por ARAUJO et al. (2006) e SANTOS (2007). Na utilização destes aplicativos é necessário o fornecimento das informações experimentais de massa extraída acumulada e dos respectivos tempos de extração (curva de extração), massa de alimentação e vazão mássica do solvente. Os aplicativos geram um gráfico dinâmico e de forma simultânea a regressão linear para a determinação do ponto de encontro das retas, de acordo com o passo (STEP) selecionado para a busca exaustiva. O tempo de processamento computacional do aplicativo três retas

pode chegar a mais de três horas dependendo do passo (STEP) escolhido para a busca exaustiva devido a combinação t_{CER} constante busca exaustiva t_{FER} .

Os gráficos plotados pelos aplicativos para o ajuste das retas, utilizando as equações 6 e 8, são expressos em rendimento (massa de extrato/massa de alimentação) versus massa de solvente (S)/massa de alimentação (F), de acordo com a equação 10.

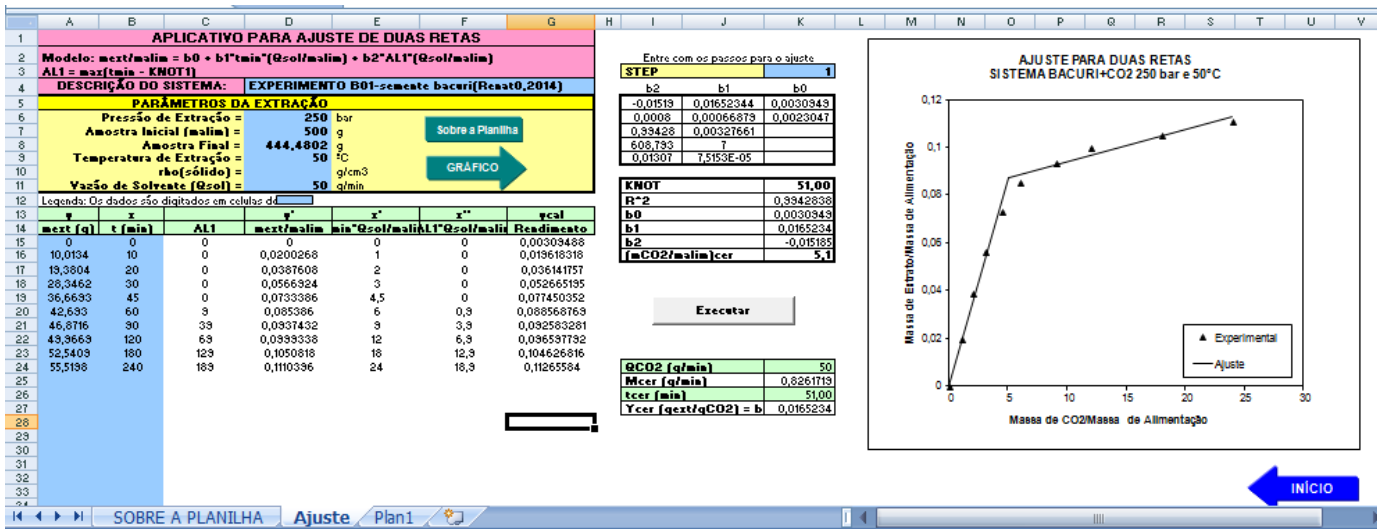


Figura 11. Interface do aplicativo para ajuste de duas retas

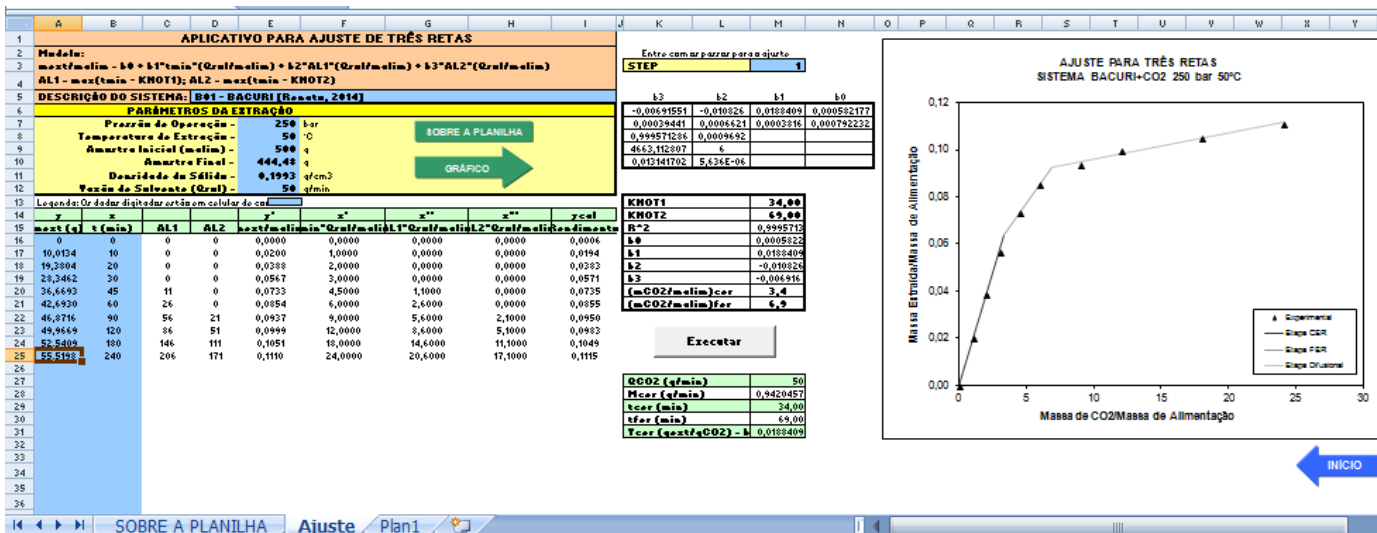


Figura 12. Interface do aplicativo para ajuste de três retas

Os aplicativos duas retas e três retas foram avaliados por SANTOS (2007) e SANTANA (2013) em comparação aos resultados obtidos utilizando o procedimento de regressão de segmentos de retas, empregando o pacote estatístico comercial SAS. Os dados das curvas globais de extração dos sistemas gengibre/CO₂ (RODRIGUES, 2002), funcho/CO₂ (MOURA, 2004) e alecrim/CO₂ (CARVALHO Jr., 2004) foram submetidos a regressão com o aplicativo duas retas. Foi verificado que os parâmetros cinéticos (t_{CER} , M_{CER} , R_{CER} , Y_{CER}) foram reproduzidos com precisão. Os valores de t_{FER} para os sistemas funcho/CO₂ (MOURA, 2004) e alecrim/CO₂ (CARVALHO Jr., 2004) foram determinados pelos autores de acordo com a metodologia aplicada para o modelo de SOVOVÁ (1994), o que impossibilitou a comparação com a regressão dos dados com o aplicativo três retas.

Os dados das curvas globais de extração do sistema cravo da índia/CO₂ (RODRIGUES, 2002) foram submetidos a regressão com o aplicativo três retas. SANTANA (2013) verificou que houve diferenças significativas na determinação dos parâmetros cinéticos em relação aos obtidos por RODRIGUES (2002). SANTANA (2013) verificou que os ajustes com o aplicativo três retas apresentou os maiores valores do coeficiente de correlação, na faixa entre 0,990 a 0,999, destacando a influência do procedimento de busca exaustiva dos valores de t_{CER} e t_{FER} em relação ao procedimento aplicado com o pacote SAS, o qual necessita de estimativa inicial para os valores de t_{CER} e t_{FER} através de observação visual.

3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática de curvas globais de extração supercrítica tem sido empregada por vários autores com o objetivo de reproduzir dados experimentais existentes, e a partir deles ajustar parâmetros com os quais se possam simular processos de extração em outras escalas e condições operacionais. Há, na literatura, modelos empíricos baseados no formato das curvas de extração experimentais, mas a maioria dos modelos parte do balanço de massa do processo, a obtenção destas informações é importante para a análise preliminar dos custos de manufatura (COM) de extratos obtidos por extração supercrítica (MEIRELES, 2003; ROSA e MEIRELES, 2005).

A modelagem matemática do processo de extração supercrítica pode ser descrita por um balanço diferencial de massa aplicada sobre o leito (FRANÇA, et al., 1999.; SILVA et al., 2000). Em geral para leitos cilíndricos, a relação entre o diâmetro do leito e o diâmetro das partículas é tal que, predominam os efeitos da transferência de massa radial, neste caso trata-se a transferência de massa unidirecional e considera-se também que não há reação química entre os componentes.

3.2.1. Balanço Diferencial de Massa sobre o Leito Fixo

O balanço diferencial de massa considera os fenômenos de transporte que ocorrem no processo, caracterizado pela variação da quantidade de extrato com o tempo e com a posição no extrator. A descrição dos fenômenos físicos que ocorrem durante o processo é importante para a compreensão dos modelos a serem apresentados, definimos então, o sistema de extração composto por duas fases (BRUNNER, 1994):

- ✓ Fase sólida, formada pela matriz da qual se pretende extrair o composto ou a mistura de compostos desejada;

- ✓ Fase fluida, composta pelo solvente no estado supercrítico com o extrato nele dissolvido.

A matriz sólida forma um leito fixo no interior do extrator, onde devido a relação de diâmetro das partículas e altura do leito, o fluido transcorre o leito axialmente entrando em contato com o sólido. Este contato faz com que sejam levados vários componentes que estavam presentes na fase sólida para a fase fluida, isto ocorre por diferentes fenômenos, tais como:

- ✓ Transferência de massa ocorrendo na interface sólido-fluido com os componentes presentes na superfície externa das partículas;
- ✓ Difusão na matriz sólida, ocorrendo com os componentes presentes na parte interna das partículas;
- ✓ Dispersão no fluido supercrítico;
- ✓ Convecção no fluido supercrítico.

O balanço diferencial de massa gera as seguintes equações:

Para a fase fluida:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla Y = \nabla \cdot (D_{ay} \nabla Y) + \frac{J(x, y)}{\varepsilon}$$

(13)

Para a fase sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ax} \nabla X) - \frac{J(x, y)}{(1 - \varepsilon)} \cdot \frac{\rho}{\rho_s}$$

(14)

Fazendo as devidas considerações sobre o sistema as equações se reduzem a:

Fase fluida: $\vec{u} \cdot \nabla Y = \frac{J(x, y)}{\varepsilon}$ (15)

Fase sólida:
$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{J(x, y)}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{\rho}{\rho_s} \quad (16)$$

A partir da solução de tais equações diferenciais de balanço de massa se obtém as curvas que fornecem curvas que expressam os perfis de massa de extrato em função do tempo. Assim vários modelos matemáticos foram concebidos a partir do balanço de massa diferencial no leito de extração.

3.2.2. Modelos Matemáticos

De forma geral os modelos matemáticos consideram que na extração de um soluto a partir da matriz sólida, o extrato é formado principalmente por uma única substância, independente de sua composição química. Alguns modelos consideram a resistência à transferência de massa na fase fluida ou na fase sólida, como um controlador de processo e outros consideram as duas resistências simultaneamente.

Os modelos matemáticos permitem generalizar os resultados experimentais, descrevendo os principais fenômenos de interesse através de uma equação ou um sistema de equações, que posteriormente poderão ser aplicados a condições de trabalho, diferentes das inicialmente pesquisadas, possibilitando assim obter informações necessárias para o dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica.

3.2.2.1. Modelos de SOVOVÁ

- SOVOVÁ (1994)

O modelo de SOVOVÁ (1994) foi elaborado a partir do balanço de massa diferencial sobre o leito cilíndrico de extração, através do qual um solvente escoava axialmente, com velocidade " u ". O solvente entra puro no extrator, e sua temperatura e pressão são mantidas constantes ao longo do processo. Um ponto importantíssimo na formação do leito de extração é garantir a homogeneidade do mesmo, isto é, a

distribuição das partículas sólidas no leito deve ser tal que o solvente alcance todas as partículas do leito, assim não tendo a formação de caminhos preferenciais para o solvente, o que acarretaria em resultados de extração incorretos.

Neste modelo a transferência de massa interfacial ocorre de formas diferentes, dependendo da disponibilidade ou não de soluto de fácil acesso ao solvente. Esta diferença se reflete no termo $J(X,Y)$ do balanço de massa, que representa o fluxo de transferência de massa interfacial.

O modelo emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever o período de taxa de extração constante (CER), e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para descrever a etapa na qual a resistência a transferência de massa interfacial começa a influenciar no processo.

SOVOVÁ (1994) despreza, nas equações de balanço de massa os termos referentes à dispersão na fase fluída e à difusão na fase fluída e à difusão na fase sólida, além da variação de “Y” com o tempo, por considerar que estes fenômenos pouco influem no processo, quando comparados à convecção na fase fluída causada pelo escoamento do solvente a uma dada velocidade. Portanto, equações de balanço de massa simplificada são as seguintes:

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(x, y)}{\varepsilon} \quad \text{Fase fluída} \quad (17)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-J(x, y)}{1-\varepsilon} \frac{\rho}{\rho_s} \quad \text{Fase sólida} \quad (18)$$

O termo $J(x, y)$, referente à transferência de massa interfacial, é interpretado pelo modelo de SOVOVÁ (1994) da seguinte forma:

$$J(x, y) = K_{ya}(Y^* - Y); \text{ para } X > X_K$$

$$J(x, y) = K_{xa}X(1 - Y/Y^*); \text{ para } X \leq X_K$$

As condições, inicial e de contorno, para as equações diferenciais de balanço de massa são as seguintes:

$$X(h, t=0) = X_0 \quad (\text{CC1}) \text{ (condição Inicial para a equação 17)}$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (\text{CC2}) \text{ (condição de contorno para equação 17)}$$

Para resolver as equações 17 e 18, SOVOVÁ (1994) adotou algumas variáveis adimensionais:

$$r = \frac{X}{X_K} \quad (19)$$

$$y = 1 - \frac{Y}{Y^*} \quad (20)$$

$$z = \frac{K_{YA}}{u} h \quad (21)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon k_{YA} \rho Y^*}{(1-\varepsilon) \rho_S X_K} \quad (22)$$

Com estas mudanças de variáveis, as equações diferenciais podem ser expressas da seguinte maneira:

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\partial Y}{\partial z} = -J^*(r, y) \quad (23)$$

onde

$$J^*(r, y) = \frac{J(X, Y)}{k_{YA} Y^*} \quad (24)$$

As condições, inicial e de contorno, para as novas equações são estas:

$$r(z, \tau = 0) = r_0 \quad (\text{CC3})$$

$$y(z = 0, \tau) = 1 \quad (\text{CC4})$$

SOVOVÁ (1994) resolveu, primeiramente, a equação para o período de taxa de extração constante (CER), no qual é extraído o soluto de fácil acesso ao solvente, e, portanto, $X > X_K$. Para esta etapa do processo:

$$J^*(r>1, y) = \frac{J(X, Y)}{k_{YA}} = \frac{k_{YA}(Y^* - Y)}{k_{YA}Y^*} = 1 - \frac{Y}{Y^*} = y \quad (22)$$

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\partial Y}{\partial z} = -y \quad (23)$$

Eliminando o termo y na equação 24 através da integração, obteve:

$$\frac{\partial r}{\partial z} + r = r_0 \quad (24)$$

Com a condição de contorno

$$\frac{\partial r(z=0, \tau)}{\partial \tau} = -1 \quad (\text{CC5}) \quad (25)$$

Resolvendo a equação 26, e aplicando a condição de contorno CC5, SOVOVÁ (1994) obteve a seguinte solução, que representa a variação da concentração de soluto na fase sólida:

$$r = r_0 - \tau \exp(-z) \quad (26)$$

A equação 26 é válida para o período de taxa de extração constante, no qual é extraído o soluto de fácil acesso, e, portanto:

$X > X_K$, logo $r > 1$

Para etapa seguinte da extração SOVOVÁ (1994) assumiu o adimensional de transferência de massa interfacial como sendo o produto de y e uma função $f(r)$:

$$F(r \leq 1) = kr, \text{ onde } k \leq 1 \quad (27)$$

$$J^*(r, y) = f(r)y \quad (28)$$

Logo

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\partial Y}{\partial z} = -f(r)y \quad (29)$$

Repetindo o procedimento que levou a equação 24 a 26 obteve-se:

$$\frac{1}{f(r)} \frac{\partial r}{\partial z} + r = r_0 \quad (30)$$

Com a condição de contorno:

$$\frac{\partial r(z=0, \tau)}{\partial \tau} = -f(r) \quad (31)$$

SOVOVÁ (1994) divide a etapa lenta de extração em duas partes: na primeira, considera que o soluto de fácil acesso vai se esgotando ao longo do leito, até que resta apenas soluto no interior das partículas do sólido, que é de difícil acesso. A partir deste momento se inicia a etapa final da extração, na qual é retirado apenas soluto de difícil acesso. Para a resolução da equação 30 nestas duas etapas, SOVOVÁ (1994) definiu os seguintes parâmetros:

$$\tau_m = r_0 - 1 \quad (32)$$

$$\tau_n = \tau_m = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{1 + \tau_m \exp(kr_0 z)}{1 + \tau_m} \right) \quad (33)$$

$$Z = \frac{k_{yA} H}{u} \quad (34)$$

$$z_w = \frac{1}{kr_0} \ln \left(\frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1}{r_0 - 1} \right) \text{ para } \tau_m \leq \tau \leq \tau_n \quad (35)$$

Assim sendo, com a resolução da equação 36 para o adimensional y , pode-se determinar também o perfil de concentração de soluto na fase fluida:

$$y = \exp(-z) \text{ para } \tau < \tau_m \quad (36)$$

$$y = \frac{\tau_m \exp(z_w - z)}{\{r_0 - \exp[k(\tau - \tau_m)]\}}; \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z > z_w \quad (37)$$

$$y = \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)]}{\{\exp(kr_0 z) + r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1\}} \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z \leq z_w \text{ e para } \tau \geq \tau_n \quad (38)$$

O parâmetro k , apresentado pela primeira vez na equação 27, tem como propósito introduzir no modelo o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, k_{XA} , através da seguinte relação:

$$k = \frac{k_{XA}\rho_S X_K}{K_{YA}\rho Y^*} \quad (39)$$

Utilizando a equação 39 para as duas últimas etapas do processo, pode-se obter a curva de extração supercrítica modelada, em termos de rendimento (massa de extrato relativa à massa de sólido inerte) ou de massa total de extrato, em função do tempo ou da qualidade de solvente usado. As equações que se seguem representam a curva de extração obtida pelo modelo de SOVOVÁ (1994), com a massa total de extrato, na saída do extrator, em função do tempo de extração:

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)] t \quad \text{para } t \leq t_{CER} \quad (40)$$

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [t - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \quad \text{para } t_{CER} \leq t \leq t_{FER} \quad (41)$$

$$m(h = H, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[1 + \left[\exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right) - 1 \right] \exp\left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t)\right] \left(\frac{X_P}{X_0}\right) \right] \right\} \quad \text{para } t \geq t_{FER} \quad (42)$$

onde

$$Z = \frac{m_{SI} k_{KA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon) \rho_S} \quad (43)$$

$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)} \quad (44)$$

$$Z_w = \frac{ZY^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp\left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t)\right] - X_K}{X_0 - X_K} \right\} \quad (45)$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} k_p}{Y^* Z Q_{CO_2}} \quad (46)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{Q_{CO_2} W} \ln \left\{ \frac{X_K + X_P \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right)}{X_0} \right\} \quad (47)$$

- SOVOVÁ (2012)

Com a avaliação dos comportamentos de curvas de cinéticas de extração com fluido supercrítico, SOVOVÁ (2012) buscou definir modelos matemáticos que descrevessem de forma simplificada cada tipo de cinética de extração, a fim de facilitar a aplicação e o entendimento dos modelos.

Com a elaboração de várias curvas de cinéticas de extração ficou entendido que as curvas apresentam normalmente 4 tipos de comportamentos característicos, apresentados na figura 13, onde para cada tipo de curva é possível entender qual etapa da extração supercrítica influencia de forma mais significativa as cinéticas de extração com fluido supercrítico, etapa de transferência de massa ou etapa de difusão do soluto na matriz sólida.

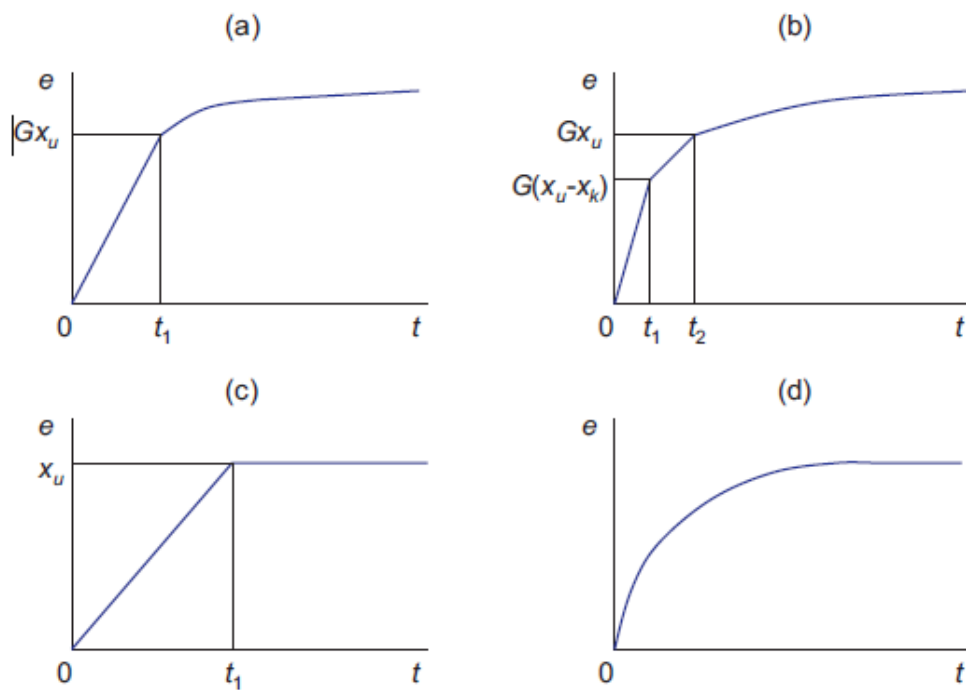


Figura 13. Tipos de comportamentos característicos de cinéticas de extração com fluido supercrítico (SOVOVÁ, 2012).

SOVOVÁ (2012) considerou que a primeira condição para que haja viabilidade do processo de extração supercrítica é que a solubilidade do solvente seja suficiente para que ocorra a extração dos compostos de interesse, onde este poder de solubilização está diretamente influenciado pelas condições de temperatura e pressão. Considerou também que pode haver a adsorção dos compostos de interesse pela própria matriz sólida, fazendo com que ocorra neste equilíbrio de fase a diminuição deste poder de solubilizar os compostos, resultando na variação da concentração dos compostos na matriz sólida, o que pode ser descrito por isotermas de adsorção. O símbolo “S” foi convencionado para descrever o processo de extração onde não existe a interação do soluto com a matriz sólida ou esta interação pode ser desconsiderada, o símbolo “I” foi convencionado para o caso em que ocorre a interação do soluto com a matriz sólida, sendo aplicada uma dependência linear, mais comumente aplicada para modelos de extração com fluido supercrítico, as correlações para o equilíbrio na superfície da partícula são:

$$S: \quad y^+ = y^{sat} \text{ para } x^+ > 0, y^+ = 0 \text{ para } x^+ = 0 \quad (48)$$

$$I: \quad y^+ = K_m x^+, \quad c^+ = K c_s^+, \quad K_m = K \frac{\rho_s}{\rho_f} \quad (49)$$

Considerando que a extração com fluido supercrítico é um tipo de extração de fluxo contínuo em leito fixo, o solvente flui pelo leito da matriz sólida realizando a extração dos compostos solúveis da matriz sólida. Vários são os parâmetros que influenciam neste processo, como: velocidade do solvente, direção do fluxo, massa e homogeneidade do leito de extração. SOVOVÁ (2012) considerou apenas dois parâmetros, o fluxo axial do solvente, representado pelo símbolo “P” e o parâmetro de homogeneidade do leito, representado pelo símbolo “M”. A seguir são apresentados os modelos matemáticos para o leito fixo baseados nas equações de balanço de massa para a fase fluida.

$$P: \quad \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{1}{t_r} \frac{\partial y}{\partial z} = \frac{y^+ - y}{t_f}, \quad y(t = 0, z) = y_0, \quad y(t > 0, z = 0) = 0 \quad (50)$$

$$M: \quad \frac{dy}{dt} + \frac{y}{t_r} \frac{\partial y}{\partial z} = \frac{y^+ - y}{t_f}, \quad y(t = 0) = y_0, \quad (51)$$

Para a fase sólida:

$$P: \quad \frac{\partial x}{\partial t} = -\gamma \frac{y^+ - y}{t_f} = -\frac{x - x^+}{t_i}, \quad x(t = 0, z) = x_0 \quad (52)$$

$$M: \quad \frac{dx}{dt} = -\gamma \frac{y^+ - y}{t_f} = -\frac{x - x^+}{t_i}, \quad x(t = 0, z) = x_0 \quad (53)$$

O rendimento a extração pode ser obtido a partir da integração das equações, onde teremos:

$$P: \quad e = q' \int_0^t y|_z = 1 dt \quad (54)$$

$$M: \quad e = q' \int_0^t y dt \quad (55)$$

A concentração inicial atende a condição

$$x_0 + \gamma y_0 = x_u \quad (56)$$

Onde x_u é a quantidade de substância extraível presente na matriz sólida no momento da alimentação no leito de extração. Assim o x_u é igual ao rendimento global de extração $e(t \rightarrow \infty)$.

SOVOVÁ (2012) definiu para cada estágio da extração tempos característicos, sendo definidos: o tempo de deslocamento do solvente até o extrator (tempo de residência) representado pelo símbolo t_r , o tempo de transferência de massa na fase fluida t_f , o tempo de transferência de massa no interior das partículas da matriz sólida t_i , o tempo de equilíbrio da extração t_{eq} e o tempo de transferência de massa na fase fluida e transferência de massa no interior da partícula sólida t_{comb} .

O tempo de deslocamento do fluido até o extrato (tempo de residência) é descrito pela equação:

$$t_r = \frac{\gamma}{q'} \quad (57)$$

O tempo de transferência de massa na fase fluida é descrito pela equação:

$$t_f = \frac{\varepsilon}{K_f a_0} = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\lambda}{K_f}, \quad \Theta_f = \frac{t_f}{t_r} \quad (58)$$

O coeficiente de transferência de massa K_f aumenta com o aumento da velocidade do fluxo.

O tempo de transferência de massa no interior das partículas da matriz sólida t_i é descrito na equação abaixo em termos do coeficiente de transferência de massa interno.

$$t_i = \frac{1-\varepsilon}{K_i a_0} = \frac{\lambda}{K_i} \quad (59)$$

$$t_i = \frac{R^2}{15D_e}, \quad K_i = \frac{5D_e}{R} \quad (60)$$

O tempo da extração no equilíbrio t_{eq} é definido quando é considerado, de forma hipotética, que não existe resistência a transferência de massa, sendo assim este processo não influencia na extração. No tempo $t = 0$, quando é iniciado o fluxo de solvente saindo do vaso extrator, as concentrações nas fases fluida e sólida estão em equilíbrio, assim o t_{eq} é definido como o tempo necessário para extrair as substâncias contidas na matriz sólida onde a concentração de material extraído permanece constante.

$$t_{eq} = \frac{x_0}{q' y_0} \quad (61)$$

Com as equações 49, 50 e 57, temos:

$$S: \quad y_0 = y^{sat}, \quad x_0 = x_u - \gamma y^{sat}, \quad t_{eq} = \frac{x_u}{q' y^{sat}} - t_r \quad (62)$$

$$I: \quad y_0 = \frac{K_m x_u}{1 + \gamma K_m}, \quad x_0 = \frac{x_u}{1 + \gamma K_m}, \quad t_{eq} = \frac{1}{q' K_m} = \frac{t_r}{\gamma K_m} \quad (63)$$

Os fenômenos de transferência de massa podem ser combinados em uma única equação. Devido às boas propriedades de transporte de fluidos supercríticos, o tempo característico de transferência de massa externa é geralmente substancialmente menor do que o tempo característico de difusão interna. Quando a matriz sólida é inerte, as substâncias extraídas a partir do núcleo de partículas são transferidas por difusão para a superfície da partícula muito lentamente para manter a concentração de equilíbrio da fase fluida y_{sat} . A solubilização do soluto, por conseguinte, não afeta a taxa de difusão interna e o tempo característico de transferência de massa combinada é:

$$S: \quad t_{comb,i} = t_i \quad (64)$$

No entanto, quando a interação do soluto com a matriz sólida é significativa, a concentração na fase fluida na superfície da partícula influencia na resistência da transferência de massa externa, impactando na concentração da fase sólida na superfície. O tempo característico de transferência de massa combinada deve ser representado pela equação, onde deve ser expresso por $t_{comb,f}$ para substituir o parâmetro t_f ou expresso por $t_{comb,i}$ para substituir o parâmetro t_i :

$$I: \quad t_{comb,f} = \frac{t_r t_{comb,i}}{t_{eq}} = t_f + \gamma K_m t_i, \quad (65)$$

$$t_{comb,i} = t_i + \Theta_f t_{eq} = t_i + \frac{t_f}{\gamma K_m}$$

Como resultado, quando K_m é pequeno, a resistência a transferência de massa combinada depende tanto das resistências a transferência de massa externa e interna, apesar do fato de que t_f é muito menor do que t_i .

À medida que o tempo característico de extração de equilíbrio é diretamente proporcional ao tempo de residência (ou seja, é inversamente proporcional a taxa de fluxo específica), enquanto que o tempo característico da transferência de massa

interna é independente da taxa de fluxo, podemos distinguir os efeitos predominantes das etapas de extração individuais comparando as curvas de extração a partir de vários ensaios experimentais realizados em diferentes vazões específicas.

A simplificação das equações geradas é possibilitada quando são feitas algumas considerações para que os modelos matemáticos estejam adequados para cada tipo de curva de extração. Para avaliar as equações de tempos características SOVOVÁ (2012) estudou sistemas de referência para que fosse possível a realização das considerações necessárias para a simplificação dos modelos.

Para um sistema de extração de óleo vegetal a partir de sementes, o óleo está contido em células oleaginosas que apresentam paredes com baixa permeabilidade, assim é necessário que seja realizada a quebra de tais paredes, conseqüentemente ocorrendo aumento da área de superfície de contato. Com a exposição das células oleaginosas, a resistência a transferência de massa interna é relativamente baixa, assim o tempo característico da transferência de massa interna é muito menor que o tempo característico do equilíbrio ($t_i \ll t_{eq}$), conseqüentemente o processo pode ser descrito como uma extração do soluto a partir da superfície da partícula. Quando a fração de óleo nas células oleaginosas é $G < 1$, a fração de óleo remanescente nas células é $1 - G$ e sua extração é muito mais lenta do que a partir de células abertas; taxa da sua extração é controlada por difusão interna através das paredes celulares.

O valor de G também será função do tamanho das partículas obtidas após o processo de moagem. Portanto, em vez G ser avaliada a partir das curvas de extração deve ser avaliado a partir do volume calculado a partir da camada superficial. Assumindo que, as partículas esféricas com um raio R com distribuição inicialmente homogênea de óleo e assumindo que as células permaneçam intactas num núcleo esférico das partículas, pode-se expressar o raio do núcleo como $(1 - G)^{1/3} R$ e o tempo característico da difusão interna é calculado após a substituição na equação 60.

$$t_i = \frac{R^2(1-G)^{2/3}}{15D_e} \quad (66)$$

O teor inicial de óleo nas sementes é relativamente elevado, superior a capacidade de ligação na matriz sólida. Se não houver qualquer interação óleo com a matriz, diz respeito a apenas uma parte do óleo e do resto do óleo é livre, com concentração de equilíbrio de fase fluido igual a sua solubilidade.

Por uma questão de simplicidade assume-se que a primeira parte reta da curva de extração termina quando o óleo que estava inicialmente nas células abertas é esgotado, $e_1 = Gx_u$ para $t = t_1$. A parte seguinte da curva de extração simplificada depende da difusão interna. A curva representada na Figura 13a consiste em uma linha reta ligando os pontos (0,0) e (t_1, e_1) seguida por uma curva que se aproxima assintoticamente do rendimento x_u com uma taxa determinada pelo tempo constante t_i :

$$P, S: \quad e_1 = Gx_u, t_1 = \frac{Gx_u}{y_{sat}[1 - \exp(-1/\Theta_f)]q'}, \quad (67)$$

$$e = x_u \left[1 - (1 - G)\exp\left(-\frac{t - t_1}{t_i}\right) \right] \quad \text{para } t > t_1 \quad (68)$$

$$M, S: \quad e_1 = Gx_u, t_1 = \frac{Gx_u(1 + \Theta_f)}{y_{sat}q'} \quad (69)$$

$$e = x_u \left[1 - (1 - G)\exp\left(-\frac{t - t_1}{t_i}\right) \right] \quad \text{para } t > t_1 \quad (70)$$

O segundo período de extração, por conseguinte, é também controlado pelo equilíbrio e não pela resistência interna à transferência de massa, mas a concentração de equilíbrio de fase fluida foi menor do que no primeiro período. Os autores assumem que uma parte do óleo foi adsorvida em matriz, utilizada a relação linear para o seu equilíbrio é obtido o seguinte equilíbrio combinado:

$$S, I: \quad y^+ = y^{sat} \quad \text{para } x^+ > x_t, \quad y^+ = K_m x^+ \quad \text{para } x^+ \leq x_t \quad (71)$$

A curva de extração simplificada consiste neste caso de duas seções para $G = 1$, ou mesmo de três seções quando $G < 1$ e as duas seções dependentes do equilíbrio são seguidas por uma seção dependente da resistência à transferência de massa interna, como mostrado na figura 13b:

$$P, S + I: \quad e_1 = G(x_u - x_t), \quad t_1 = \frac{G(x_u - x_t)}{y_{sat} q' \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\Theta_f}\right) \right]} \quad (72)$$

$$t_2 = t_1 + \frac{G}{K_m q' \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\Theta_f}\right) \right]}, \quad e_2 = Gx_u \quad (73)$$

$$e = x_u \left[1 - (1 - G) \exp\left(-\frac{t - t_2}{t_{comb,i}}\right) \right] \quad \text{para } t > t_2 \quad (74)$$

No entanto, geralmente não existe nenhuma transição brusca entre a segunda e a terceira parte da curva de extração e a divisão em três partes raramente é necessária. Devemos considerar também que, no caso que haja interação do soluto com a matriz sólida, o desvio da curva de extração simplificada comparando com a curva obtida com os cálculos das equações diferenciais completas aumentará com o aumento de Θ_f . Uma curva de extração simplificada analógico para o modelo de parâmetro aglomeradas é

$$M, S + I: \quad e_1 = G(x_u - x_t), \quad t_1 = \frac{G(x_u - x_t)(1 + \Theta_f)}{y_{sat} q'} \quad (75)$$

$$e = x_u - Gx_t \exp\left(-\frac{q' K_m (t - t_1)}{1 + \Theta_f}\right) - 1(1 - G)x_u \exp\left(-\frac{t - t_1}{t_{comb,i}}\right) \quad \text{para } t > t_1 \quad (76)$$

Para o caso de extração supercrítica de óleos essenciais a morfologia das partículas é bastante diferente quando comparadas com partículas geradas a partir de sementes, já que as matérias-primas para óleos essenciais são normalmente folhas ou flores, que quando preparadas para extração por moagem não resultarão em partículas esféricas.

As partículas de folhas ou flores secas a partir do qual o óleo essencial é extraído são muitas vezes são como placas bastante finas, não semelhantes as esferas. Em alguns casos, o óleo essencial é localizado em dutos glandulares curtos perpendiculares à superfície da partícula plana e aberta em ambas as extremidades. As resistências à transferência de massa interna e externa são pequenas, seus tempos característicos são muito menores do que o tempo característico de extração de equilíbrio, e a curva de extração simplificada sob fluxo de plugue é uma linha reta, como mostra a figura 13c.

$$P, I: \quad e_1 = x_u, \quad t_1 = \frac{1}{K_m q' \left[1 - \exp\left(-\frac{t_r}{t_{comb,i}}\right) \right]}, \quad (77)$$

Para o modelo de parâmetro aglomerados, uma modificação da equação publicado por PAPAMICHAIL et al. (2000) para a extração de partículas superfície pode ser utilizado

$$M, I \quad e = x_u \left[1 - \exp\left(-\frac{q' K_m t}{1 + t_{comb,f}/t_r}\right) \right], \quad (78)$$

Quando o óleo essencial é localizado em tricomas glandulares que crescem na superfície das folhas, alguns dos tricomas já se rompem durante o pré-tratamento mecânico, alguns deles se rompem com certo atraso depois de ter sido exposto ao CO₂ e a última parte permanece intacto. Para a curva de extração simplificada, os dois tricomas rompidos durante o pré-tratamento e os tricomas rompidos com um atraso são considerados como células abertas. Sob o fluxo plug, a forma da curva simplificada é representada na figura 13a, e é dada pela equação:

$$P, I: \quad e_1 = G x_u, \quad t_1 = \frac{G}{K_m q' \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\theta_f}\right) \right]}, \quad (79)$$

$$e = x_u - (1 - G)x_u \exp\left(-\frac{t - t_1}{t_{comb,i}}\right) \quad \text{para } t > t_1 \quad (80)$$

De acordo com o modelo de parâmetro aglomeradas, a curva de extração simplificada corresponde aproximadamente à figura 3d e é descrito pela equação com duas constantes de tempo.

$$M, I: e = x_u \left[1 - G \exp\left(-\frac{q' K_m t}{1 + \theta_f}\right) - (1 - G) \exp\left(-\frac{t}{t_{comb,i}}\right) \right] \quad (81)$$

Finalmente, quando o óleo essencial é extraído a partir de cavidades glandulares uniformemente distribuídos nas partículas de raiz moídas, tal como descrito por um modelo detalhado, as curvas de extração simplificadas seguirão também as equações 41 e 42, em que as células rebentadas são aqueles perto da superfície da partícula. As equações simplificadas para a modelagem das curvas de extração estão listadas na tabela 1.

Tabela 1. Equações simplificadas para a modelagem das curvas de extração (SOVOVÁ, 2012).

EXTRATO	PARÂMETRO G	FLUXO PADRÃO	EQUILÍBRIO	FIGURA	EQUAÇÃO
Óleo vegetal	≤1	P	S	13a	Eq. 68
	≤1	M	S	13a	Eq. 70
	≤1	P	S+I	13b	Eq. 74
	≤1	M	S+I	13b	Eq. 76
Óleo essencial	1	P	I	13c	Eq. 77
	1	M	I	13d	Eq. 78
	<1	P	I	13a	Eq. 80
	<1	M	I	13d	Eq. 81

3.2.2.2. Modelo TAN e LIOU (1989)

O modelo de TAN e LIOU (1989) é um modelo cinético de primeira ordem que considera a unidade de extração como leito cilíndrico tendo o coeficiente de dessorção como único parâmetro ajustável. Consideram também que o fluido escoaxialmente pelo leito, retirando do sólido os componentes de interesse, tendo na saída do extrator a corrente formada pelos componentes solubilizados no dióxido de carbono supercrítico.

No modelo de TAN e LIOU (1989), como também em outros modelos que descrevem a transferência de massa na extração supercrítica, são desprezados os termos referentes à dispersão axial e a difusão do extrato no fluido, pois segundo os autores, estes fenômenos não influenciam significativamente no processo. Assim o balanço de massa para a fase fluida e a fase sólida é expresso com as seguintes equações:

$$\varepsilon\rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u\rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad \text{fase fluida} \quad (82)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad \text{fase sólida} \quad (83)$$

A partir de tais equações são feitas as considerações sobre os sistemas, onde se tem as seguintes condições de contorno:

$$Y(h, t=0) = 0 \quad (\text{condição inicial de contorno})$$

$$Y(h=0, t) = 0$$

$$X(h, t=0) = X_0 \quad (\text{condição inicial de contorno})$$

Com essas condições de contorno são resolvidas as equações 82 e 83, obtendo a equação 84, que expressa a razão mássica do extrato no solvente em função do tempo do processo na saída do extrator.

$$Y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[\exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad (84)$$

A condição de contorno CC1, apresentada por TAN e LIOU (1989), não é obedecida na equação 85, o que sugere que há algum erro na solução das equações do balanço de massa.

A curva de extração obtida a partir do modelo deve apresentar a massa de óleo na saída do extrator em função do tempo de extração. Esta massa pode ser obtida resolvendo a seguinte integral:

$$m(h = H, t) = \int_0^t Y(h = H, t) Q_{CO_2} dt \quad (85)$$

Substituindo a equação 85 na equação 86 e integrando, teremos:

$$m(h = H, t) = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(-k_d B)] [\exp(-k_d t) - 1] \quad (86)$$

onde

$$A = Q_{CO_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad (87)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H \rho_s}{Q_{CO_2}} \quad (88)$$

3.2.2.3 Modelo de Goto et al. (1993).

O modelo de GOTO et al. (1993) apresenta diferença em relação aos demais modelos apresentados, no que diz respeito às partículas que constituem o leito, pois o mesmo considera que as partículas nem sempre podem ser tratadas como partículas esféricas, como por exemplo, na extração de óleo volátil de folhas. Para este caso GOTO et al. (1993) considera que o leito é formado por partículas com geometria de uma placa plana, como meio poroso, que tem espessura desprezível em relação às demais dimensões, de forma que a transferência de massa ocorra preferencialmente entre as duas maiores superfícies da placa.

No tratamento do modelo de GOTO et al. (1993) é dito que o sólido poroso apresenta duas razões mássicas a serem consideradas: a razão mássica nas folhas e nos poros. A descrição do fluxo de massa interfacial é dada como foi descrito por SOVOVÁ (1994):

$$J(x, y) = K_{ya} (Y^* - Y); \text{ para } X > X_K \quad (89)$$

Quando o balanço de massa na fase sólida é expresso pelas equações 90 e 91, mostradas a seguir:

$$\beta \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \beta) \frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \quad (90)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_{des} \left(C_i - \frac{C_s}{K} \right) \quad (91)$$

onde

- y coordenada da partícula
- β é a porosidade da folha;
- C_i é a razão mássica de soluto nos poros da folha;
- C_s é a razão mássica de soluto na folha;
- D é difusividade efetiva intrapartículas;
- K é a constante de equilíbrio de dessorção;
- k_{des} é o coeficiente de dessorção.

A transferência de massa da folha para os poros é tratada neste modelo como um processo de dessorção, representado pela equação 91. Para a fase fluida do sistema o balanço de massa é dado pela equação 93.

$$\varepsilon \rho \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{C}{\tau} = -(1 - \varepsilon) k_f a_p (C - C_i|_{y=e}) \quad (92)$$

onde

- τ tempo de residência do solvente no leito
- $k_f a_p$ coeficiente volumétrico de transferência de massa
- e meia espessura da folha

a_p área específica de transferência de massa

As condições, inicial (CI) e de contorno, para resolução das equações de balanço de massa são as seguintes:

$$C(y, t=0) = C_{s0} \quad (CI1)$$

$$C_s(y, t = 0) = C_i (y, t = 0) = 0 \quad (CI2)$$

$$D \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_{y=e} = k_f a_p (C - C_i|_{y=e}) \quad (CC1)$$

A solução analítica do balanço de massa está expressa na equação 93, que representa a curva de extração obtida pelo modelo de GOTO et al. (1993)

$$m(h = H, t) = \frac{A[\beta/K + (1-\beta)]X_0\rho_s Q_{CO_2}}{\rho} \left\{ \frac{\tau}{a_1} \left[\exp\left(a_1 \frac{t}{\tau}\right) - 1 \right] + \frac{\tau}{a_2} \left[1 - \exp\left(a_2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \right\} \quad (93)$$

onde

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad (94)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad (95)$$

$$A = \frac{(1-\varepsilon)\phi}{[\beta + (1-\beta)K]\varepsilon(a_1 - a_2)} \quad (96)$$

$$b = \frac{\phi}{[\beta + (1-\beta)K]} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (97)$$

$$c = \frac{\phi}{[\beta + (1-\beta)K]\varepsilon} \quad (98)$$

$$\phi = k_p a_p \tau \quad (99)$$

O modelo de GOTO et al. (1993), portanto, pode ser aplicado a dados experimentais de extração com fluido supercrítico com dois parâmetros ajustáveis, K e β , com o auxílio das equações 99 e 100.

O coeficiente k_p , que expressa a transferência de massa global, é dado em função do coeficiente de transferência de massa na fase fluida, pela equação 100.

$$k_p = \frac{3k_f}{3 + Bi} \quad (100)$$

3.2.2.4. Modelo de MARTÍNEZ et al. (2002)

O modelo de MARTÍNEZ et al. (2002) foi elaborado na tentativa de contemplar um ponto que modelos anteriores não tratavam, a composição do extrato buscado, pois modelos anteriores tratam o extrato como sendo um pseudocomposto, assim o modelo de MARTÍNEZ et al. foi elaborado baseando-se em um extrato multicomponente, buscando assim ter uma maior aproximação dos resultados experimentais, já que com o tratamento do extrato como multicomponente o modelo descreve o mais próximo da realidade.

O modelo considerou a variação da concentração de composto no extrato ao longo da extração, sabendo que a partir de determinados tempos de operação, alguns componentes são esgotados, enquanto outros iniciam seu processo de extração. Influenciando na relação do fluxo de transferência de massa na interface sólido-fluido ($J(X, Y)$) e na função da solubilidade dos componentes no solvente (S_i , [T-1]).

$$J(X, Y) = \sum_{i=1}^n S_i \quad (101)$$

Este modelo é uma adaptação do modelo proposto por FRANÇA e MEIRELES (2000), onde é substituída a função S_i a partir da equação de logística de Verhust, que descreve o comportamento do crescimento de populações, expressa na equação 102.

$$S_i = \frac{A_i b_i \exp[b_i(t_{mi} - t)]}{\{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]\}^2} \quad (102)$$

Para o balanço material na fase fluida é usada a equação (103).

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (103)$$

A condição de inicial é representada nas equações 104 e 105.

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (104)$$

$$Y(h = H_B, t = 0) = 0 \quad (105)$$

A razão mássica do soluto no solvente na saída do extrator, equação 107, é obtida integrando a equação 103, fazendo uso da condição inicial 104 e a função S_i da equação 101.

$$Y(h = H) = \frac{H_B}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n S_i \quad (106)$$

Integrando a equação 106, com a condição inicial 105, tem-se a equação 107, para a construção das curvas de rendimentos globais de extração.

$$m_i(h = H, t) = \frac{X_{oi} F}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i(t_m - t)]} - 1 \right\} \quad (107)$$

Onde X_{oi} é a fração inicial do componente i na matriz sólida, b_i e t_{mi} são parâmetros ajustáveis do modelo.

3.2.3. Modelagem da extração com CO₂ supercrítico de diferentes matérias-primas

Muitos modelos matemáticos com a finalidade de representar o processo de extração supercrítica propostos foram descritos no item anterior, dentre eles os modelos de TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993); SOVOVÁ (1994) e MARTÍNEZ et al. (2003). Estes modelos tem como fundamento a aplicação de um balanço de massa diferencial ao longo do leito fixo para descrever as curvas cinéticas. Segundo SANTANA (2013), a partir do uso de ferramentas computacionais associadas aos modelos de transferência de massa é possível formar um banco de dados destes parâmetros que descrevam o processo, para diversos sistemas de extração de diferentes matrizes vegetais, possibilitando a utilização destes parâmetros para futuros estudos de aumento de escala de produção além de servir de base para as indústrias que utilizam essas matérias-primas em seus processos produtivos.

Os modelos de TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993) e SOVOVÁ (1994) são os mais comumente aplicados na modelagem da transferência de massa do processo de extração supercrítica de matrizes sólidas. Todos os modelos necessitam de procedimento computacional para a regressão dos dados experimentais de cinética extração convergindo para a determinação dos respectivos parâmetros ajustáveis para cada modelo, como por exemplo, bmi e tmi , para modelo de MARTINEZ et al. (2003), t_{CER} , t_{FER} , k_{xa} e k_{ya} , para SOVOVÁ (1994), ϕ e k , para GOTO et al. (1993), K_d para TAN e LIOU (1989).

A metodologia proposta por POVH et al. (2001) foi aplicada para o tratamento de dados de extração da oleoresina de camomila (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) utilizando o programa comercial SAS 6.12 para a estimação de parâmetros t_{CER} , t_{FER} associado ao modelo de SOVOVÁ (1994) e obteve resultados satisfatórios. Esta metodologia tem sido utilizada desde então de forma diversificada (no que diz respeito aos aplicativos computacionais) em uma série de trabalhos como os de SILVA et al. (2009), que utilizaram o programa comercial MATLAB R12 para modelar curvas globais de extração do óleo de carqueja e de MICHIELIN (2009) que usou o programa acadêmico Mass Transfer (UFSC) para a modelagem do extrato de erva baleeira. O programa acadêmico Tecanalysis (FEA/UNICAMP) foi utilizado por

muitos autores como QUISPE-CONDORI (2005), o qual modelou as cinéticas de extração de artemisia, alfavaca, erva baleeira e funcho e, CARVALHO Jr. (2005), que modelou as cinéticas de alecrim. TALANSIER et al. (2008) e AGUIAR et al. (2012), aplicaram também o Tecanalysis para a modelagem da extração das raízes de vetiver com CO₂ supercrítico, e para a estimativa dos custos na extração de lipídios de pescada-olhuda , respectivamente.

As cinéticas de extração supercrítica de matrizes sólidas de cravo (HATAMI et al, 2010), Khoa boliviana (HATAMI et al., 2011), macela (HATAMI et al., 2012) e priprioca (HATAMI et al., 2014) foram correlacionados usando um modelo numérico apresentado por MEIRELES et al. (2009) e HATAMI et al. (2010) baseado nos balanços de massa que estimam o rendimento da extração em função do tempo. O modelo consiste em descrever a transferência de massa baseado no equilíbrio local entre o solvente e a matriz sólida determinando a constante de equilíbrio entre o sólido e a fase supercrítica através um método teórico baseado no conceito de fugacidade. A solução do modelo utiliza um algoritmo genético (implementado utilizando o programa MATLAB) para determinar os parâmetros ajustáveis desse modelo, onde seus valores ótimos foram encontrados por tentativa e erro. Para a maioria dos sistemas estudados o modelo descreveu qualitativamente as cinéticas de extração.

SILVA et al. (2009) investigaram o comportamento das cinéticas de extração do óleo de carqueja através da modelagem das curvas globais utilizando o programa SAS 8.2. para os modelos de TAN e LIOU (1989), SOVOVÁ (1994) e ESQUÍVEL et al. (1999) e o programa MATLAB R12 para o modelo formulado por BRUNNER (1994), onde três valores de X₀ foram estimados, sendo que os modelos de SOVOVÁ (1994) e ESQUÍVEL et al. (1999) foram os que melhor representaram as curvas globais de extração para o óleo de carqueja.

LEMOS et al. (2011) realizaram a modelagem matemática das curvas cinéticas de extração do óleo de pariparoba usando CO₂ supercrítico por meio de um modelo empírico de segunda ordem, em cujo ajuste foi utilizado o método numérico implementado num programa computacional em linguagem FORTRAN, obtendo resultados satisfatórios.

CUNHA et al. (2012c) mediram dados experimentais de cinética de extração do óleo da polpa desidratada do buriti com dióxido de carbono supercrítico a pressões de 150, 200 e 250 bar e temperatura de 60°C, com diferentes massas de alimentação (20, 165, 180, 220 g) e diferentes configurações do leito. Os dados de cinética de extração (massa acumulada de óleo de buriti versus tempo) foram correlacionados com os modelos de transferência de massa de TAN e LIOU (1989) e MARTÍNEZ et al. (2003), utilizando o programa comercial ORIGIN 8.0. Os modelos descreveram quantitativamente todas as cinéticas de extração para as diferentes configurações de leito fixo e para todas as pressões estudadas.

SANTANA (2013) desenvolveu um estudo sistemático para a determinação de parâmetros de transferência de massa do processo de extração supercrítica de matriz sólida, empregando o dióxido de carbono como solvente, a partir de dados cinéticos da literatura. Foram avaliados cinco modelos matemáticos para descrever as cinéticas de extração dos óleos da polpa e da casca do buriti, do óleo de açaí e da oleoresina de cúrcuma, medidas no Laboratório de Extração Supercrítica, da Faculdade de Engenharia Química (UFPA), a fim de contribuir para o estudo de ampliação de escala. Foram avaliados os modelos de TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993), MARTINEZ et al. (2003), ESQUÍVEL et al. (1999), e SOVOVÁ (1994). A modelagem matemática das cinéticas de extração foi realizada utilizando os aplicativos computacionais em Excel, desenvolvidos por ARAUJO et al. (2006) e SANTOS (2007): a) “duas retas” e “três retas”, para ajustar as curvas de extração (massa acumulada x tempo de extração), com a determinação dos parâmetros cinéticos para o período de taxa de extração constante (CER), t_{CER} , M_{CER} , Y_{CER} e, para o período de taxa decrescente de extração (t_{FER}); b) aplicativo em Excel utilizando a função Solver para determinação dos parâmetros dos modelos de transferência de massa de ESQUÍVEL et al. (1999), TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003). O modelo de SOVOVÁ (1994) foi aplicado segundo a metodologia descrita por POVH et al. (2001) e utilizando os parâmetros cinéticos determinados pelo aplicativo três retas, t_{CER} , t_{FER} , Y_{CER} , considerando que a solubilidade dinâmica assume o valor de Y_{CER} do aplicativo duas retas. O aplicativo utilizando a função Solver foi validado utilizando os resultados para a modelagem de

três cinéticas de extração da artemisia, obtidas por QUISPE-CONDORI (2005) e de três cinéticas de extração de funcho, obtidas por MOURA (2004), que utilizaram o programa acadêmico Tecanalysis para ajustar os parâmetros dos modelos de transferência de massa. Foi realizada também uma comparação entre os resultados gerados pelo programa comercial Origin 8.0. Os parâmetros estatísticos avaliados foram: erro médio relativo, desvio padrão e faixa de erro baseado nos resultados gerados pelos três recursos computacionais para cada experimento. Diante das 40 cinéticas que foram medidas com diferentes equipamentos de extração, configurações de leito, tipos de matérias primas, preparo dos materiais, pressão e temperatura e outros parâmetros de processo (com destaque ao rendimento global e a vazão de solvente), foi construído um panorama dos resultados acerca da capacidade dos modelos de transferência de massa em descrever as mais diferentes curvas globais de extração. De forma geral, SANTANA (2013) concluiu que os modelos de GOTO et al. (1993) e SOVOVÁ (1994) apresentaram as melhores previsões dos dados experimentais das matérias primas tratadas.

3.3. MATÉRIAS PRIMAS VEGETAIS COM OCORRÊNCIA NA AMAZÔNIA

3.3.1. Bacuri (*Platonia insignis*)

O bacurizeiro (*Platonia insignis* Mart.), espécie arbórea da família *Gutiferaceae*, ocorre em estado silvestre nas matas de terra firme. Natural da Amazônia tem como centro de dispersão o Pará, podendo ser encontrado no Maranhão, Mato Grosso, Piauí e Goiás (FERREIRA, FERREIRA e CARVALHO, 1987; SILVA e DONATO, 1993). Baga volumosa, ovóide ou quase circular de cor amarelo-cítrico, o tamanho do fruto varia entre 7 a 15 cm e o diâmetro entre 5 a 15 cm. Contém de 1 a 5 sementes, que representam em torno de 12 a 30% de seu peso (SOUZA et al., 1996). Pode pesar de 100 g até 1 kg, sendo 50 a 80% de cascas, 12 a 30% de sementes e 4 a 30% de polpa viscosa e muito saborosa (FERREIRA, FERREIRA e CARVALHO, 1987; CARVALHO, FONTENELLE e MÜLLER, 1996; SOUZA et al., 1996; VILLACHICA, 1996).

O bacuri ocorre naturalmente em áreas descampadas, sendo raramente encontrado em florestas primárias densas. Indiferente às condições do solo, o bacurizeiro resiste a pronunciadas deficiências hídricas, assim como a temperaturas elevadas (CALZAVARA, 1970; LORENZI, 1992; VILLACHICA, 1996). Ideal para o desenvolvimento em áreas litorâneas, não exige grandes cuidados operacionais e possibilita o cultivo de baixo custo em virtude do aproveitamento de solos desgastados por culturas anuais. Sua propagação ocorre pelas sementes ou por brotações que surgem, espontaneamente, nas raízes das plantas adultas (FERREIRA, FERREIRA e CARVALHO, 1987; CARVALHO, FONTENELLE e MÜLLER, 1996; VILLACHICA, 1996).

O fruto do bacuri (figura 14) é muito procurado nas feiras de Belém para o preparo de doces, tortas, compotas, sucos e sorvetes. Embora a polpa seja o principal produto do bacurizeiro é possível aproveitar a casca para a elaboração de doces, sorvetes e cremes, o que pode aumentar consideravelmente o rendimento do fruto (CARVALHO, FONTENELLE e MÜLLER, 1996). Nos óvulos não fecundados apenas se desenvolve a polpa, que no fruto maduro recebe a designação popular de “filho”. Trata-se da parte preferida pelos consumidores devido à sua maior quantidade de polpa (TEIXEIRA, 2000).



FIGURA 14. Fruto do bacuri e suas partes.

O extrato da semente de bacuri, obtido por prensagem, tem aplicações a nível fitoterápico e é popularmente usado como um remédio eficaz contra picadas, aranhas e cobras, para dor de ouvido, reumatismos e artrites e, no tratamento de problemas de pele. O extrato, ou manteiga de bacuri, como é conhecido

comercialmente, dá um tom dourado à pele, e em poucos minutos após sua aplicação, ela é absorvida e a pele fica com um toque aveludado, além de tirar manchas e diminuir cicatrizes (COSTA JÚNIOR, 2011a; MORAES e GUTJAHR, 2009; FERREIRA, 2008).

A composição graxa do óleo de bacuri corresponde a um óleo de alta absorção, devido ao seu elevado nível de tripalmitina (50 a 55%), que age como um conduto penetrando na pele rapidamente. O alto valor do ácido graxo palmitoléico (5%), em comparação com outros óleos que não possuem mais que 0,5 a 1,5%, qualifica o extrato do bacuri como um emoliente fantástico podendo também ser utilizado como umectante.

O ingrediente bioativo tripalmitina é utilizado em comprimidos mastigáveis por ter uma hidrólise lenta, isso atenua os efeitos colaterais de medicamentos pesados e dosa as quantidades para que o organismo fique sempre absorvendo as suas ações medicamentosas, de acordo com a farmacocinética. A atual fonte de tripalmitina no mundo é de uma planta chamada vulgarmente de Japanese wax (*Rhus succedanea*) que é originária do Japão (MORAES e GUTJAHR, 2009).

3.3.2. Priprioca (*Cyperus articulatus*)

Conhecida popularmente no estado do Pará como priprioca, a espécie perene de nome científico *Cyperus articulatus* L., é reproduzida por semente e alastrada por um extenso sistema de rizomas. Quanto à morfologia, apresenta-se rizomatosa, com caules simples, cilíndricos, atingindo até 2 m de altura, que no ápice apresentam uma inflorescência com finos eixos que se vergam sob o peso das espiguetas. A partir dos rizomas (figura 15) elevam-se diversos caules, distanciados irregularmente com até 20 cm um do outro, formando um clone (DAVIDSE et al., 1994).

É uma planta de uso medicinal, onde seus rizomas são utilizados para o tratamento de diversas doenças: dores de cabeça, dores estomacais, febres e malária. A cocção de seus rizomas é comumente utilizada como anti-inflamatório. Entretanto, conforme KISSMANN (1997), apesar de todas essas aplicações, poucos

estudos científicos são realizados para determinar a ação farmacológica dessa planta, embora existam alguns trabalhos na área dos seus constituintes químicos.



Figura 15. Rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus* L.).

No estado do Pará foram encontradas as espécies *Cyperus articulatus* L., *Cyperus articulatus* L. var. *nodosus* e *Cyperus prolixus*, ocorrendo naturalmente em alguns municípios como: São Caetano de Odivelas, Vigia, Belém, Santarém Novo, São João de Pirabas, Tracuateua, Capanema, Peixe-Boi, Santo Antônio do Tauá, Boa Vista do Acará e Bragança (SILVA, 2005).

Nos últimos anos a procura por aromas identificados com a Amazônia despertou grande interesse de pesquisadores e da indústria nacional e internacional do setor de produtos de higiene pessoal e cosméticos pela essência de priprioca (*Cyperus articulatus* L.), uma planta aromática, que por meio de seus rizomas se chega ao conhecido óleo essencial de priprioca, de aroma amadeirado, muito apreciado quando usado em produtos de beleza e cosméticos (ITEHPEC, 2007).

Os processos de extração do óleo essencial de priprioca mais comumente aplicados são hidrodestilação ou por arraste a vapor. Os constituintes principais obtidos pro hidrodestilação foram: alfa-pineno, beta-pineno, limoneno mirtenal, alfa-copaeno e oxido de cariofileno (ZOGHBI et al., 2006) .

Os rizomas de priprioca quando submetidos a extração com dióxido de carbono supercrítico apresenta um extrato constituído de uma mistura de óleo essencial e oleoresina e os compostos percentualmente mais representativos de sua composição, obtidos a 300 bar e 40°C foram: alfa-ciperona, corimboleno,santalol,

trans-6-hidroxi-alfa-terpineol, óxido de cariofileno, transverbenol, beta-selineno e cis-verbenona (MOURA et al., 2009).

3.3.3. Açaí (*Euterpe oleracea*)

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.), ilustrado na figura 16, é nativo da Amazônia brasileira e o Estado do Pará é o principal centro de dispersão natural dessa palmácea. Populações naturais também são encontradas nos Estados do Amapá, Maranhão, Mato Grosso, Tocantins; e em países da América do Sul (Venezuela, Colômbia, Equador, Suriname e Guiana) e da América Central (Panamá). No entanto, é na região do estuário do Rio Amazonas que se encontram as maiores e mais densas populações naturais dessa palmeira, adaptada às condições elevadas de temperatura, precipitação pluviométrica e umidade relativa do ar (EMBRAPA 2005).



Figura 16. Frutos de açaí (*Euterpe oleracea*)

O interesse na ampliação da produção tem se dado pelo fato do açaí, antes destinado totalmente ao consumo local, ter conquistado novos mercados e se tornado em importante fonte de renda e de emprego. A venda de polpa congelada,

para outros estados brasileiros, vem aumentando significativamente com taxas anuais superiores a 30%, podendo chegar à cerca de 12 mil toneladas. As exportações de polpa ou na forma de mix, para outros países, ultrapassam a mil toneladas por ano.

A polpa do açaí apresenta característica que hoje permitiu que este produto tivesse contato mais próximo com o mercado consumidor, consumindo-o não somente como matéria-prima para um produto final, como também consumindo-o diretamente na forma de sucos e energéticos, as vezes adicionado de outro produto, como por exemplo o guaraná, esta característica de ser um alimento energético pode ser atribuída devido ao teor de lipídeos totais que gira em torno de 40 a 50 % do açaí em pó. O óleo extraído da polpa do açaí é rico em tocoferóis, antocianinas e ácidos graxos essenciais (ROGEZ, 2000; YUYAMA et al., 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA – PRIMA SEMENTES DE BACURI

As amostras de semente de bacuri foram processadas utilizando as instalações e equipamentos do Laboratório de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da empresa Beraca Sabará localizada no município de Ananindeua-PA.

4.1.1. Determinação da umidade

A análise de umidade foi realizada em dois momentos, antes e após o processo de secagem, a fim de verificar a real necessidade de tal processo e após para a determinação do teor final de umidade nas amostras. A umidade foi determinada utilizando o método de balança com infravermelho (marca SCALTEC – Alemanha referencia: 61202457 SM 001), onde a balança com infravermelho é calibrada para realizar leitura de umidade, onde uma pequena quantidade da amostra previamente seca foi acondicionada em pequenas bandejas de alumínio para serem colocadas no equipamento, o qual após aproximadamente 5 minutos fornece o resultado no mostrador digital, sendo obtido o resultado em porcentagem de água evaporada em relação à massa de amostra colocada no equipamento.

4.1.2. Secagem

As matérias-primas foram levadas ao processo de secagem em estufa de circulação de ar forçada, onde as sementes de bacuri submetidos a temperatura de 55°C, foram realizadas análises do teor de umidade periodicamente, até que fosse alcançados níveis de umidade abaixo de 10 %, nível necessário para que não ocorra interferência do teor de água na interação soluto/solvente na matriz oleaginosa. Após a secagem o material foi submetido ao processo de moagem.

4.1.3. Moagem e análise granulométrica

As moagens das matérias-primas foram realizadas utilizando moinho de facas (TECNAL, modelo TE 631/1, São Paulo, Brasil), Após a moagem o material é levado à análise granulométrica, onde foi colocado na série de peneiras Tyler, 20, 28, 32, 48 e 80, sendo as peneiras colocadas no agitador de peneiras (marca BERTEL Ltda, Brasil, modelo: 0701 tipo magnético), por 15 minutos na posição 6, que determina as vibrações. Após o peneiramento cada fração foi colocada em sacos plásticos e posteriormente pesada em balança analítica (marca LOGEN SCIENTIFIC, modelo: 1687 Alpax), para que pudessem ser efetuados os cálculos para determinar diâmetro da partícula.

4.1.4. Densidade real e aparente

A determinação da densidade real das partículas foi efetuada através de medidor de densidade de sólidos e líquidos digital, marca GEHAKA, modelo DSL900 de leitura direta. A análise foi realizada no Laboratório de Medidas Físicas da Universidade Federal do Pará (UFPA). A densidade aparente foi calculada através da massa de amostra utilizada nos experimentos e o volume ocupado da célula extratora (kg/m³). Com os dados de densidade real e aparente a porosidade do leito foi calculada através da equação seguinte:

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (108)$$

Onde: ε = porosidade do leito;

d_a = densidade aparente;

d_r = densidade real

4.1.5. Determinação do diâmetro da partícula

O diâmetro médio geométrico das partículas foi determinado de acordo com método recomendado pela ASAE Standard através da equação.

$$d_{mg} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n \left(w_i \log \bar{d}_i \right)}{\sum_{i=1}^n w} \right] \quad (109)$$

Onde

$$\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}, \quad d_i : \text{abertura nominal da } i\text{-ésima peneira (mm); } d_{i+1} :$$

abertura nominal da peneira maior que a i -ésima peneira (mm); w_i : massa do material retida na i -ésima peneira.

4.2. EXTRAÇÃO DE SEMENTES DE BACURI

4.2.1. Extração convencional

As sementes de bacuri após as etapa de secagem, moagem e caracterização foram submetidas a extração por prensagem e por extração com hexano. Foi utilizado 1000 g de sementes moídas para a realização da extração por prensa.

A extração com hexano foi realizada utilizando vidraria tipo Soxhlet com 10 g de amostra e colocado no sistema de refluxo do solvente, sendo utilizados 170 ml de hexano permanecendo em refluxo por 6 h. Após este período foi retirado o sistema de coleta da amostra e realizada a remoção do solvente em rotaevaporador. Após a remoção do solvente foi realizada a pesagem da massa de extrato obtida para determinação do rendimento.

4.2.2. Sistema de extração supercrítica

Os experimentos com sementes de bacuri foram realizados utilizando um sistema disponível comercialmente, fabricado por THAR Instruments Inc., localizada em Pittsburgh, EUA e o equipamento pertence à empresa Beraca Sabará, localizada no município de Ananindeua-PA. Para as extrações foi utilizado o dióxido de carbono, adquirido da empresa White Martins, com 99,9% de pureza.

O sistema apresentado na figura 17 é referente ao modelo SFE-2000-2-C10 utilizado nos experimentos, este equipamento apresenta condições operacionais máximas de pressão 600 bar, temperatura de 150 °C, vazão de solvente de 200 g/min e vazão de co-solvente de 10mL/min. O vaso de extração tem capacidade de 2L, tendo um vaso para coleta, chamado de vaso de separação de 500 ml. O controle do sistema é 100% automatizado, sendo utilizado o programa computacional Thar SFE, onde neste são adicionadas todas as informações de processo, como pressão, temperatura, vazão de solvente, vazão de co-solvente, tempo de experimento caso seja de interesse que o sistema desligue automaticamente, sendo também um sistema bastante seguro, já que são instalados alarmes eletrônicos de segurança, onde é previamente estabelecida uma condição máxima de segurança, e caso tal condição seja alcançada por qualquer motivo o sistema é totalmente desligado.

O sistema é constituído de uma bomba de alta pressão com duplo cabeçote refrigerado, um trocador de calor para garantir que o CO₂ atinja a bomba no estado líquido, possibilitando máxima eficiência, uma bomba de co-solvente, um trocador de calor para aquecimento do solvente para que este seja alimentado no vaso de extração na temperatura de processo. Válvula reguladora de pressão automatizada, um vaso de extração com diâmetro de 7,6 cm e altura de 54 cm, sistema de aquecimento dos vasos de extração e vaso de coleta por resistências elétricas.



Figura 17. Sistema de extração com fluido supercrítico – marca Thar modelo SFE 2000- 2-C10.

O procedimento operacional do equipamento é iniciado com o estabelecimento das condições operacionais a serem utilizadas. O fluxograma do equipamento SFE 2000 está apresentado na figura 18. O equipamento permite que sejam adicionadas outras partes caso necessário, como por exemplo, mais um vaso de separação ou um sistema de recirculação de solvente.

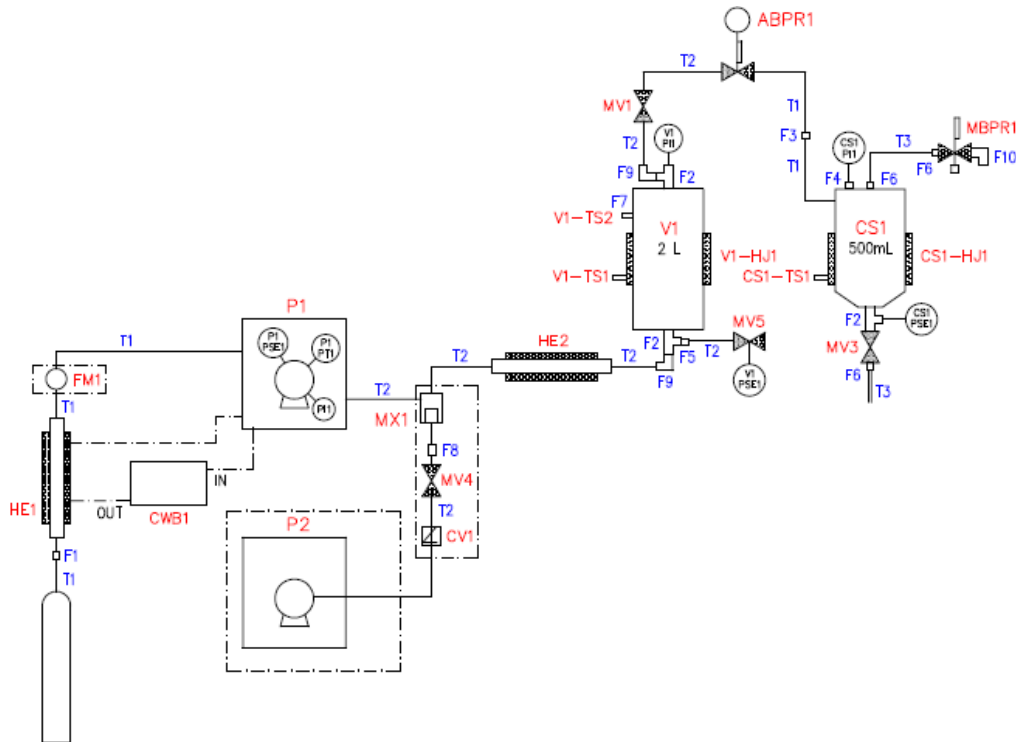


Figura 18. Fluxograma do sistema de extração supercrítica THAR.

O processo é iniciado ligando primeiramente o sistema SFE, posteriormente deve ser iniciado o programa computacional que controla o sistema. A seguir deve ser ligado o banho de resfriamento do trocador de calor para o solvente (HE1), como também nos cabeçotes da bomba de pressurização (P1). Deve-se aguardar até que a temperatura no trocador de calor indique no máximo 5°C.

No programa devem ser inseridas as informações operacionais, acionando a tela “method settings”, onde deverá ser informado o tempo de extração, a pressão, temperatura e vazão de solvente. Deve-se aguardar que as temperaturas definidas sejam atingidas no vaso de extração, estando esta estabilizada é realizada a alimentação da matéria – prima a ser trabalhada previamente preparada. Estando a matéria-prima alimentada deve-se fechar todo o sistema, assegurando que as válvulas MV3, MV4 e MV5 estejam fechadas e as válvulas MV1 e MBPR estejam abertas. Estando o sistema preparado, basta retornar à tela do programa e clicar no botão “method start”, com isso o sistema automaticamente trabalhará para alcançar as condições operacionais, estando estas condições estabilizadas o sistema irá automaticamente acionar a válvula ABPR, para que faça o controle de abertura para

passagem do fluxo de soluto + solvente, sendo este direcionado para o vaso de coleta CS1. Após o período de extração estabelecido, proceder a coleta do extrato obtido abrindo-se a válvula MV3. Após o término do processo deve-se proceder a limpeza do sistema com solventes.

Para a realização das extrações com sementes de bacuri foi utilizada massa de amostra de 500 g, como o volume do leito é de 2 litros, foi necessário completar o volume com material inerte, onde foi utilizado esferas de vidro com 3 mm de diâmetro, ocupando metade do volume do vaso de extração. Para o preparo do leito é realizado primeiramente a alimentação das esferas de vidro, sobre as esferas é colocado uma fina camada de algodão, para impedir que as sementes de bacuri moídas se desloquem para o leito de esferas, acima da camada de algodão é alimentado a amostra até que complete o volume do vaso de extração, na alimentação da amostra deve-se ter cuidado redobrado na homogeneização da mesma com auxílio de um bastão de vidro, para garantir que não ocorra a formação de caminho preferenciais, o que diminuiria a eficiência da extração.

Foram estabelecidas as seguintes condições operacionais para a realização das extrações com as sementes de bacuri: pressões de 250, 300 e 400 bar e temperaturas de 50 e 70°C, baseado nos experimentos de ARAÚJO (1997) e considerando que o extrato lipídico de bacuri é sólido nas condições ambientais. Foi estabelecido o tempo de extração de 240 minutos para todos os experimentos com uma vazão de dióxido de carbono constante igual a 50 g/min, baseada em experimentos prévios com o equipamento.

Após o término da extração com as sementes de bacuri as amostras do extrato lipídico coletadas foram submetidas a aquecimento em estufa com temperatura de 50°C por período de 30 minutos para manter o extrato lipídico na fase líquida, facilitando a separação do CO₂. Após este período foram pesadas para determinação do rendimento e construção das curvas de cinéticas de extração.

4.3. ANÁLISES PARA A CARATERIZAÇÃO DOS EXTRATOS LIPÍDICOS DE BACURI

Após os experimentos de extração supercrítica foram realizadas análises físico-químicas e de composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa para a caracterização do extrato lipídico de bacuri, nas instalações do Laboratório de Pesquisa Desenvolvimento e Inovação da empresa Beraca Sabará, descritas a seguir:

4.3.1. Índice de acidez (AOCS, 1994)

O índice de acidez é definido como a quantidade de KOH (hidróxido de potássio) 0,1N em miligramas que é necessária para neutralizar ácidos livres presentes em 1 grama de amostra (gordura ou ácidos graxos). Este índice revela o estado de conservação do óleo uma vez que com o tempo pode ocorrer o fenômeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres. Poderá ser expressa também em mL de solução normal por cento v/p ou em g de ácido oléico por cento p/p.

Para a realização da análise seguem-se os passos mostrados abaixo:

1. Pesar aproximadamente 2g da amostra (com precisão de 0,05g), em um erlenmeyer de 125 ml;
2. Adicionar ao erlenmeyer 25 ml da solução de éter:álcool (2:1) neutra. Agitar bem até que o material esteja totalmente dissolvido. (Obs. Alguns produtos apresentam resistência na solubilização – Ex. gel RF);
3. Adicionar 2 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína (1%);
Titular com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1N até ponto de viragem (coloração rósea) – Mudança de cor.

4.3.2. Índice de peróxido (AOCS, 1994)

Índice de Peróxido (I. P.) é o nome dado ao miliequivalentes de oxigênio ativo contido em 1 kg de material testado, calculado através do iodo liberado pelo iodeto de potássio.

É uma medida da quantidade de oxigênio quimicamente ligado a um óleo ou gordura na forma de peróxidos, particularmente hidroperóxidos. É um dos parâmetros utilizados para avaliar o grau de oxidação.

A análise é realizada de acordo com as etapas listadas abaixo:

1. Pesar aproximadamente 5 g da amostra (com precisão de 0,05 g), em um erlenmeyer de 125 ml com boca esmerilhada;
2. Adicionar ao erlenmeyer 30 ml da solução de ácido acético: clorofórmio (3:2).
3. Agitar bem até que a amostra esteja totalmente dissolvida;
4. Adicionar 0,5 ml da solução Iodeto Saturada;
5. Agitar durante um minuto;
6. Adicionar 30 ml de água;
7. Adicionar 0,5 ml da solução de amido (1%);
8. Agitar e depois manter em repouso até a separação das fases;
9. Titular com a solução de Tiosulfato de sódio 0,01N com moderada agitação até que a coloração amarela (escura) desapareça.
10. Preparar a prova em branco nas mesmas condições, sem o material.

4.3.3. Índice de saponificação (AOCS, 1994)

O índice de saponificação (IS) é a quantidade que expressa em miligramas a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos livres e a saponificação dos ésteres presentes em 1 grama de substância (ou amostra).

Para a realização da análise deve-se proceder da seguinte forma:

1. Pesar aproximadamente 2 g da amostra (com precisão de 0,05 g), em um erlenmeyer de 125 ml com boca esmerilhada.
2. Adicionar ao erlenmeyer 25 ml da solução de hidróxido de potássio 0,5N.
3. Colocar sob refluxo na Bateria de Extração (SEBELIN) e manter o refluxo por 30 minutos, usando-se pérolas de ebulição para se ter agitação constante.
4. Retirar o erlenmeyer do refluxo e lavar o condensador com 10 ml de álcool etílico 95%.
5. Adicionar 1 ml da solução de fenolftaleína.
6. Enquanto a solução ainda estiver quente titular o excesso de álcali com ácido clorídrico 0,5N até que toda a coloração rósea desapareça.
7. Fazer um teste “branco”, procedendo da mesma maneira só que sem a amostra.

4.3.4. Índice de iodo (AOCS, 1994)

É a medida do grau de insaturação de óleos e gorduras. Na prática ele é determinado pela quantidade de halogênio absorvido e convencionalmente é expresso como peso de iodo absorvido por 100 gramas de amostra.

1. Pesar aproximadamente, entre 0,1 e 0,5 g da amostra (com precisão de 0,05 g) dependendo do grau de insaturação, em um erlenmeyer de 250 ml com boca esmerilhada;
2. Adicionar ao erlenmeyer 10 ml de clorofórmio e agitar;
3. Adicionar 25 ml da solução de Iodo Cloro segundo WIJS e agitar;
4. Manter em repouso evitando a luz durante 30 minutos;
5. Após o repouso de 30 minutos, adicionar 10 ml da solução de Iodeto de Potássio (15%) e 100 ml de água destilada e agitar;
6. Titular com solução de Tiossulfato de Sódio 0,1N e adicionar 0,5 ml da solução de Amido (1%) como indicador na parte final;
7. Fazer uma determinação em branco simultaneamente (sem amostra).

4.3.5. Índice de refração (AOCS, 1994)

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo ou manteiga, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

Para realizar a medida do índice de refração deve-se proceder da seguinte forma:

1. Limpar a superfície polida do prisma do refratômetro;
1. Colocar a amostra (em gotas) e cobrir a entrada de luz fechando a câmara e travando-a;
2. Ajustar a visibilidade da ocular, fazendo que a imagem da graduação fique clara;
3. Girar o comando de ajuste do índice de refração para encontrar a posição da linha de separação no campo de visão ocular;
4. Ao encontrá-la, girar o ajuste de dispersão para tirar a cor da linha de separação e deixá-la nítida;
5. Utilizar o ajuste de índice de refração para trazer a linha de separação ao centro do retículo;
6. Assim, a indicação mostrada na parte inferior do campo da ocular deve ser o índice de refração do líquido medido.

Toda vez que o equipamento for utilizado limpá-lo com água desmineralizada e enxugá-lo com papel absorvente

4.3.6. Ponto de fusão (AOCS, 1994)

O ponto de fusão capilar aberto é a temperatura na qual a gordura se funde e fica suficientemente fluida para deslizar dentro do tubo capilar aberto.

A análise é descrita de acordo com os passos abaixo:

- 1- Derreter a amostra e filtrar com papel de filtro para remover impurezas e umidade, quando necessário. É necessário que a amostra esteja seca;
- 2- Introduzir pelo menos 3 capilares limpos na amostra líquida fazendo com que a amostra entre cerca de 10 mm de altura no tubo.
- 3- Resfriar a amostra colocando o extremo que está o óleo em cima de uma pedra de gelo até que a gordura solidifique;
- 4- Colocar os tubos no becker e deixar a temperatura de 4°C a 10°C ± 1 por 16 horas ou submeter a temperatura de - 15°C por 1 hora;
- 5- Suspender o termômetro dentro de um becker 600 ml com H₂O destilada. O bulbo do termômetro deve ser submerso na água aproximadamente 5 cm.
- 6- Ajuste a temperatura da água a 8°C a 10°C abaixo do ponto de fusão da amostra. Comece o aquecimento com agitação constante de forma que a temperatura aumente cerca de 1°C por minuto e diminuir o aquecimento para 0,5°C por minuto quando estiver próximo ao ponto de fusão.
- 7- Continue o aquecimento até que a coluna de gordura suba no tubo. Observe a temperatura na qual a gordura sobe no capilar a calcule a média de todos os tubos e considere isso como o ponto de fusão de capilar aberto.

4.3.7. Análise cromatográfica

A determinação da composição cromatográfica de um óleo ou gordura vegetal é realizada em um cromatógrafo gasoso, sendo que o equipamento determina a composição de ácidos graxos em termos de ésteres metílicos ou etílicos, assim é necessário realizar a reação de esterificação para transformar os ácidos graxos em ésteres.

O procedimento para esterificação dos ácidos graxos é descrito abaixo (AOCS, 1994):

1. Pesar em uma balança analítica, em um erlenmeyer de 125 ml com boca esmerilhada, aproximadamente 0,01 g da amostra desejada;
2. Adicionar 5 ml de KOH 0,5N metanólico e algumas pérolas de vidro e colocar na chapa com refluxo – após iniciar o processo de refluxo – deixar por 5 minutos;

3. Através do condensador, e após os 5 minutos de refluxo, adicionar 15 ml de solução de esterificação e colocar em refluxo por mais 5 minutos;
4. Resfriar a solução;
5. Após o resfriamento, transferir para um funil de separação e adicionar 20 ml de hexano;
6. Agitar e liberar os gases formados;
7. Deixar a solução descansar até a separação das fases. Desprezar a fase inferior do funil de separação e transferir a parte superior, para uma seringa de 10 ml acoplada a um filtro seringa.
8. Filtrar a solução para um tubo de ensaio com tampa.

4.4. MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DOS EXTRATOS DAS SEMENTES DE BACURI, DA POLPA DO AÇAÍ E DOS RIZOMAS DE PRIPRIOCA

4.4.1. Determinação dos parâmetros cinéticos

As curvas de cinética de extração, expressas em massa extraída acumulada/massa alimentação versus tempo, foram analisadas e caracterizadas através dos parâmetros cinéticos.

Os dados experimentais de cinética de extração foram correlacionados utilizando o aplicativo computacional em Excel “duas retas”, desenvolvido por ARAÚJO et al. (2006), para a determinação do ponto de encontro de duas retas, o qual representa o final do período de taxa constante de extração (CER) e calculando os parâmetros cinéticos t_{CER} , M_{CER} , Y_{CER} .

Os dados experimentais de cinética de extração foram também correlacionados utilizando o aplicativo computacional em Excel “três retas”, desenvolvido por SANTOS (2007), para a determinação de dois pontos de encontro de três retas, onde a intersecção entre as duas primeiras retas determina o término do período CER (t_{CER}) e a intersecção entre a segunda e a terceira reta determina o final do período FER (t_{FER}), e assim calculando os parâmetros cinéticos t_{CER} , t_{FER} , M_{CER} , Y_{CER} .

A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada para todas as condições operacionais e todas as matérias – primas, apresentadas nas tabelas 2, 3 e 4. Os coeficientes de correlação determinados pelos aplicativos foram utilizados para a análise dos resultados.

Tabela 2. Condições operacionais de extração supercrítica com as sementes de bacuri (este trabalho).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Vazão de CO₂ (g/min)	Tempo de extração (min)
B01	250	50	50	240
B05	300	50	50	240
B02	400	50	50	240
B03	250	70	50	240
B06	300	70	50	240
B04	400	70	50	240

Tabela 3. Condições operacionais de extração supercrítica com a polpa de açaí (Souza, 2006).

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Vazão de CO₂ (g/min)	Tempo de extração (min)
200	40	13,33	180
250	40	13,33	180
300	40	13,33	180
200	50	13,33	180
250	50	13,33	180
300	50	13,33	180

Tabela 4 Condições operacionais de extração supercrítica com os rizomas de priprioca (Souza, 2005).

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Vazão de CO₂ (g/min)	Tempo de extração (min)
100	40	35,40	180
200	40	27,60	180
300	40	23,91	180
100	50	16,26	180
200	50	27,60	180
300	50	31,72	180

4.4.2. Modelagem matemática

Os modelos de TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003) foram aplicados as cinéticas de extração para descrever o processo de transferência de massa da extração supercrítica das matrizes sólidas de sementes de bacuri (*Platonia insignis*), polpa de açaí (*Euterpe oleracea*) e rizomas de priprioca (*Cyperus articulatus*).

Nesta etapa foi utilizado um aplicativo computacional desenvolvido em Excel por SANTOS (2007) e validado por SANTANA (2013) para determinação dos parâmetros dos modelos de transferência de massa. O aplicativo aplica a função SOLVER, que usa o código de otimização não linear de gradiente reduzido genérico (GRG2).

Os valores de rendimento global, X_0 (massa total extraível/massa de alimentação), que é informação de entrada de todos os modelos aplicados neste trabalho, foram calculados através da extrapolação das curvas de extração, para um tempo de extração infinito (\pm de 60000 segundos=1000 minutos), a partir do uso de um dos aplicativos “duas retas” ou “três retas” (equação 6 ou 8), conforme o melhor resultado para descrever a cinética de extração representada pelo coeficiente de correlação.

Neste trabalho os valores de densidade do dióxido de carbono utilizados foram calculados pela equação de estado Span-Wagner (SPAN e WAGNER, 1996), utilizando um aplicativo em Excel desenvolvido na Universidade Técnica de Hamburgo-Alemanha (GAST, 2006).

Na tabela 5 estão apresentados alguns valores calculados pela equação de Span-Wagner em comparação a compilação de dados de propriedades físicas para o dióxido de carbono da IUPAC (ANGUS et al., 1976). Na tabela 6 estão apresentados os valores da densidade do CO₂ para as condições operacionais (P,T) utilizadas neste trabalho.

Tabela 5 - Densidade do dióxido de carbono para diferentes pressões e temperaturas.

Pressão (bar)	Temperatura (°C/K)*	Densidade do CO ₂ (kg/m ³)	
		SPAN-WAGNER	IUPAC
100	37/310	683,4025	686,55
200		855,4995	857,0
300		921,4611	922,69
100	47/320	444,5801	449,44
200		801,4837	803,11
250		848,0331	849,47
300		882,4057	883,74
400		933,1912	934,36
100	67/340	258,0594	258,65
200		678,7011	680,54
250		751,9771	753,32
300		800,5836	801,83
400		866,7516	867,99

*K=°C+273

Tabela 6- Densidade do dióxido de carbono para as condições operacionais utilizadas neste trabalho.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade do CO₂ (kg/m³) (SPAN-WAGNER)
100	40	628,6116
200		839,8124
250		879,4860
300		909,8878
100	50	384,3269
200		784,2920
250		834,1917
300		870,4287
400		923,3151
250	70	736,9173
300		787,9731
400		856,6998

4.4.3. Análise dos resultados

Os parâmetros estatísticos avaliados para verificar a adequação dos modelos serão: erro médio relativo (E_m), desvio padrão (S) e faixa de erro (F_e) baseado nos resultados gerados pelas ferramentas computacionais utilizadas e os resultados experimentais obtidos, expressos pelas equações:

Foram considerados os seguintes parâmetros estatísticos na análise dos resultados da modelagem matemática: erro médio relativo (E_m), desvio padrão (S) e faixa de erro (F_E) expressos nas equações de 110 a 113.

$$e = \frac{m_{cal} - m_{exp}}{m_{totalext}} \quad (110)$$

$$E_m = \frac{1}{N} \sum_i e \quad (111)$$

$$S = \left[\frac{1}{N-1} \sum_i (e - E_m)^2 \right]^{1/2} \quad (112)$$

$$F_E = e_{\max} - e_{\min} \quad (113)$$

onde:

m_{cal} - Massa calculada;

m_{exp} - Massa medida experimentalmente;

$m_{totalextr}$ - Massa total extraída;

N - Número de pontos

e_{\max} - Erro máximo

e_{\min} - Erro mínimo

e - erro relativo

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA SEMENTES DE BACURI**

Na tabela 7 estão apresentados os resultados da umidade e da caracterização do leite de partículas das sementes de bacuri, os quais foram utilizados na etapa de modelagem matemática dos dados de cinética de extração supercrítica.

Tabela 7. Caracterização das sementes de bacuri.

	Unidade	Sementes de bacuri moídas
Umidade	%	8,34
Densidade Real	g/cm ³	0,935
Densidade Aparente	g/cm ³	0,4408
Porosidade do leite	-	0,5285
Diâmetro médio das partículas	mm	0,0486

5.2. RENDIMENTO E CARATERIZAÇÃO DOS EXTRATOS LIPÍDICOS DE SEMENTES DE BACURI

Na tabela 8 estão apresentados os valores dos rendimentos para a extração supercrítica dos extratos lipídicos das sementes de bacuri nas diferentes condições operacionais utilizadas (pressão, temperatura e densidade do CO₂), com uma vazão de CO₂ de 50 g/min e tempo de extração de 240 minutos. Verifica-se que o maior rendimento foi obtido a 400 bar e 70°C, e o menor rendimento foi obtido a 250 bar e 50°C. Os resultados também mostram que o rendimento aumenta com a pressão a temperatura constante, para as duas isotermas estudadas, resultado que é caracterizado pelo aumento da densidade do CO₂, aumentando o poder de solubilização do solvente.

Tabela 8. Rendimento das extrações com as sementes de bacuri (este trabalho)

EXP.	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade do CO₂ (kg/m³)	Rendimento (%)
B01	50	250	834,1917	11,10
B05		300	870,4287	27,62
B02		400	923,3151	39,96
B03	70	250	736,9173	19,64
B06		300	787,9731	40,80
B04		400	856,6998	45,07

Na tabela 9 estão apresentados os resultados obtidos por ARAÚJO (1997) com experimentos de extração com CO₂ supercrítico com sementes de bacuri para diversas condições operacionais. Verifica-se também o comportamento de aumento do rendimento com o aumento da pressão a temperatura constante. Os experimentos foram realizados para a obtenção de extratos totais (massa total extraída acumulada) utilizando um equipamento com recirculação de CO₂. Para as mesmas condições operacionais (P, T, densidade do CO₂) dos experimentos realizados neste trabalho, ARAUJO (1997) obteve maiores rendimentos a 250 e 300 bar a 50°C, com menores tempos de extração e vazão de CO₂.

Tabela 9. Rendimento das extrações com as sementes de bacuri (ARAUJO, 1997).

T (°C)	P (bar)	Densidade do CO₂ (kg/m³)	Vazão do CO₂ (g/min)	Tempo de extração (min)	Rendimento (%)
50	200	784,2920	18,33	160	48,2
50	250	834,1917	18,33	95	48,5
50	260	842,2459	21,66	150	52,5
50	300	870,4287	15	80	53,4

Na tabela 10 estão apresentados os valores dos rendimentos para a extração por prensagem e com hexano do extrato lipídico de bacuri, obtidos neste trabalho. Os resultados mostram que foram obtidos menores rendimentos que nas extrações

com CO₂ supercrítico deste trabalho e dos obtidos por ARAÚJO (1997), porém vale destacar que BENTES et al. (1987) obteve rendimentos superiores na extração com hexano para mesma espécie de bacuri.

Tabela 10 - Rendimento da extração convencional com as sementes de bacuri.

	Rendimento (%)
Extração por prensagem (Este trabalho)	28
Extração com hexano (Este trabalho)	50,37
Extração com hexano (BENTES et al.,1987)	54

As análises físico-químicas e a composição dos extratos lipídicos de sementes de bacuri estão apresentadas na tabela 11. As análises foram realizadas para verificar a qualidade do extrato lipídico obtido, possibilitando também a avaliação da matéria-prima trabalhada, como também a verificação da influência do processo de extração supercrítica sobre as características físico-químicas e de composição da gordura. As análises foram aplicadas ao extrato lipídico obtido por extração com CO₂ supercrítico a 400 bar e 70°C, condição operacional que apresentou o maior rendimento. Na tabela 12 estão apresentadas as composições em ácidos graxos totais dos extratos de bacuri obtidos na literatura, por extração supercrítica a diferentes condições operacionais de Araújo (1997) e por extração com hexano de Bentes et al. (1987). As análises cromatográficas mostram que os ácidos graxos percentualmente mais representativo da composição dos extratos lipídicos de bacuri obtidos por diferentes processo e condições operacionais foram o ácido palmítico, variando entre 44,20 a 64% e o ácido oleico variando entre 26,16 a 37,80%. A diferença principal na composição obtida neste trabalho em relação as publicadas na literatura reside na identificação do ácido linolênico com percentual de 2,10%.

Tabela 11. Análises físico-químicas e composição do extrato lipídico de bacuri obtida para extração supercrítica a 400 bar e 70°C (este trabalho).

Análises	Unidade	Resultados	Composição (% Ac. graxos totais)	
Aparência	Visual	gordura a temperatura ambiente	Ác. Palmítico C16:0	60,22
Cor	Visual	Amarelo claro	Ác. Palmitoleico C16:1	6,39
Odor	-	Característico	Ác. Esteárico C18:0	1,60
Densidade a 20°C	g/cm ³		Ác. Oleico C18:1	26,16
	-		Ác. Linoleico C18:2	3,49
Ponto de fusão	°C	45	Ác. Linolênico C18:3	2,10
Índice de acidez (como ácido oleico)	%	9,8		
Índice de peróxido	meq/1000g	2,26		
Índice de iodo	gI ₂ /100g	55,69		
Índice de saponificação	mgKOH/g	187,95		

Tabela 12 - Composição do extrato lipídico de bacuri da literatura

AG	Extração com CO ₂ (ARAÚJO, 1997)				Extração com hexano (BENTES et al., 1987)
	200 bar	250 bar	260 bar	300 bar	
C-16:0	56,81	60,66	64,60	59,93	44,20
C-16:1	9,51	8,04	7,60	7,73	13,20
C-18:0	1,19	1,21	1,0	1,30	2,30
C-18:1	29,79	27,53	24,0	28,48	37,80
C-18:2	2,70	2,56	2,80	2,56	2,50

Nas tabelas 11 e 13 estão apresentados os valores de índice de acidez, índice saponificação e o ponto de fusão dos extratos lipídicos de bacuri obtidos por diferentes processos de extração. Essas análises indicam a boa qualidade dos extratos obtidos por extração supercrítica, visto que os níveis de índice de acidez e peróxido obtidos são relativamente baixos, considerando o fato de que a matéria – prima utilizada foi obtida a partir do extrativismo, onde geralmente não são seguidas boas práticas que mantenham a qualidade do material.

Tabela 13. Caracterização dos extratos lipídicos de bacuri obtidos por diferentes processos extrativos (este trabalho).

Análises	Extração por prensagem	Extração com hexano
Índice de Acidez ac.oleico (%)	17,98	24,13
Índice de Peróxido (meqKOH/100g)	0,91	-
Ponto de fusão (°C)	47,6	46,9

Um ponto relevante do processo de extração supercrítica com as sementes de bacuri é a cor do extrato obtido, conforme apresentado na figura 19, que é bastante diferente quando comparada com a cor do extrato obtido por prensagem, comercialmente denominado de “manteiga de bacuri”. Tal característica é bastante relevante, pois a cor do extrato influencia consideravelmente as possibilidades de aplicações, principalmente no mercado cosmético, já que o material com cor irá alterar a cor final da formulação na qual este é colocado como ingrediente, onde irá conferir à formulação uma cor não desejável, considerando também o fato de que processos convencionais de refino de óleos não removem a cor da gordura de bacuri. A diferença de cor pode ser atribuída a seletividade do CO₂, que apresenta alta seletividade para compostos com baixa polaridade, sugerindo que os componentes que conferem cor ao extrato lipídico de bacuri obtido na extração por

prensagem não apresentam afinidade ao CO₂, assim não são extraídos. Há portanto, a necessidade de análises complementares dos extratos de sementes de bacuri obtidos por diferentes processos, as quais não foram realizadas neste trabalho.

Outro ponto importante da extração supercrítica em relação aos processos de extração convencional com as sementes de bacuri está relacionado a determinação do ponto de fusão que apresentou o menor valor (45°C) para a extração supercrítica, sugerindo que os compostos que conferem a coloração escura do extrato de bacuri obtido por processo convencional contribuem para a elevação do ponto de fusão.

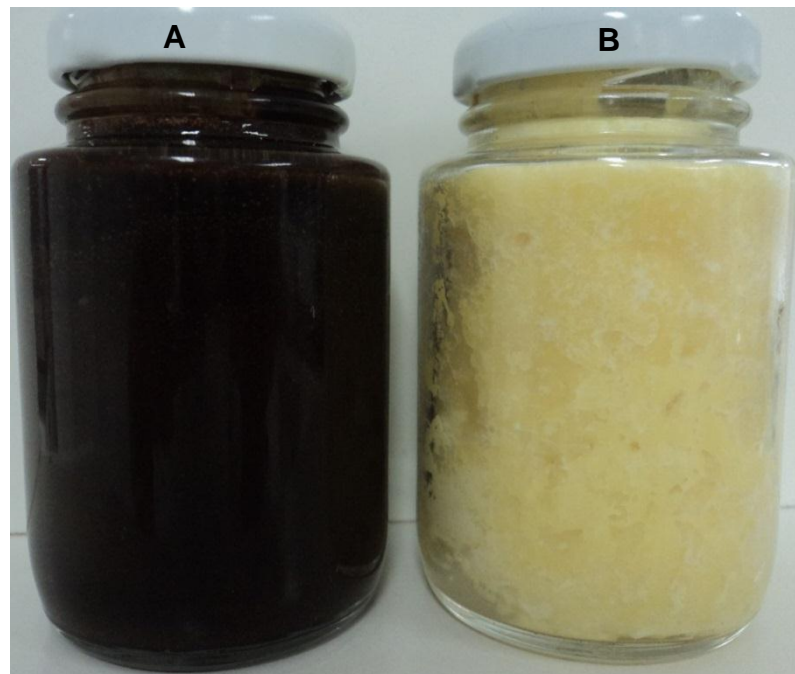


Figura 19. Extrato lipídico de bacuri obtido por prensagem (**A**) e obtida por extração com fluido supercrítico (**B**).

5.3. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO E RENDIMENTO DO EXTRATO LIPÍDICO DE SEMENTES DE BACURI

A cinética de extração supercrítica é representada pela construção da curva de extração. A curva de extração pode ser apresentada em um gráfico de massa extraída acumulada versus tempo, ou como é apresentada neste trabalho, rendimento (massa extraída acumulada/massa da alimentação) versus tempo ou rendimento (massa extraída acumulada/massa da alimentação) versus S/F (massa de CO₂/massa de alimentação).

Os resultados obtidos com as extrações com sementes de bacuri foram plotados comparando o comportamento cinético a pressão constante e temperaturas diferentes e o comportamento cinético a temperatura constante e pressões diferentes, permitindo assim avaliar a influência das variáveis de processo. De acordo com a tabela 8, o aumento do rendimento de extração com as sementes de bacuri ocorreu tanto com o aumento da temperatura quanto com o aumento da pressão.

O comportamento do rendimento de extração com sementes de bacuri a pressão constante e temperaturas de 50 e 70°C estão apresentadas nas figuras 20 a 22 e de acordo com a tabela 8: o rendimento aumentou com o aumento da temperatura, mesmo com a diminuição da densidade do CO₂, destacando que o efeito da temperatura foi determinante para o aumento do rendimento, comportamento que tem sido verificado na literatura e atribuído a maior influência do aumento da pressão de vapor do soluto (BRUNNER, 1994; MICHIELIN, 2009).

Nas figuras 23 e 24 estão apresentadas as cinéticas da extração com as sementes de bacuri a temperatura constante e pressões entre 250 e 400 bar. Verifica-se que o rendimento aumenta com o aumento da pressão demonstrando que o fator determinante foi o aumento da densidade do solvente.

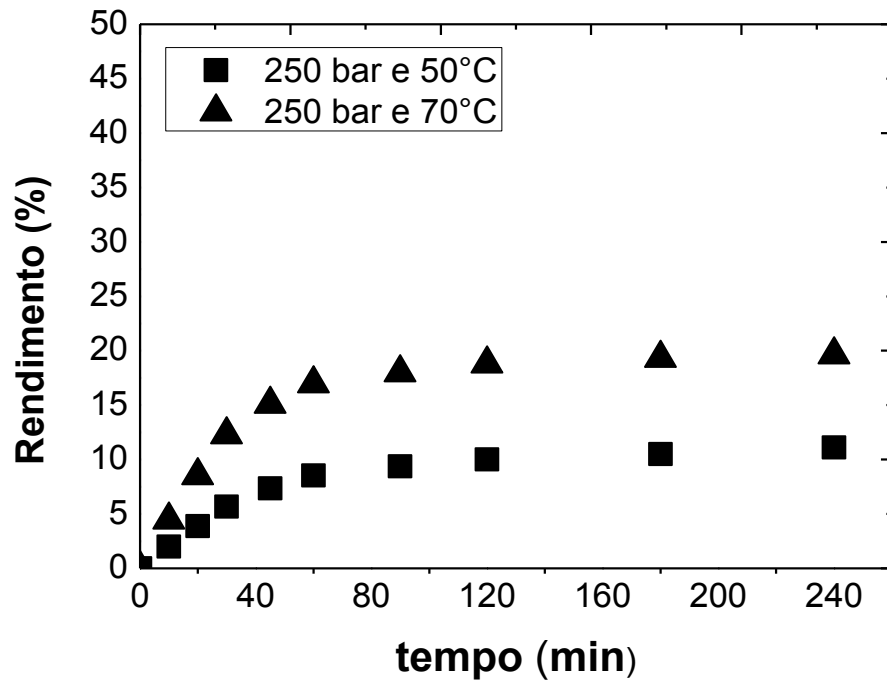


Figura 20. Curvas de extração com as sementes de bacuri a pressão de 250 bar e temperaturas de 70°C e 50°C.

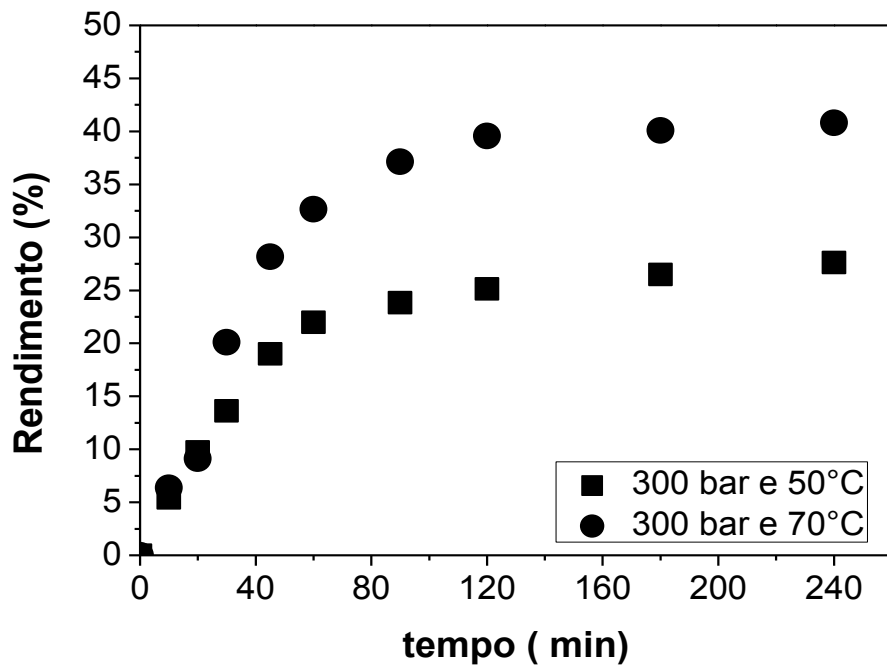


Figura 21. Curvas de extração com as sementes de bacuri a pressão de 300 bar e temperaturas de 50°C e 70°C.

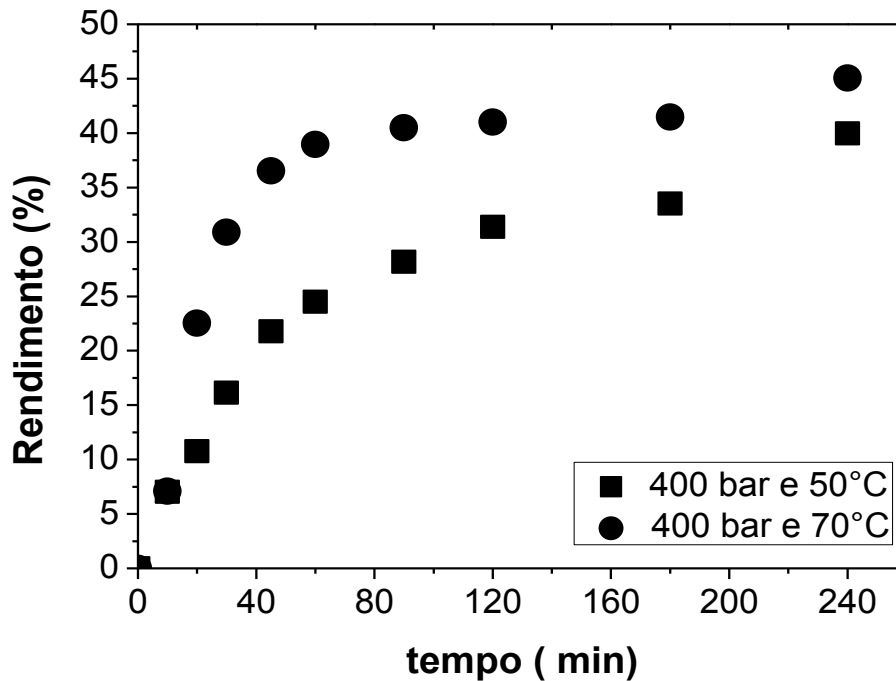


Figura 22. Curvas de extração com as sementes de bacuri a pressão de 400 bar e temperaturas de 70°C e 50°C.

O comportamento da cinética de extração obtida a pressão de 400 bar e 70 °C pode ser justificado por uma dificuldade operacional do equipamento, visto que quando o processo foi realizado nestas condições houve maior dificuldade na coleta das amostras, isto devido ao excesso de resfriamento do sistema de coleta e deficiência do sistema de aquecimento devido ao delta T, a variação da pressão do processo para pressão ambiente, que nesta condição foi maior, fazendo com que houvesse a solidificação parcial do extrato lipídico de bacuri no vaso de coleta. As dificuldades experimentais ocorridas proporcionaram a obtenção de rendimentos menores que os obtidos por ARAÚJO (1997) a pressões entre 200 e 300 bar.

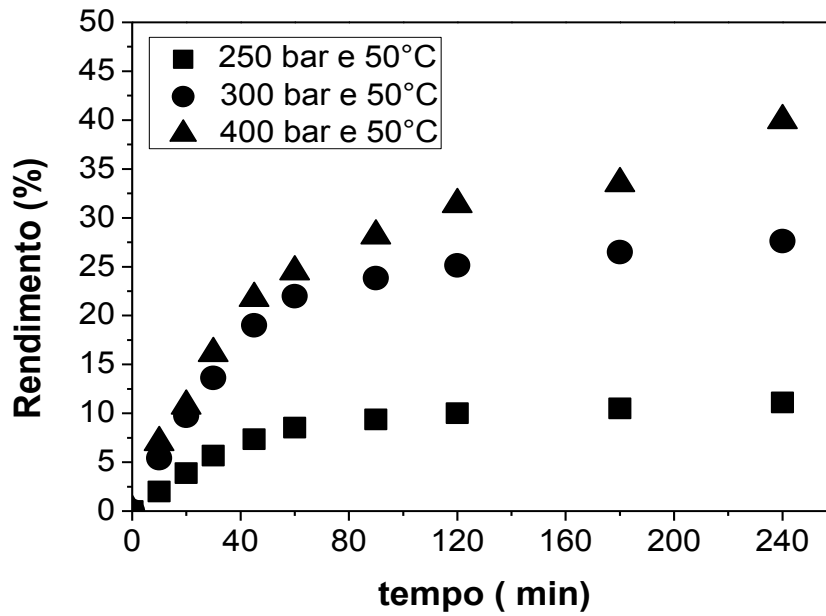


Figura 23. Curvas de extração com as sementes de bacuri a 50°C e pressões de 250, 300 e 400 bar.

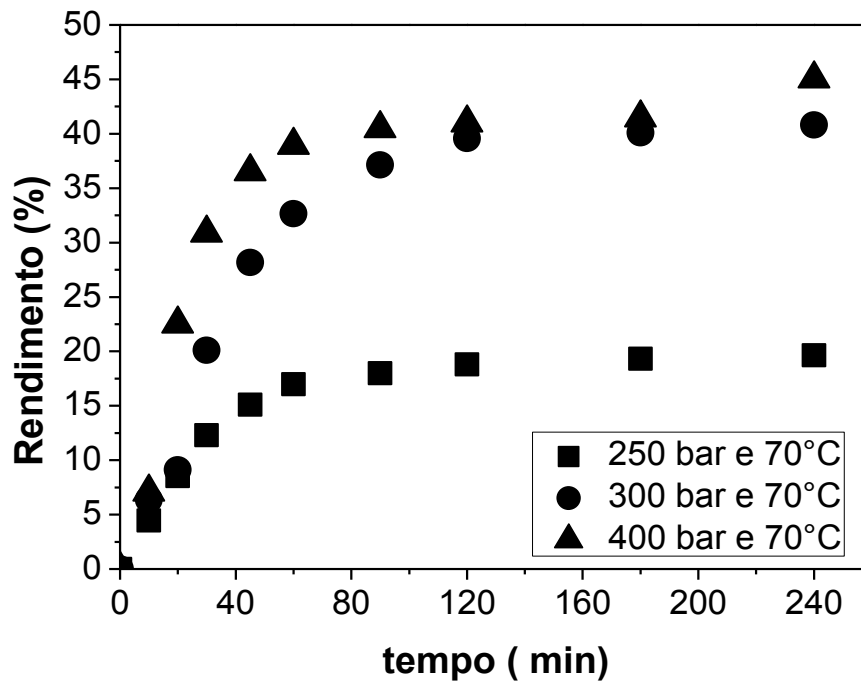


Figura 24. Curvas de extração com as sementes de bacuri a 70°C e pressões de 250, 300 e 400 bar.

5.4. ANÁLISE DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Nesta etapa foram estudados os comportamentos das curvas de cinética de extração com CO₂ supercrítico a partir da determinação de parâmetros cinéticos (t_{CER} , t_{FER} , M_{CER} , Y_{CER}) que contribuem para a interpretação dos mecanismo de transferência de massa, que ocorrem durante o processo de obtenção de extratos de diferentes matrizes sólidas. Foram estudadas as cinéticas de extração com as sementes de bacuri determinadas experimentalmente neste trabalho e as cinéticas de extração com a polpa de açaí medidas por SOUZA (2006) e com os rizomas de pripioca medidas por SOUZA (2005), as quais ainda não foram interpretadas na literatura, possibilitando a análise do processo de transferência de massa de três diferentes estruturas físicas vegetais.

5.4.1. Sementes de bacuri

A tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos t_{CER} , M_{CER} , Y_{CER} , para a extração com as sementes de bacuri para todas as condições operacionais, determinados através do ponto de encontro de duas retas, o qual representa o final do período de taxa constante de extração (CER). A tabela 15 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos, t_{CER} , t_{FER} , M_{CER} , Y_{CER} , para a extração com as sementes de bacuri, para todas as condições operacionais, determinados através dos pontos de encontro de três retas, onde a intersecção entre as duas primeiras retas determina o término do período CER (t_{CER}) e a intersecção entre a segunda e a terceira reta determina o final do período FER (t_{FER}). As figuras 25 e 26 ilustram os resultados da regressão das curvas cinéticas com os aplicativos duas e três retas para a extração com as sementes de bacuri a 300 bar e 50°C.

De acordo com os coeficientes de correlação calculados pelos aplicativos duas e três retas, verifica-se que as curvas de cinética de extração das sementes de bacuri apresentam melhor descrição considerando os três períodos para o processo de transferência de massa, ou seja, período CER, período FER e período difusional, conforme descrito na literatura (SOVOVÁ, 1994).

A tabela 15 apresenta os valores estimados do rendimento global X_0 (massa extraível/massa alimentação), determinados utilizando a equação 8 através da regressão com o aplicativo três retas. A tabela 16 apresenta a distribuição percentual do rendimento global (X_0) para a extração com as sementes de bacuri calculadas pela regressão com o aplicativo três retas, nas etapas CER e FER (X_{0CER} e X_{0FER}), obtidos pelas relações: $X_{0CER} = R_{CER}/X_0$ $X_{0FER} = R_{FER}/X_0$

Tabela 14. Parâmetros cinéticos para a extração com as sementes de bacuri com o ajuste de duas retas.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rend. (%)	Duas retas			**R ²
				t _{CER} (min)	M _{CER} (gext/min)	*Y _{CER}	
50	250	834,19	11,10	51	0,8261	0,0165	0,9943
	300	870,43	27,62	52	2,0849	0,04169	0,9966
	400	923,31	39,96	72	4,1683	0,0833	0,9827
70	250	736,92	19,64	39	2,0688	0,0413	0,9914
	300	787,97	40,80	65	2,8594	0,0572	0,9887
	400	856,69	45,07	36	5,3638	0,1073	0,9920

* Y_{cer} (gext/gCO₂) **R² (coeficiente de correlação)

Tabela 15. Parâmetros cinéticos para a extração com as sementes de bacuri com o ajuste de três retas.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rend. (%)	X ₀ (%)	Três retas				R ²
					t _{CER} (min)	t _{FER} (min)	M _{CER} (gext/min)	*Y _{CER}	
50	250	834,19	11,10	11,30	34	69	0,9420	0,0188	0,9995
	300	870,43	27,62	28,30	38	68	2,2635	0,0452	0,9990
	400	923,31	39,96	41,30	38	75	7,3138	0,1462	0,9965
70	250	736,92	19,64	20,30	33	69	2,0458	0,0409	0,9992
	300	787,97	40,80	41,10	50	105	3,1832	0,0636	0,9941
	400	856,69	45,07	45,08	30	50	5,3931	0,1078	0,9933

* Y_{cer} (gext/gCO₂)

Tabela 16. Distribuição do rendimento global (X_0) nas etapas CER e FER para a extração com as sementes de bacuri.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m³)	Rend. (%)	X₀ (%)	CER (min)	FER (min)	X_{0CER} (%)	X_{0FER} (%)	X_{0CER}+X_{0FER} (%)
50	250	250	834,19	11,10	34	35	65,04	19,02	84,06
	300	300	870,428	27,62	38	30	67,14	18,09	85,23
	400	400	923,31	39,96	38	37	52,71	15,86	68,57
70	250	250	736,917	19,64	33	36	74,53	15,32	89,85
	300	300	787,973	40,80	50	55	79,54	16,62	96,16
	400	400	856,699	45,07	30	20	80,99	5,43	86,42

Conforme pode ser verificado na tabela 8 o rendimento da extração com as sementes de bacuri aumentou a temperatura constante com o aumento da pressão e a pressão constante com o aumento da temperatura, com o maior rendimento obtido a 400 bar e 70°C.

O comportamento cinético das extrações e a influência no rendimento podem ser analisados através do percentual de X_0 obtidos nos períodos CER e FER. A condição de 400 bar e 70°C (maior rendimento de extração) apresentou os menores períodos CER (30 min) e FER (20 min) com o maior percentual do rendimento global ($X_{0CER} = 80,99\%$), obtido na etapa CER, de todos os experimentos realizados em um tempo total de extração de 240 min, caracterizando que nesta condição operacional a transferência de massa por convecção foi dominante. Vale registrar que nas outras condições operacionais estudadas também foram obtidos altos percentuais de X_{0CER} , em relação a parcela do rendimento global obtido na etapa FER, com o menor percentual do rendimento global ($X_{0CER} = 52,71\%$), obtido a 400 bar e 50°C para um período CER de 38 min e um período FER de 57 min.

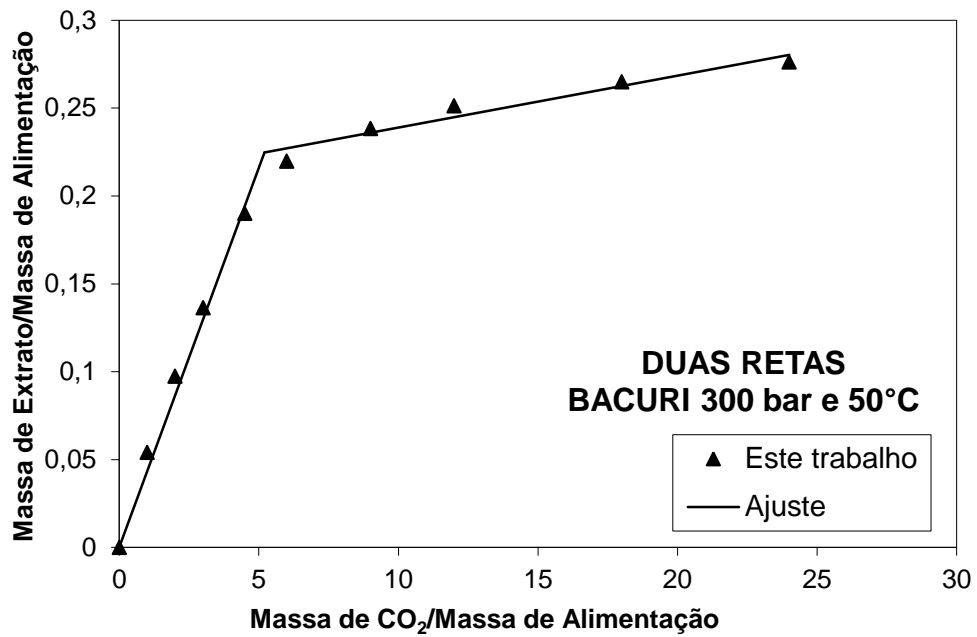


Figura 25. Ajuste com o aplicativo duas retas para a extração com as sementes de bacuri a 300 bar e 50°C.

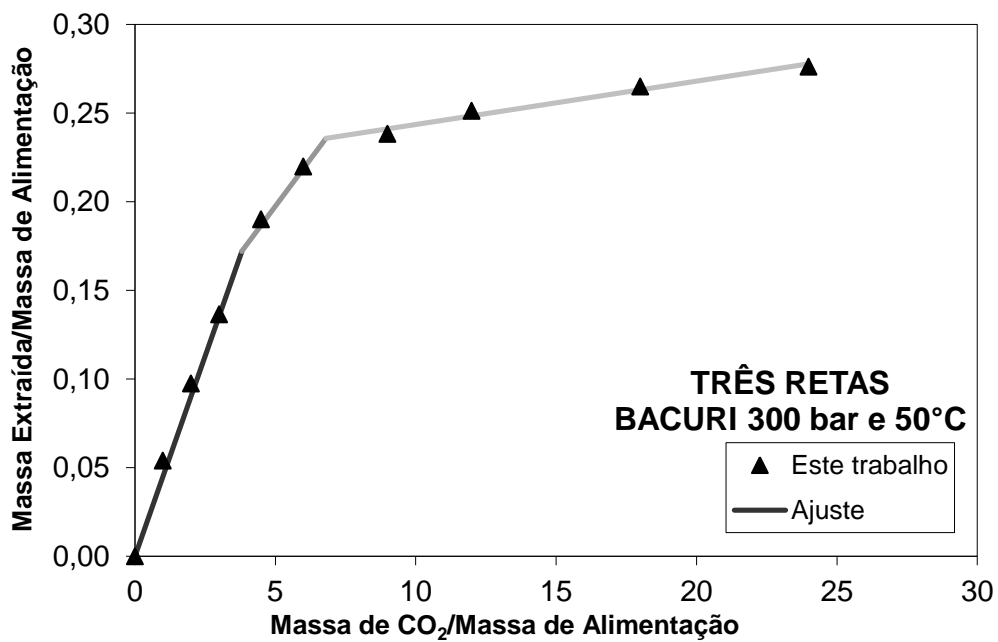


Figura 26. Ajuste com o aplicativo três retas para a extração com as sementes de bacuri a 300 bar e 50°C.

5.4.2. Polpa de açaí

Na figura 27 constam as curvas de extração com a polpa de açaí a 40 e 50°C e pressões de 200, 250 e 300 bar. Na tabela 18 estão apresentados os valores dos rendimentos de extração do extrato da polpa de açaí nas diferentes condições operacionais utilizadas (pressão, temperatura e densidade do CO₂), com uma vazão de CO₂ de 13,33 g/min e tempo de extração de 180 minutos. Verifica-se que o rendimento aumenta a 200 e 300 bar com o aumento da temperatura apesar da diminuição da densidade, justificado na literatura devido a influência do aumento da pressão de vapor dos compostos do extrato.

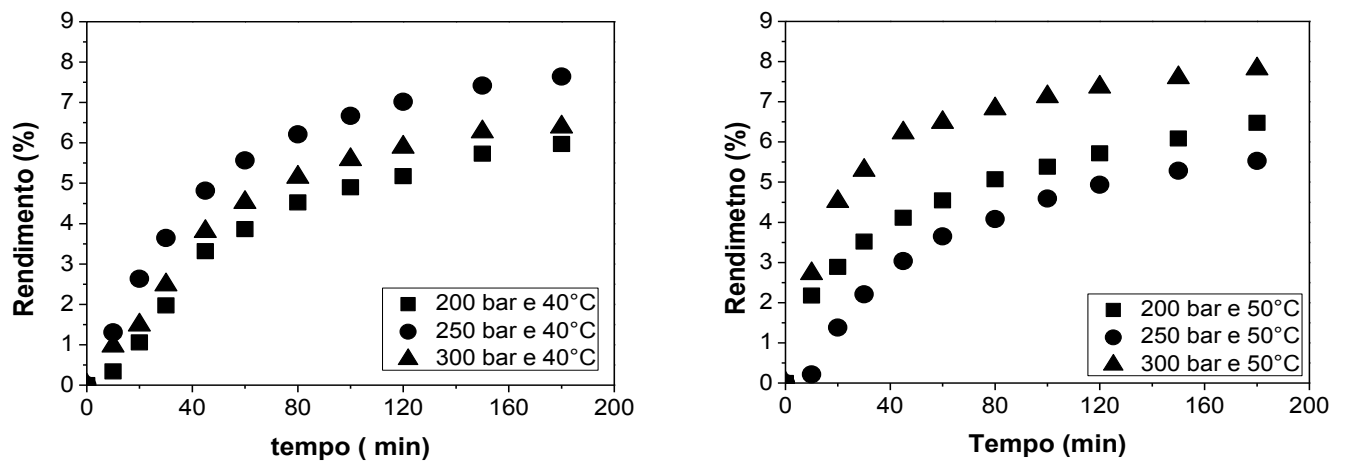


Figura 27. Curvas de extração com a polpa de açaí a 40 e 50°C e pressões de 200, 250 e 300 bar (SOUZA, 2006).

A tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos t_{CER} , M_{CER} , Y_{CER} , para a extração com a polpa de açaí para todas as condições operacionais, determinados através do ponto de encontro de duas retas. A tabela 18 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos, t_{CER} , t_{FER} , M_{CER} , Y_{CER} , para todas as condições operacionais, determinados através dos pontos de encontro de três retas. As figuras 28 e 29 ilustram os resultados da regressão das curvas cinéticas com os aplicativos duas e três retas para a extração com a polpa de açaí a 250 bar e 40°C. A regressão dos dados das curvas de extração com a polpa de açaí com o aplicativo três retas

apresentou os melhores coeficientes de correlação (R^2) para todas as condições operacionais estudadas.

A tabela 18 apresenta os valores estimados do rendimento global X_0 (massa extraível/massa alimentação), determinados utilizando a equação 8 através da regressão com o aplicativo três retas. A tabela 19 apresenta a distribuição percentual do rendimento global (X_0) para a extração com a polpa de açaí calculada pela regressão com o aplicativo três retas, nas etapas CER e FER (X_{0CER} e X_{0FER}).

Tabela 17- Parâmetros cinéticos para a extração com a polpa de açaí com o ajuste de duas retas.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rend. (%)	Duas retas			R^2
				t_{CER} (min)	M_{CER} (gext/min)	$*Y_{CER}$	
40	200	839,81	5,97	53	0,04293	0,0032	0,9962
	250	879,48	7,64	52	0,04998	0,0037	0,9931
	300	909,89	6,39	66	0,03746	0,0028	0,9946
50	200	784,29	6,47	51	0,02771	0,0021	0,9950
	250	834,19	5,53	51	0,03966	0,0029	0,9910
	300	870,43	7,82	36	0,05836	0,0048	0,9895

* Y_{cer} (gext/gCO₂)

Os resultados apresentados na tabela 18 mostram que o maior rendimento (7,82%) de extração com a polpa do açaí foi obtido na maior pressão (300 bar) e maior temperatura (50°C), com o mais curto período FER determinado, dentre todas as condições operacionais estudadas, com a seguinte distribuição percentual do rendimento global (X_0), conforme a tabela 19: 57,12% no período CER e 25,25% no período FER. A 300 bar e a temperatura de 40°C o rendimento de 6,39% foi menor que a 50°C, mesmo com a densidade sendo maior, decorrente dos efeitos da pressão de vapor dos compostos do extrato de açaí, porém observa-se que nesta condição o comportamento da curva de cinética de extração apresentou o maior período CER (52 min) e portanto atingindo o maior percentual de X_0 (65%), demonstrando a influência dominante da convecção na extração.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos para a extração com a polpa de açaí com o ajuste de três retas.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rend. (%)	X ₀ (%)	Três retas				R ²
					t _{CER} (min)	t _{FER} (min)	M _{CER} (gext/min)	*Y _{CER}	
40	200	839,81	5,97	6,0	13	52	0,01667	0,00125	0,9974
	250	879,48	7,64	8,0	37	89	0,06101	0,00457	0,9991
	300	909,89	6,39	7,0	52	108	0,0417	0,00312	0,9986
50	200	784,29	6,47	7,0	12	67	0,11083	0,00831	0,9987
	250	834,19	5,53	6,0	48	112	0,03652	0,00273	0,9948
	300	870,43	7,82	8,0	16	48	0,1339	0,0100	0,9991

* Y_{cer} (gext/gCO₂)

Tabela 19. Distribuição do rendimento global (X₀) nas etapas CER e FER para a extração com a polpa de açaí.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rend. (%)	X ₀ (%)	CER (min)	FER (min)	X _{0CER} (%)	X _{0FER} (%)	X _{0CER} +X _{0FER} (%)
40	200	839,81	5,97	6,0	13	39	17,67	50,33	68,0
	250	879,48	7,64	8,0	37	52	61,12	23,0	84,12
	300	909,89	6,39	7,0	52	56	65,0	19,71	74,12
50	200	784,29	6,47	7,0	12	55	42,57	30,43	73,0
	250	834,19	5,53	6,0	48	64	60,5	21,44	81,94
	300	870,43	7,82	8,0	16	32	57,12	25,25	82,37

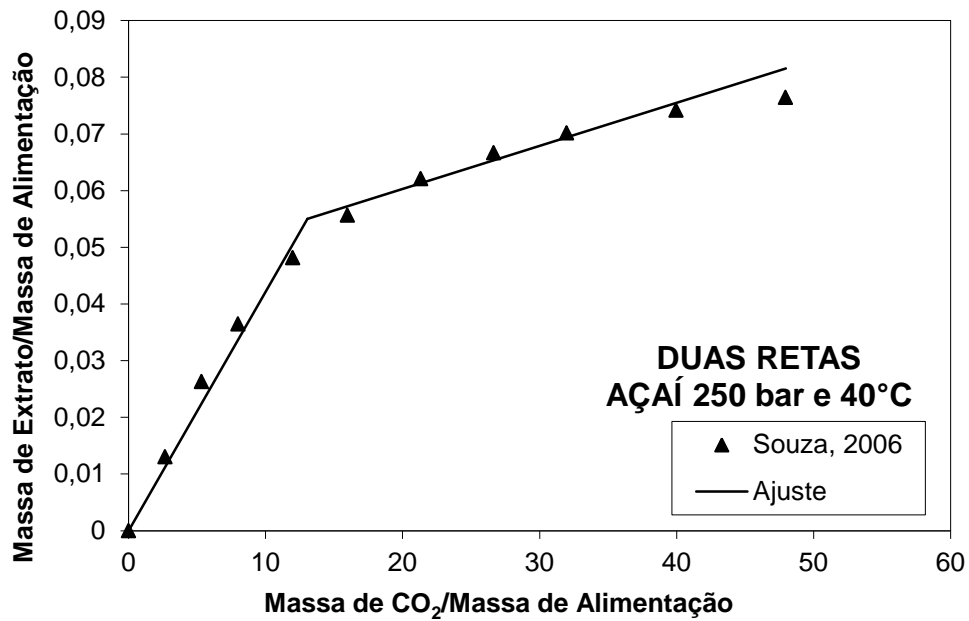


Figura 28. Ajuste com o aplicativo duas retas para a extração com a polpa de açai a 250 bar e 40°C.

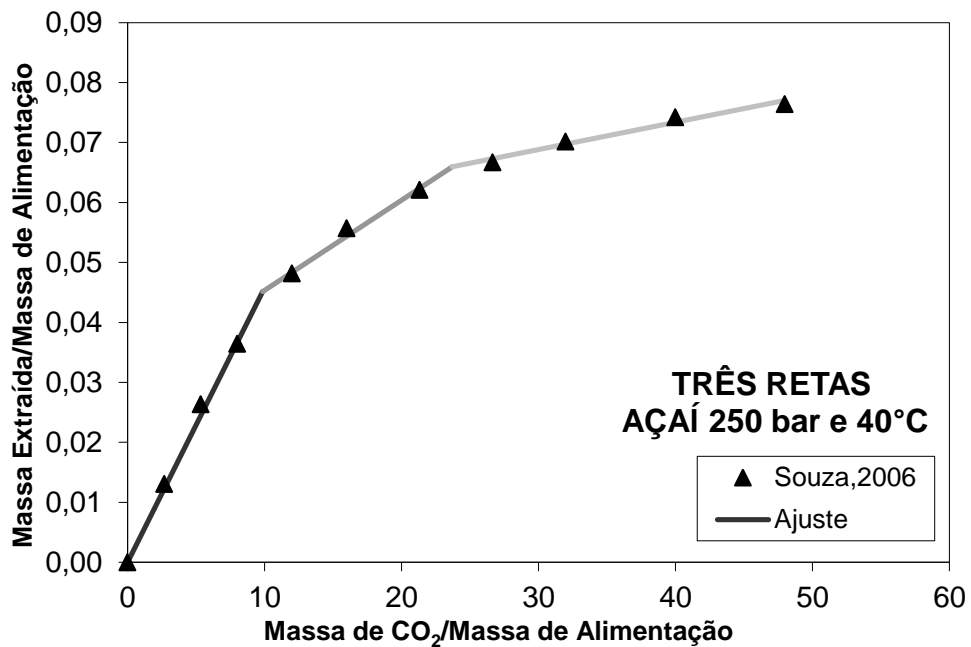


Figura 29. Ajuste com o aplicativo três retas para a extração com a polpa de açai a 250 bar e 40°C.

5.4.3. Rizomas de priprioca

A figura 30 apresenta as curvas de extração com os rizomas de priprioca a 40 e 50°C e pressões de 100, 200 e 300 bar. Na tabela 21 estão apresentados os valores dos rendimentos de extração com os rizomas de priprioca nas diferentes condições operacionais utilizadas (pressão, temperatura e densidade do CO₂), com vazões aumentando com a pressão a 40°C e diminuindo com a pressão a 50°C com o tempo de extração fixado em 180 minutos, conforme apresentado na tabela 4. Os resultados mostram que a 40°C o rendimento aumentou com o aumento da pressão e com o aumento da vazão de CO₂, justificado principalmente pelo aumento da densidade com a pressão, visto que com o aumento da temperatura para 50°C os experimentos cinéticos foram realizados com a diminuição da vazão de operação com o aumento da pressão e mesmo assim o rendimento também aumentou devido o aumento da densidade. O maior rendimento de 4,68% foi obtido a 50°C e 300 bar.

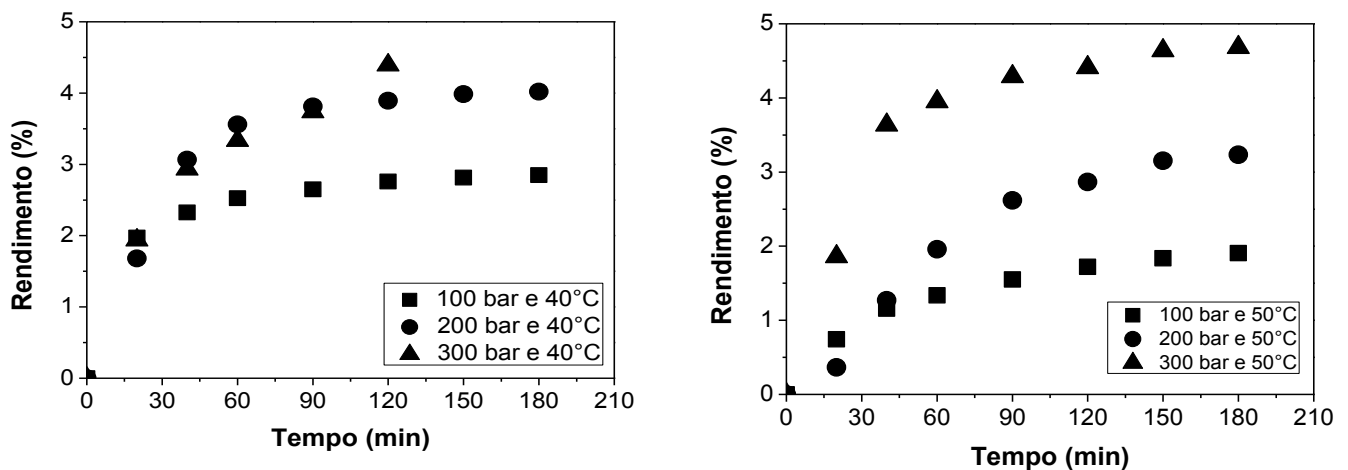


Figura 30. Curvas de extração com os rizomas de priprioca a 40 e 50°C e pressões de 100, 200 e 300 bar (SOUZA, 2005).

A tabela 20 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos t_{CER} , M_{CER} , Y_{CER} , para a extração com os rizomas de priprioca para todas as condições operacionais, determinados através do ponto de encontro de duas retas. A tabela 21 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos, t_{CER} , t_{FER} , M_{CER} , Y_{CER} , para todas as condições operacionais, determinados através dos pontos de encontro de três retas. As figuras

31 e 32 ilustram os resultados da regressão das curvas cinéticas com os aplicativos duas e três retas para a extração com os rizomas de priprioca a 200 bar e 40°C. A regressão dos dados das curvas de extração com os rizomas de priprioca com o aplicativo três retas apresentou os melhores coeficientes de correlação (R^2) para todas as condições operacionais estudadas. A tabela 22 apresenta os valores estimados do rendimento global X_0 (massa extraível/massa alimentação), determinados utilizando a equação 8 através da regressão com o aplicativo três retas.

Tabela 20. Parâmetros cinéticos para a extração com os rizomas de priprioca com o ajuste de duas retas.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rendim. (%)	Duas retas			R^2
				t _{CER} (min)	M _{CER} (gext/min)	*Y _{CER}	
40	100	628,61	2,85	24	0,05905	0,0017	0,9961
	200	839,81	4,02	46	0,06952	0,0025	0,9979
	300	909,89	4,39	40	0,05831	0,0018	0,9984
50	100	384,33	1,90	32	0,01708	0,0010	0,9938
	200	784,29	3,23	88	0,02009	0,0011	0,9947
	300	870,43	4,68	43	0,04567	0,0019	0,9984

* Y_{cer} (gext/gCO₂)

De acordo com os resultados apresentados na tabela 21 verifica-se que o maior rendimento (4,68%) da extração com os rizomas de priprioca foi obtido na maior pressão (300 bar) e maior temperatura (50°C), com o mais curto período FER nesta temperatura, com a seguinte distribuição percentual do rendimento global (X_0), conforme a tabela 22: 82,3%, maior percentual da etapa CER de todas as condições operacionais e somente 7,29% na etapa FER.

Levando em consideração que a vazão de CO₂ foi diferente para a maioria das condições operacionais com exceção a 200 bar, o que representa um fator complicador para a análise do comportamento do rendimento com as condições operacionais, destaca-se que: o período CER aumentou com o aumento da pressão

e com a diminuição da vazão a 40°C, apresentando o maior período FER na maior pressão e a temperatura de 50°C; o período CER aumentou com o aumento da pressão e da vazão com um comportamento inverso para o período FER. Os resultados da tabela 22 mostram que a distribuição percentual do rendimento global (X_0), ocorreu principalmente na etapa CER com baixos percentuais na etapa FER independente dos valores da vazão, caracterizando que o aumento da densidade do CO_2 foi o fator predominante nos rendimentos de extração.

Tabela 21. Parâmetros cinéticos para a extração com os rizomas de pripioca com o ajuste de três retas.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rendim. (%)	X_0 (%)	Três retas				R^2
					t_{CER} (min)	t_{FER} (min)	M_{CER} (gext/min)	$*Y_{CER}$	
40	100	628,61	2,85	2,9	22	72	0,08908	0,00251	0,9997
	200	839,81	4,02	4,1	35	68	0,07602	0,00274	0,9999
	300	909,89	4,39	4,4	42	118	0,05847	0,00184	0,9990
50	100	384,33	1,90	1,92	29	146	0,01741	0,00107	0,9998
	200	784,29	3,23	3,8	22	72	0,08908	0,00498	0,9997
	300	870,43	4,68	4,8	39	79	0,04638	0,00193	0,9996

* Y_{cer} (gext/g CO_2)

Tabela 22. Distribuição do rendimento global (X_0) nas etapas CER e FER para a extração com os rizomas de pripioca.

T (°C)	P (bar)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	Rend. (%)	X_0 (%)	CER (min)	FER (min)	X_{0CER} (%)	X_{0FER} (%)	$X_{0CER}+X_{0FER}$ (%)
40	100	628,61	2,85	2,9	22	50	80,34	11,72	92,06
	200	839,81	4,02	4,1	35	33	74,63	18,54	93,17
	300	909,89	4,39	4,4	42	76	66,82	18,18	85,0
50	100	384,33	1,90	1,92	29	117	59,89	35,93	95,82
	200	784,29	3,23	3,8	22	50	81,05	11,84	92,89
	300	870,43	4,68	4,8	39	40	82,30	7,29	89,59

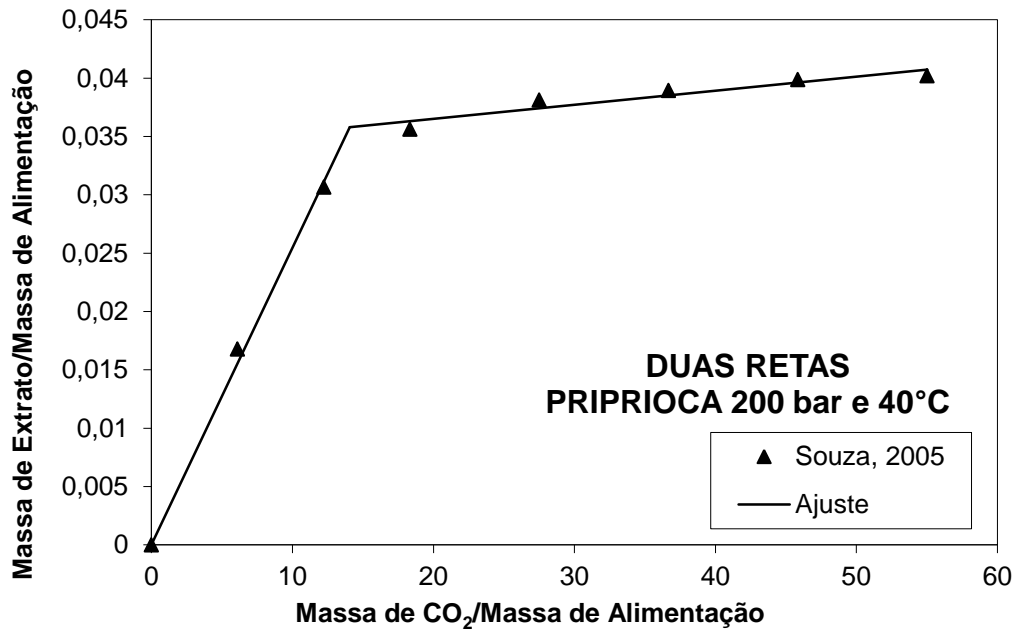


Figura 31. Ajuste com o aplicativo duas retas para a extração com os rizomas de priprioça a 200 bar e 40°C.

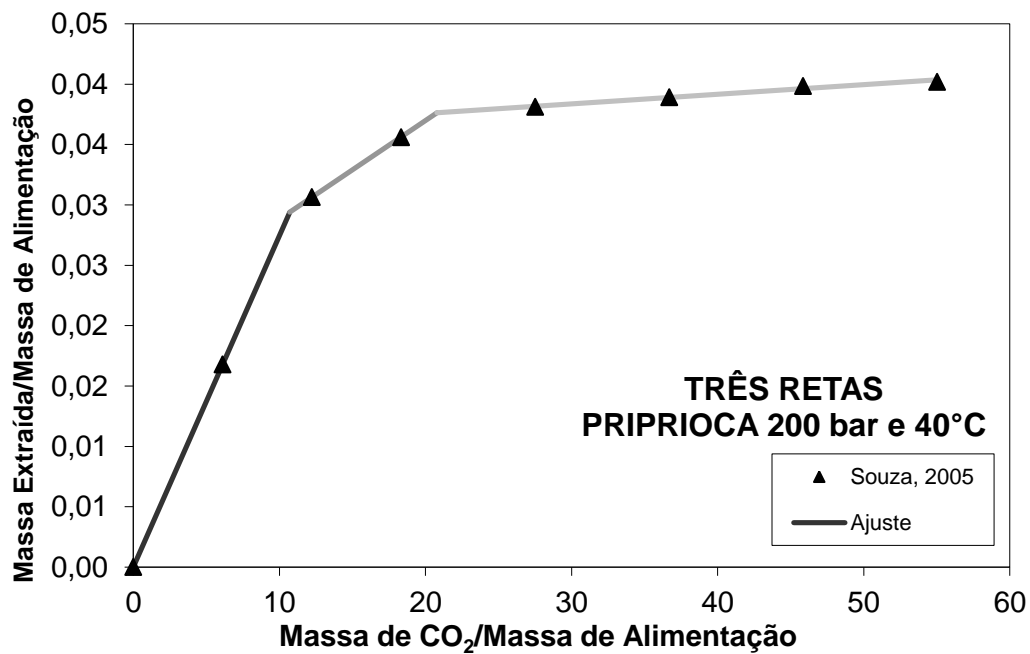


Figura 32. Ajuste com o aplicativo três retas para a extração com os rizomas de priprioça a 200 bar e 40°C.

5.5. MODELAGEM MATEMATICA

Nas tabelas 23 a 25 estão apresentadas as configurações dos leitos e os parâmetros de processo, necessários para o ajuste de parâmetros dos modelos de transferência de massa para a extração supercrítica com as sementes de bacuri determinada experimentalmente neste trabalho, com a polpa do açaí, determinada por Souza (2006) e com os rizomas de priprioca, determinada por Souza (2005). Os modelos de TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003) foram aplicados as cinéticas de extração para descrever o processo de transferência de massa da extração supercrítica das matrizes sólidas.

Tabela 23. Configuração do leito e parâmetros de processo para a extração supercrítica com as sementes de bacuri (este trabalho).

	Parâmetros	
T (°C)	50	70
P (bar)	250/300/400	250/300/400
F₀ (kg)	0,5	0,5
Altura (m)	0,23	0,23
Diâmetro (m)	0,075	0,075
Área superficial (m²)	4,42e-03	4,42e-03
Volume do leito (m³)	1,02e-03	1,02e-03
Q_{CO2} (kg/s)	8,33e-04	8,33e-04
u (m/s)	2,24e-04/2,15e-04/2,03e-04	2,56e-04/2,37e-04/2,20e-04
ρ_{CO2} (kg/cm³)	834,19/870,43/923,31	736,92/787,97/856,70
ρ_{sólido} (kg/m³)	119,3	119,3
ε_b (-)	0,86	0,86
ε_p (-)	0,86	0,86
Rendimento (%)	11,10/27,62/38,53	19,64/40,80/45,07
X₀ (-)	0,113/0,283/0,413	0,203/0,411/0,4508

Tabela 24. Configuração do leito e parâmetros de processo para a extração supercrítica com a polpa do açaí (Souza, 2006).

	Parâmetros	
T (°C)	40	50
P (bar)	200/250/300	200/250/300
F₀ (kg)	0,05	0,05
Altura (m)	0,33	0,33
Diâmetro (m)	0,022/0,2/0,2	0,2
Área superficial (m²)	3,8e-04/3,14e-04/3,14e-04	3,14e-04
Volume do leito (m³)	1,25e-04/1,04e-04/1,04e-04	1,04e-04
Q_{CO2} (kg/s)	2,22e-04	2,22e-04
u (m/s)	6,96e-04/8,04e-04/7,77e-04	9,02e-04/8,48e-04/8,12e-04
ρ_{CO2} (kg/cm³)	839,81/879,48/909,89	784,29/834,19/870,43
ρ_{sólido} (kg/m³)	1432	1432
ε_b (-)	0,86	0,86
ε_p (-)	0,86	0,86
Rendimento (%)	5,97/7,64/6,39	6,47/5,53/7,82
X₀ (-)	0,06/0,08/0,07	0,07/0,06/0,08

Tabela 25. Configuração do leito e parâmetros de processo para a extração supercrítica com os rizomas de priprioca (Souza, 2005).

	Parâmetros	
T (°C)	40	50
P (bar)	100/200/300	100/200/300
F₀ (kg)	0,091	0,050
Altura (m)	0,065	0,065
Diâmetro (m)	0,0446	0,0446
Área superficial (m²)	1,56e-03	1,56e-03
Volume do leito (m³)	1,02e-04	1,02e-04
Q_{CO2} (kg/s)	5,91e-04/4,61e-04/5,29e-04	2,71e-04/2,98e-04/3,99e-04
u (m/s)	6,01e-04/3,47e-04/3,69e-04	4,11e-04/2,40e-04/2,90e-04
ρ_{CO2} (kg/cm³)	628,61/850,32/917,62	421,31/795,80/878,43
ρ_{sólido} (kg/m³)	1432	1432
ε_b (-)	0,66	0,66
ε_p (-)	0,66	0,66
Rendimento (%)	2,85/4,02/4,39	1,90/3,23/4,68
X₀ (-)	0,029/0,041/0,044	0,0192/0,038/0,048

5.5.1. Sementes de Bacuri

Na tabela 26 estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos de transferência de massa ajustados as curvas de cinética de extração supercrítica com as sementes de bacuri. As figuras 33 a 38 apresentam a comparação entre as curvas calculadas pelos modelos de transferência de massa e as curvas de cinética de extração experimentais e, na tabela 27 estão apresentados os valores dos parâmetros estatísticos determinados.

Tabela 26. Parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos para a extração com as sementes de bacuri.

MODELO	PARÂMETRO	SEMENTES DE BACURI (Este trabalho)					
		250 bar 50°C	400 bar 50°C	250 bar 70°C	400 bar 70°C	300 bar 50°C	300 bar 70°C
Goto et al (1993)	Φ	0,6279	0,4887	0,7440	1,3499	0,6915	0,4661
	K	0,0274	0,0102	0,0271	0,0268	0,0271	0,0256
Martínez et al (2003)	t_{mi} (s ⁻¹)	523,472	780,219	367,383	-4,686	585,631	381,230
	b_i (s)	0,02190	0,01540	0,02845	0,04755	0,02286	0,03427
Tan & Liou (1989)	K_d	0,00510	0,00578	0,00596	0,00518	0,00492	0,00542

Na aplicação do modelo de MARTÍNEZ et al. (2003) aos dados experimentais das cinéticas de extração com as semente de bacuri foi observado que o ajuste a 400 bar e 70°C obteve um valor negativo para o parâmetro t_{mi} , prejudicando o seu significado físico, que corresponde ao instante em que a taxa de extração é máxima. Para MARTÍNEZ (2002), neste caso, a taxa de extração é decrescente e, portanto o seu valor máximo é atingido no instante inicial, ou seja, no tempo igual a zero.

De acordo com os parâmetros estatísticos (tabela 27) verifica-se que os modelos de GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003), com dois parâmetros ajustáveis, apresentaram uma boa descrição das cinéticas de extração com as sementes de bacuri, para todas as condições operacionais estudadas. Quanto ao modelo de TAN e LIOU (1989), com um só parâmetro ajustável (K_d), verifica-se através do parâmetro estatístico faixa de erro que o modelo apresentou os maiores desvios dos dados experimentais de cinética de extração.

Na análise das curvas de cinética de extração ajustadas pelos modelos (figuras 33 a 38) relacionadas ao comportamento das cinéticas, descritas pela duração dos períodos CER e FER destaca-se: GOTO et al. (1993) descreveu melhor as etapas CER e FER para todas as curvas de cinética de extração com as sementes de bacuri, porém o modelo teve dificuldades para descrever a ultima etapa (difusiva); a 300 bar e 70°C foi a única condição operacional que o modelo de GOTO et al. (1993) descreveu todas as etapas da curva de extração, inclusive a etapa difusiva, provavelmente devido a curva de extração ter apresentado o mais longo período

FER (55 min), de todas as condições operacionais estudadas, coerente com a fundamentação teórica do modelo. O modelo de MARTÍNEZ et al. (2003), apresentou uma boa descrição do último ponto da curva de extração (etapa difusiva), para todas as condições operacionais estudadas, provavelmente devido a forte influência exercida pelo parâmetro, rendimento global, X_0 , na equação do modelo, porém teve dificuldades para descrever as etapas CER e FER.

Tabela 27. Parâmetros estatísticos da modelagem de transferência de massa das curvas de extração com as sementes de bacuri.

Experimentos (Este trabalho)	Parâmetro estatístico	Tan & Liou (1989)	Goto et al (1993)	Martínez et al (2003)
B01 (250 bar e 50°C)	Erro médio	0,226302525	0,03328823	0,02573647
	Desvio Padrão	0,05345787	0,001335849	0,000467634
	Faixa de erro	0,44796693	0,061537	0,039265
B02 (400 bar e 50°C)	Erro médio	0,214890625	0,05914578	0,03941198
	Desvio Padrão	0,05729402	0,004012861	0,001572577
	Faixa de erro	0,38683208	0,120238	0,083108
B03 (250 bar e 70°C)	Erro médio	0,212537759	0,02443743	0,03045628
	Desvio Padrão	0,05649785	0,000895122	0,000336783
	Faixa de erro	0,49343244	0,055595	0,030038
B04 (400 bar e 70°C)	Erro médio	0,196083	0,027486	0,049532
	Desvio Padrão	0,066676	0,000975	0,002647
	Faixa de erro	0,50676785	0,059513	0,085963
B05 (300 bar e 50°C)	Erro médio	0,228683	0,031378	0,02528
	Desvio Padrão	0,051858	0,001403	0,000491
	Faixa de erro	0,45611875	0,063794	0,029761
B06 (300 bar e 70°C)	Erro médio	0,264157	0,021474	0,027209
	Desvio Padrão	0,072535	0,001587	0,002797
	Faixa de erro	0,50730321	0,069797	0,100235

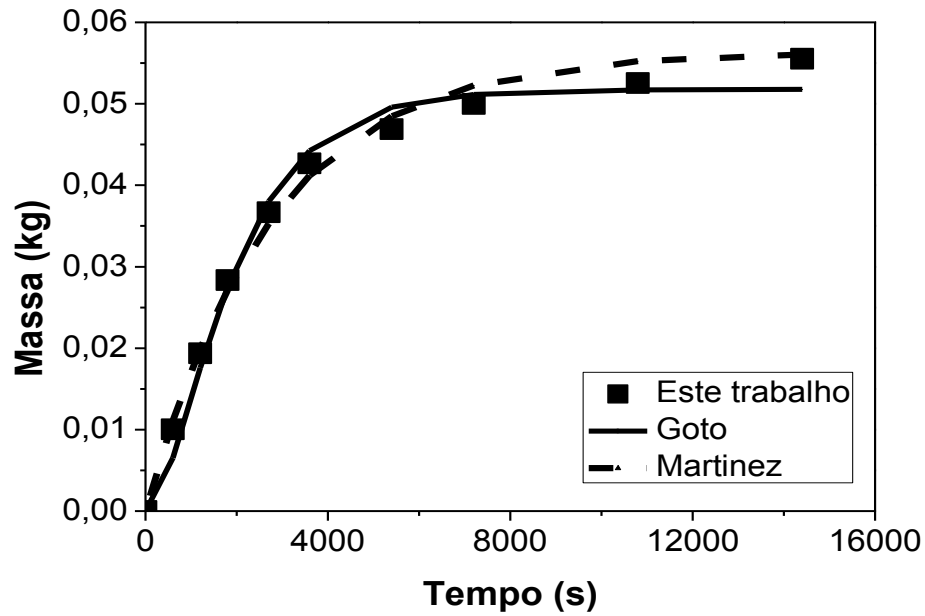


Figura 33. Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 250 bar e 50°C (B01).

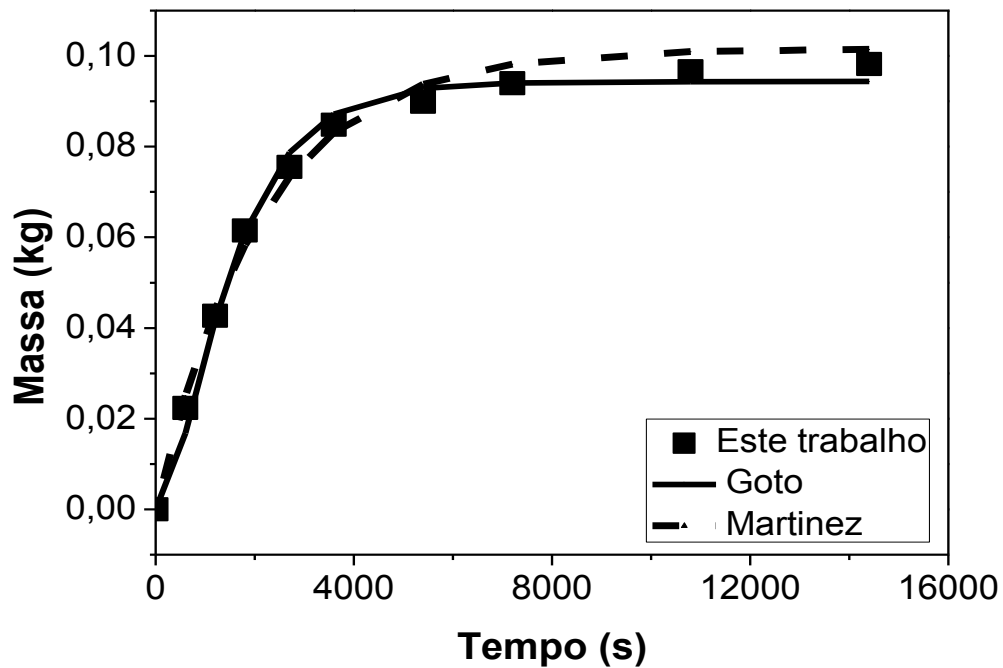


Figura 34. Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 250 bar e 70°C (B03).

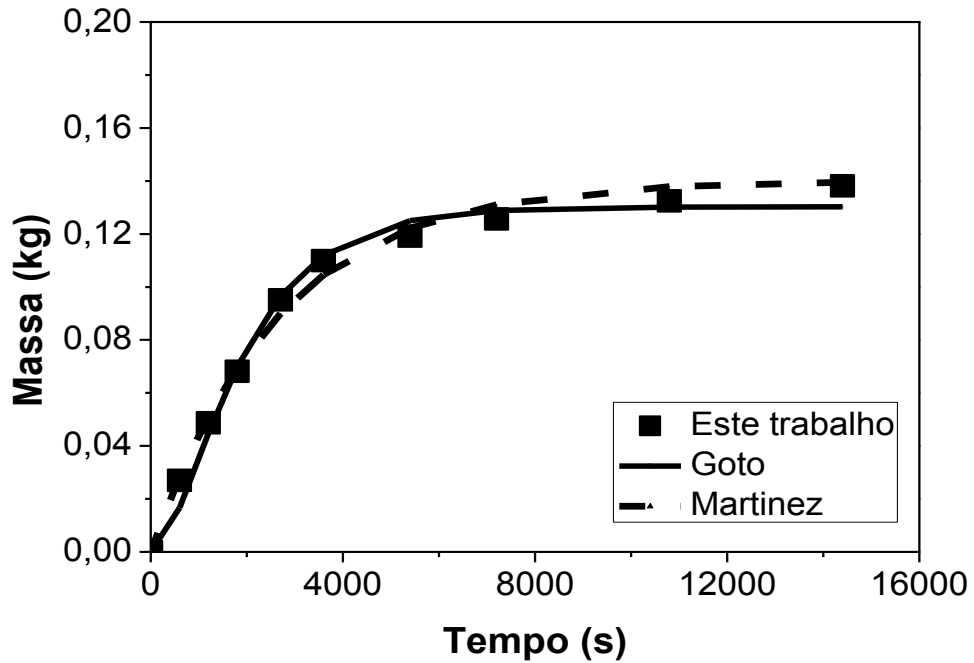


Figura 35. Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 300 bar e 50°C (B05).

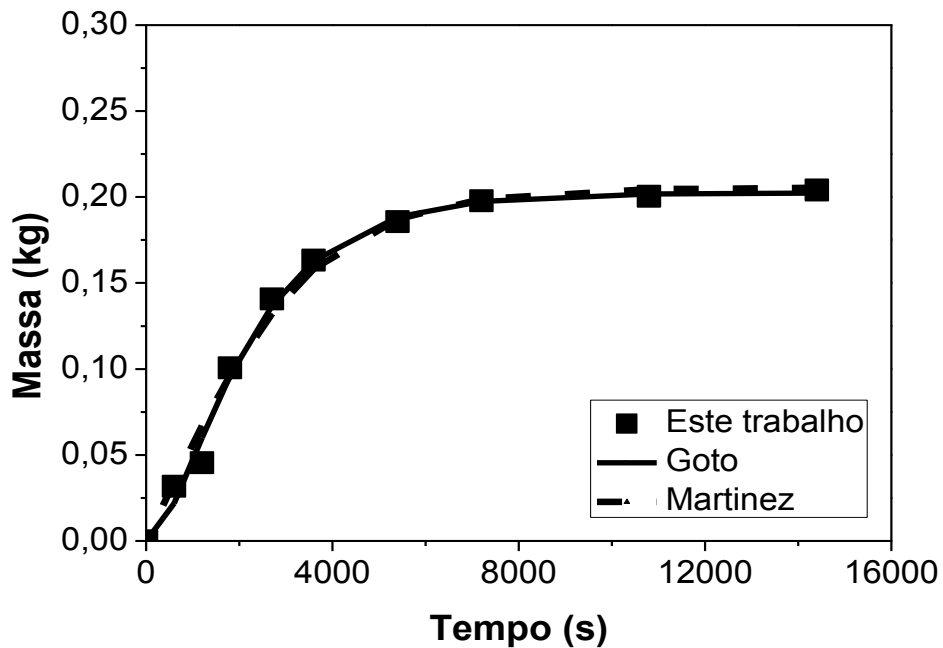


Figura 36. Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 300 bar e 70°C (B06).

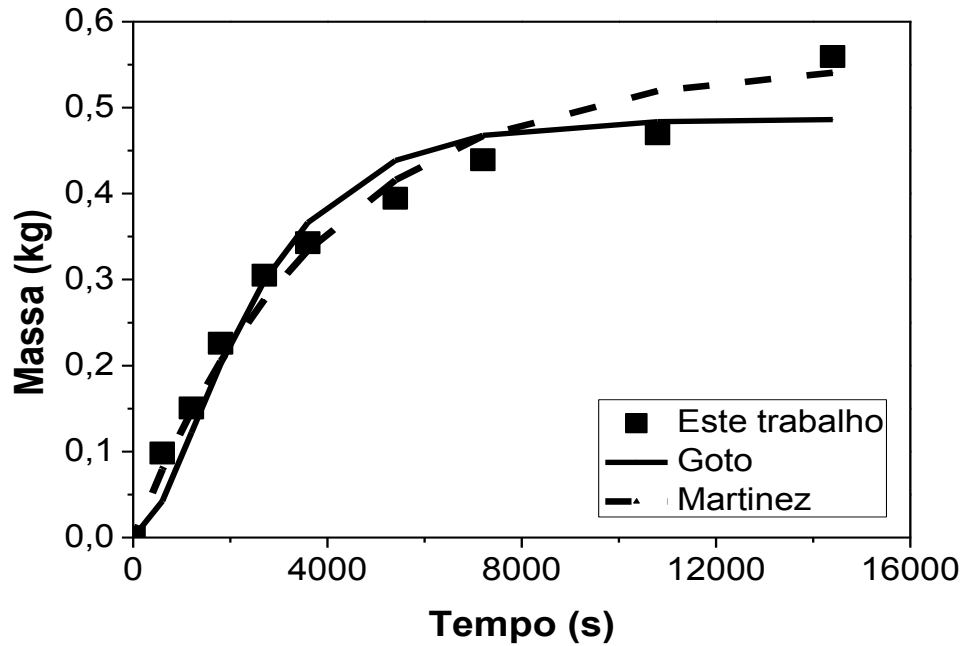


Figura 37. Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 400 bar e 50°C (B02).

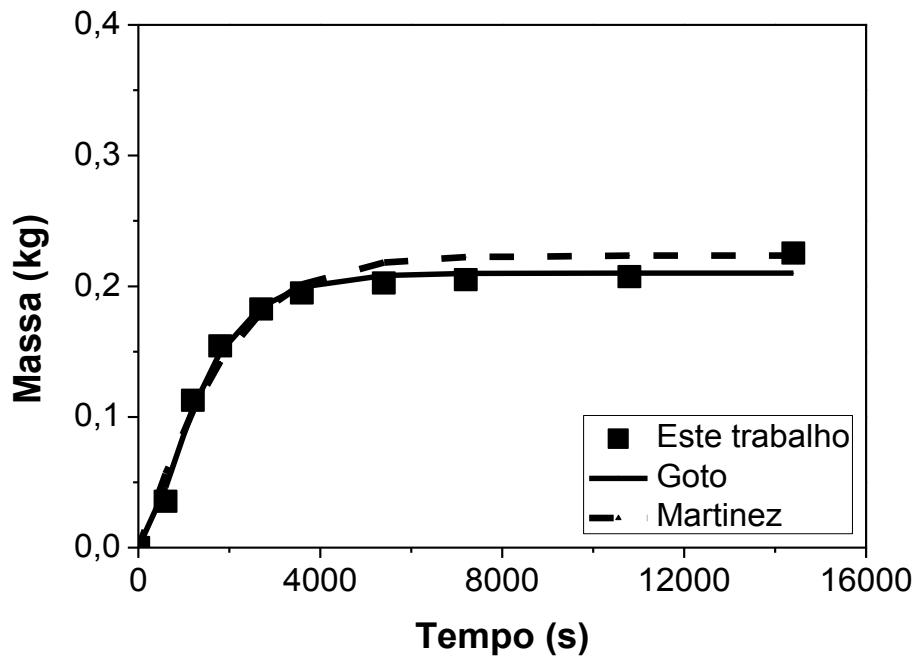


Figura 38. Ajustes dos modelos para a curva de extração com as sementes de bacuri a pressão de 400 bar e 70°C (B04).

5.4.2. Modelagem dos extratos da polpa do açaí

Na tabela 28 estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos de transferência de massa ajustados as curvas de cinética de extração supercrítica com a polpa de açaí. As figuras 39 a 43 apresentam a comparação entre as curvas calculadas pelos modelos de transferência de massa e as curvas de cinética de extração experimentais e, na tabela 29 estão apresentados os valores dos parâmetros estatísticos determinados.

Tabela 28. Parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos para a extração com a polpa de açaí.

MODELO	PARM.	POLPA DE AÇAÍ (Souza, 2006)					
		200 bar 40°C	250 bar 40°C	300 bar 40°C	200 bar 50°C	250 bar 50°C	300 bar 50°C
Goto et al (1993)	Φ	$-5,686 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-4}$	-0,0170	$4,25 \times 10^5$	$-1,80 \times 10^{-4}$	-0,0197
	K	$-3,0 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-6}$	$-1,15 \times 10^{-6}$	$6,26 \times 10^{-3}$	$-1,72 \times 10^{-6}$	$-5,87 \times 10^{-7}$
Martínez et al (2003)	$t_{mi} (s^{-1})$	$2,0 \times 10^{-5}$	-	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	-295497,30	$1,8 \times 10^{-4}$
	$b_i (s)$	$1,2 \times 10^{-4}$	$246464,78 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	9×10^{-5}	6×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-4}$
Tan & Liou (1989)	K_d	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$

Os valores dos parâmetros estatísticos da tabela 29 mostram que os modelos de GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003), com dois parâmetros ajustáveis, apresentaram uma excelente descrição das cinéticas de extração com a polpa de açaí, para todas as condições operacionais estudadas. O modelo de TAN e LIOU (1989) apresentou os maiores desvios dos dados experimentais de cinética de extração, demonstrado pelos valores para a faixa de erro, caracterizando a dificuldade da descrição das curvas com um único parâmetro ajustável.

Tabela 29. Parâmetros estatísticos da modelagem de transferência de massa das curvas de extração com a polpa de açaí.

Extrações (Souza, 2006)	Parâmetro estatístico	Tan & Liou (1989)	Goto <i>et al</i> (1993)	Martínez <i>et al</i> (2003)
200 bar 40°C	Erro médio	0,150093	0,020086	0,02654
	Desvio Padrão	0,0293786	0,000681	0,001376
	Faixa de erro	0,326565416	0,043918	0,056279
250 bar 40°C	Erro médio	0,185778	0,015425	0,022977
	Desvio Padrão	0,0504865	0,00039	0,000516
	Faixa de erro	0,336753927	0,028312	0,034031
300 bar 40°C	Erro médio	0,186593	0,014181	0,014389
	Desvio Padrão	0,0413465	0,000515	0,00039
	Faixa de erro	0,333359574	0,040772	0,036229
200 bar 50°C	Erro médio	0,123176	0,046806	0,042642
	Desvio Padrão	0,02201279	0,005878	0,004251
	Faixa de erro	0,25617284	0,159924	0,13096
250 bar 50°C	Erro médio	0,20697	0,014866	0,021877
	Desvio Padrão	0,06636466	0,000933	0,001798
	Faixa de erro	0,36699275	0,05982	0,086788
300 bar 50°C	Erro médio	0,109742	0,034876	0,036038
	Desvio Padrão	0,02769773	0,00135	0,001522
	Faixa de erro	0,30946292	0,071611	0,071611

Na análise das curvas de cinética de extração ajustadas pelos modelos (figuras 39 a 43) quando relacionadas ao comportamento das cinéticas, descritas pela duração dos períodos CER e FER destaca-se: que os modelos de GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003) descreveram com precisão todas as etapas da curvas de cinética de extração, ou seja, os períodos CER, FER e difusivo. As curvas de extração apresentaram longos períodos FER o que proporcionou a precisão do modelo de GOTO et al. (1993) na descrição de todas as etapas inclusive da etapa

difusiva, para a maioria das condições operacionais. O modelo de MARTÍNEZ et al. (2003) descreveu as etapas CER e FER das curvas de extração com a polpa do açaí e apresentou precisão na descrição do final das curvas, demonstrando a forte influencia do parâmetro X_0 na equação do modelo. As exceções foram a cinética a 200 bar e 50°C que ambos os modelos tiveram dificuldades em descrever as etapas CER e FER, provavelmente devido ao mais curto período de duração da etapa CER (12 minutos) e, a cinética a 300 bar e 50°C que o modelo de GOTO et al. (1993) não descreveu a etapa difusiva, provavelmente devido ao mais curto período FER (32 min), dentre todas as condições operacionais estudadas.

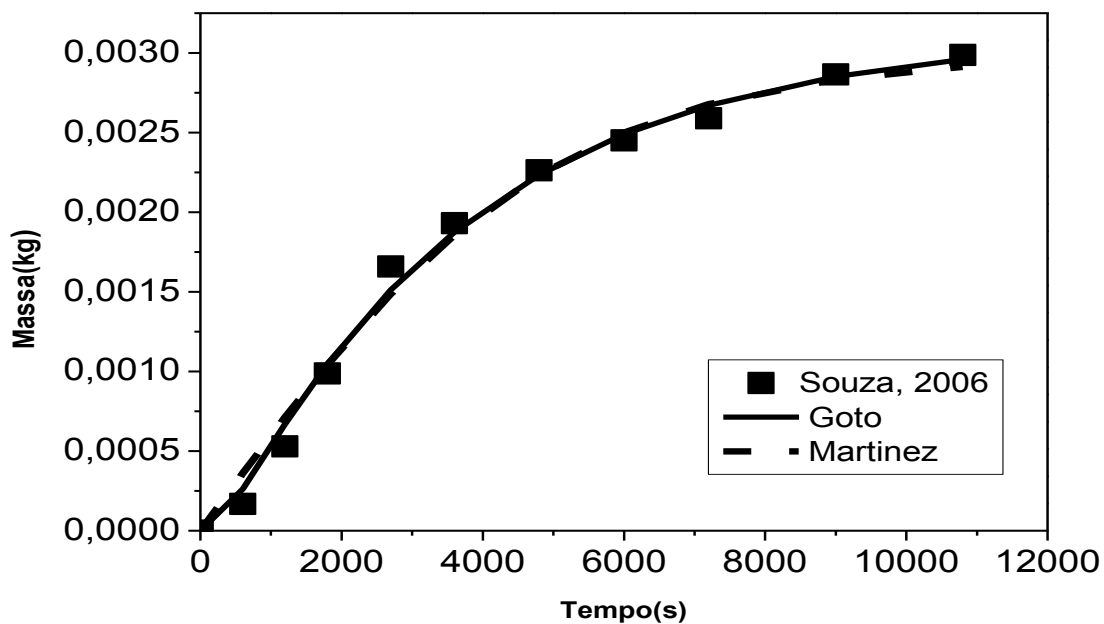


Figura 39. Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 200 bar e 40°C.

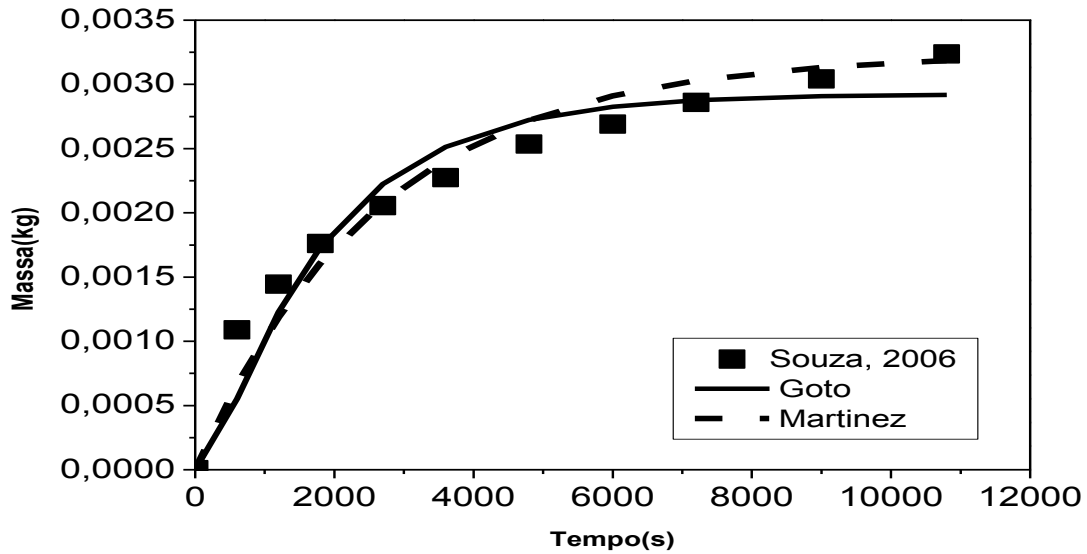


Figura 40. Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 200 bar e 50°C.

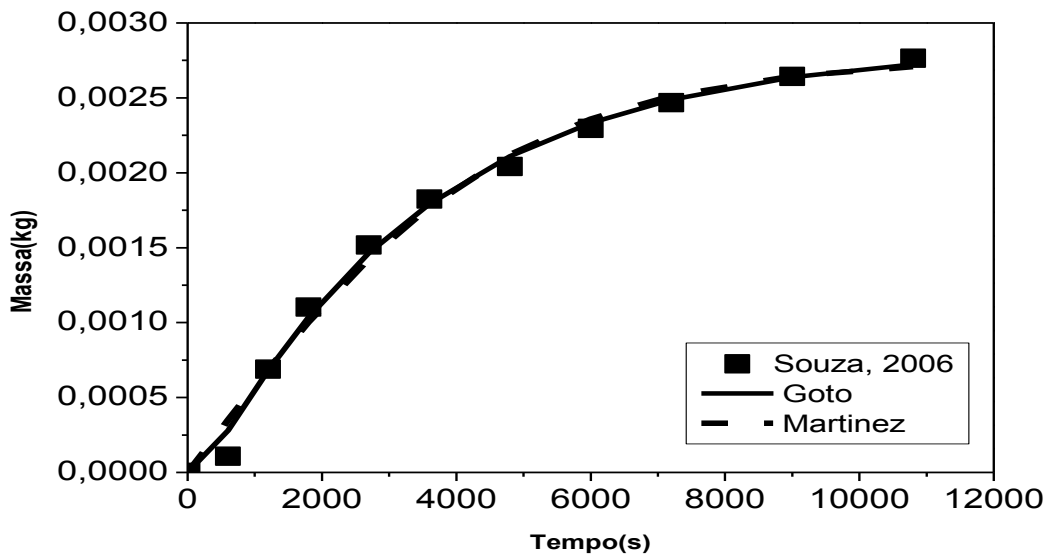


Figura 41. Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açaí a pressão de 250 bar e 50°C.

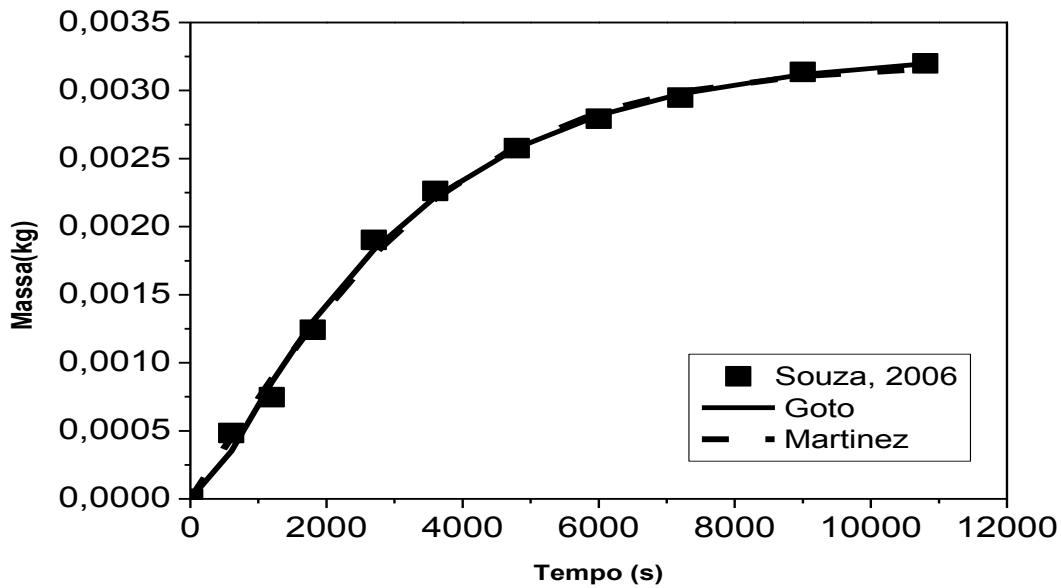


Figura 42. Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açai a pressão de 300 bar e 40°C.

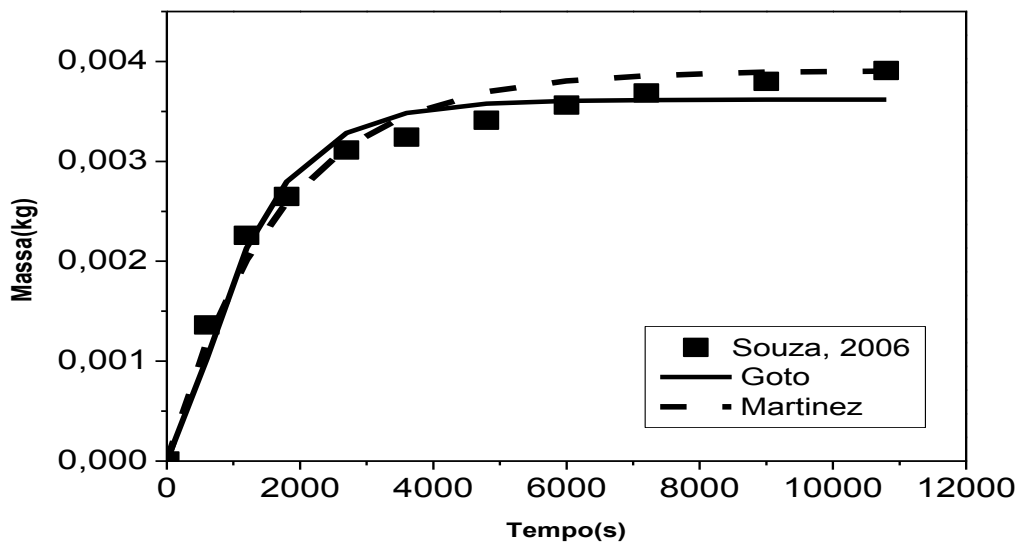


Figura 43. Ajustes dos modelos para a curva de extração com a polpa de Açai a pressão de 300 bar e 50°C.

5.4.3. Rizomas de priprioca

Na tabela 30 estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos de transferência de massa ajustados as curvas de cinética de extração supercrítica com os rizomas de priprioca. As figuras 44 a 49 apresentam a comparação entre as curvas calculadas pelos modelos de transferência de massa e as curvas de cinética de extração experimentais e, na tabela 31 estão apresentados os valores dos parâmetros estatísticos determinados.

Tabela 30. Parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos para a extração com os rizomas de priprioca.

MODELO	PARÂMETRO	RIZOMAS DE PRIPRIOCA (Souza, 2005)					
		100 bar 40°C	200 bar 40°C	100 bar 50°C	200 bar 50°C	300 bar 40°C	300 bar 50°C
Goto et al (1993)	Φ	0,0540	0,0532	0,0120	0,0225	0,0260	0,0718
	K	0,2914	0,2748	0,3999	0,2964	0,2598	0,5763
Martínez et al (2003)	$t_{mi} (s^{-1})$	0,100	0,099	0,100	0,100	0,099	0,097
	$b_i (s)$	0,06743	0,04570	0,0257	0,02062	0,02684	0,04297
Tan & Liou (1989)	K_d	0,01239	0,00655	0,00025	0,00041	0,00539	0,00045

Os valores dos parâmetros estatísticos da tabela 31 mostram que os modelos de GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003), com dois parâmetros ajustáveis, apresentaram uma boa descrição das cinéticas de extração com os rizomas de priprioca, para a maioria das condições operacionais estudadas, determinadas com vazões de CO₂ aumentando com a pressão a 40°C e diminuindo com a pressão a 50°C. O modelo de TAN e LIOU (1989) apresentou os maiores desvios dos dados experimentais de cinética de extração, demonstrado pelos valores para a faixa de erro, caracterizando a dificuldade da descrição das curvas com um único parâmetro ajustável.

Tabela 31. Parâmetros estatísticos da modelagem de transferência de massa das curvas de extração com os rizomas de pirioca.

Extrações (Souza, 2005)	Parâmetro estatístico	Tan & Liou (1989)	Goto <i>et al</i> (1993)	Martínez <i>et al</i> (2003)
100 bar 40°C	Erro médio	0,0741279	0,0305233	0,0571705
	Desvio Padrão	0,0088757	0,000459	0,002123
	Faixa de erro	0,19379845	0,034884	0,073643
200 bar 40°C	Erro médio	0,1318681	0,0161401	0,0192308
	Desvio Padrão	0,0396575	0,000811	0,000391
	Faixa de erro	0,4010989	0,046703	0,032967
100 bar 50°C	Erro médio	0,0496701	0,0891508	0,0576713
	Desvio Padrão	0,0021478	0,011625	0,003301
	Faixa de erro	7,30E-02	1,99E-01	1,08E-01
200 bar 50°C	Erro médio	0,130777	0,020572	0,027368
	Desvio Padrão	0,016058	0,00242	0,002131
	Faixa de erro	0,229698786	0,087885	0,090934
300 bar 40°C	Erro médio	0,126159	0,031813	0,041599
	Desvio Padrão	0,0282427	0,000634	0,000235
	Faixa de erro	0,286965711	0,046305	0,053384
300 bar 50°C	Erro médio	0,037255	0,023728	0,035503
	Desvio Padrão	0,001472	0,001288	0,001278
	Faixa de erro	0,08011344	0,062827	0,052225

Na análise das curvas de cinética de extração ajustadas pelos modelos (figuras 44 a 49) quando relacionadas ao comportamento das cinéticas, descritos pela duração dos períodos CER e FER destaca-se: a 200 bar os modelos de GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003) apresentaram uma boa descrição das etapas das curvas de cinética de extração (determinadas com a mesma vazão de CO₂), ou seja, os períodos CER, FER e difusivo; a curva de extração a 100 bar e 40°C, com vazão de CO₂ de 35,40 g/min, o modelo de GOTO et al. (1993) descreveu melhor as

etapas CER e FER e a 100 bar e 50°C, com vazão de CO₂ de 16,26 g/min, ambos os modelos apresentaram dificuldades em descrever as etapas CER e FER. A 300 bar com vazões de 23,91 g/min a 40°C e 31,72 g/min a 50°C, ambos os modelos apresentaram uma boa descrição das etapas CER, FER e difusivo.

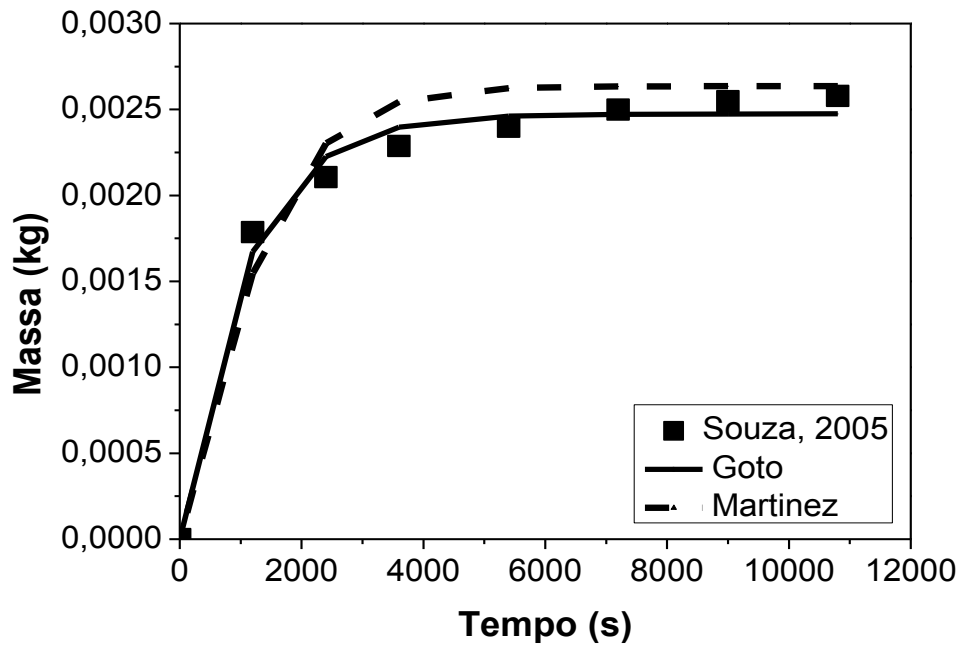


Figura 44. Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de pirioca a pressão de 100 bar e 40°C (P01).

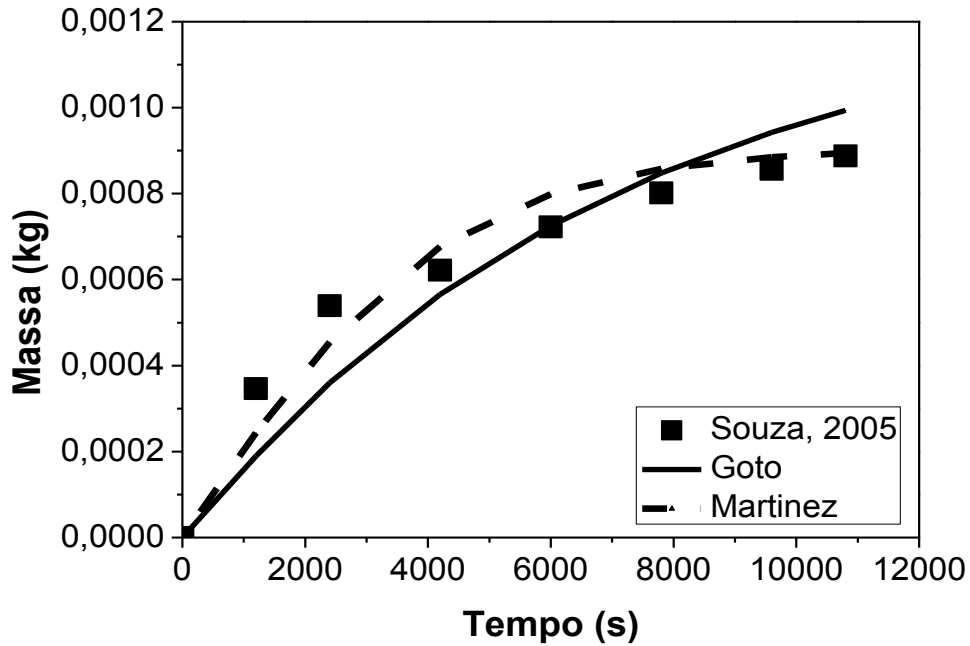


Figura 45. Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de pripioca a pressão de 100 bar e 50°C (P03).

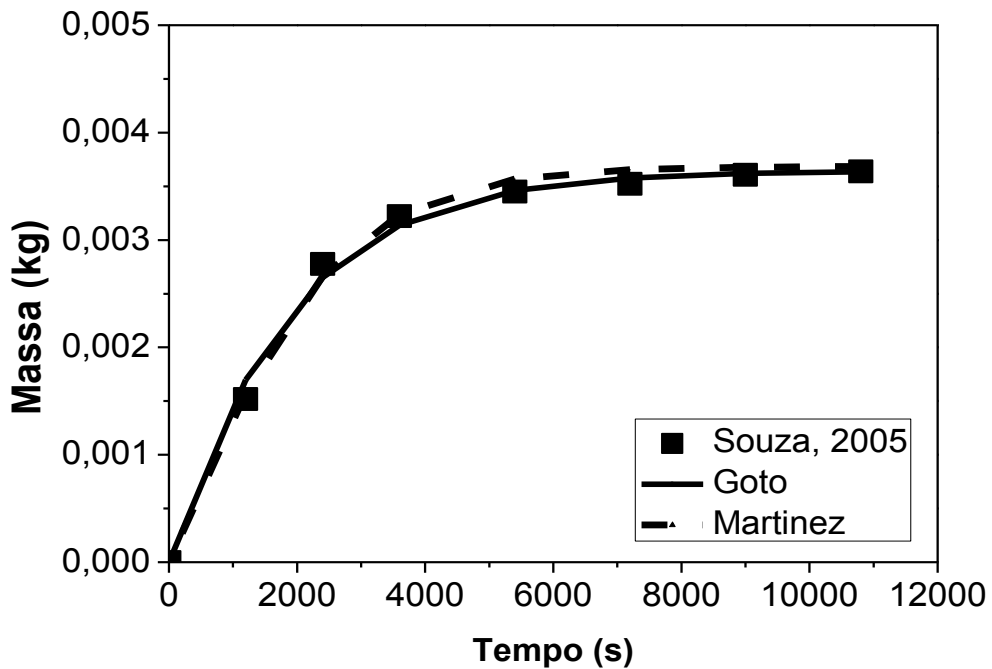


Figura 46. Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de pripioca a pressão de 200 bar e 40°C (P02).

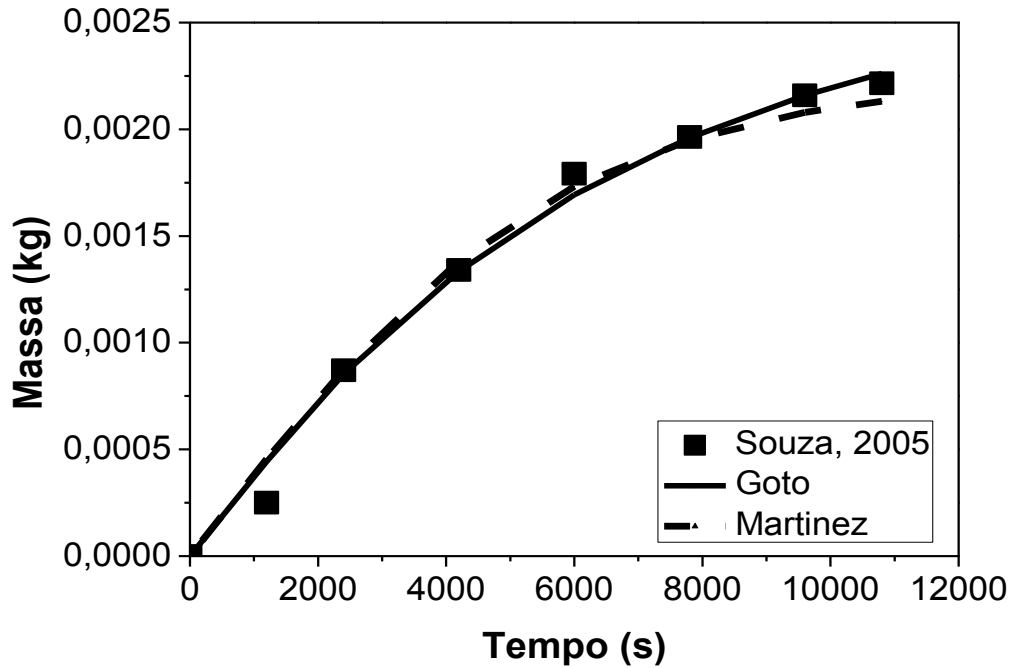


Figura 47. Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de pripioca a pressão de 200 bar e 50°C (P04).

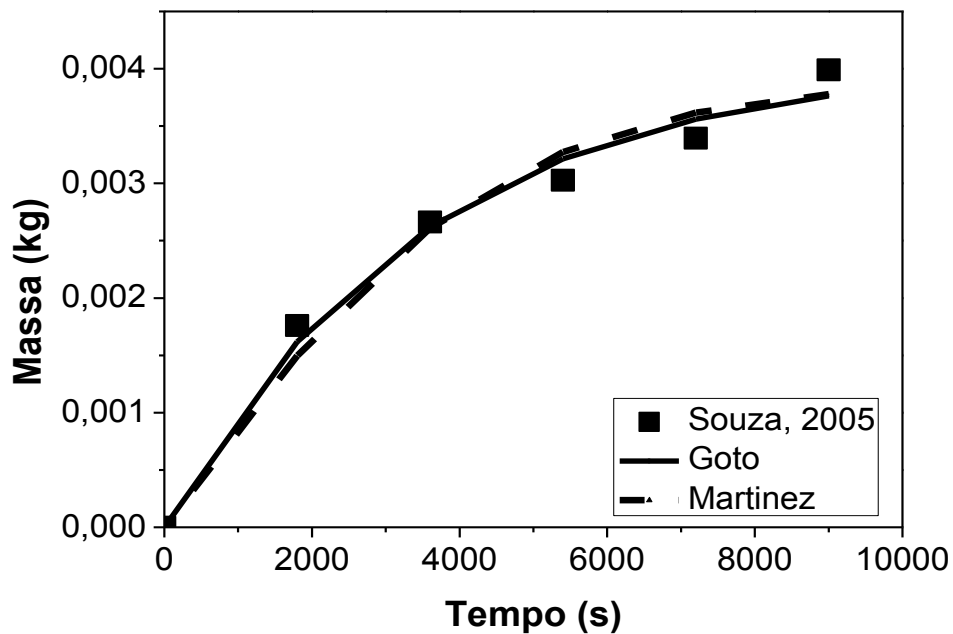


Figura 48. Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de pripioca a pressão de 300 bar e 40°C (P05).

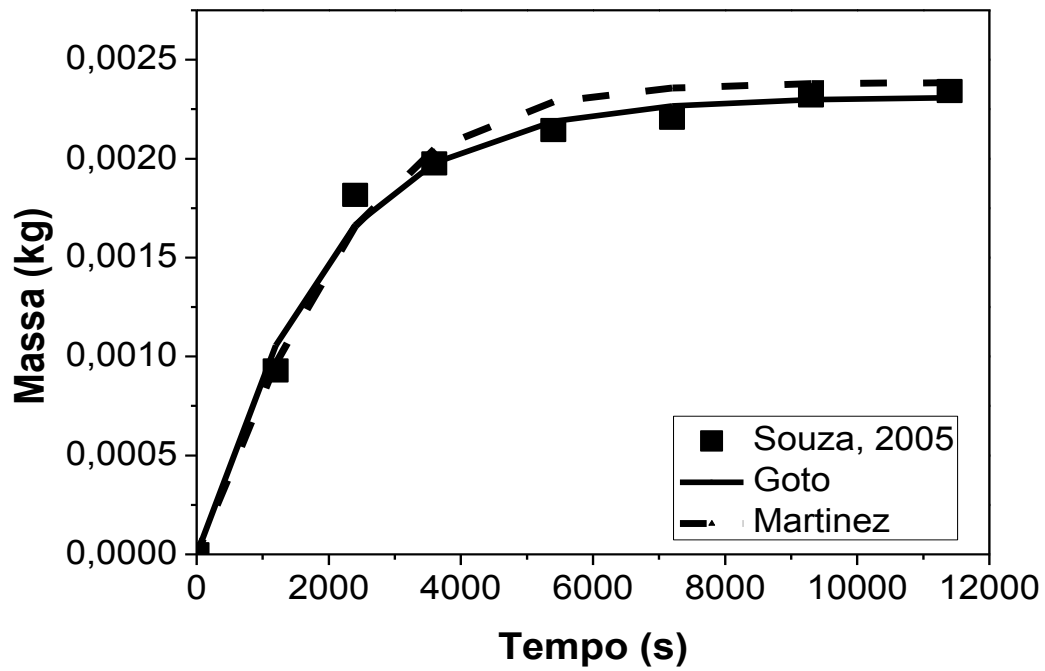


Figura 49. Ajustes dos modelos para a curva de extração com os rizomas de priprioica a pressão de 300 bar e 50°C (P06).

6. CONCLUSÕES

O sucesso da tecnologia supercrítica para as mais diversas aplicações depende do conhecimento desta tecnologia sob o enfoque de diferentes áreas de estudo. Isto inclui os aspectos fundamentais sobre os mecanismos de transferência de massa e a termodinâmica do equilíbrio de fases. Dados experimentais de cinética de extração (massa extraída acumulada versus tempo) são fundamentais para os estudos de ampliação de escala da tecnologia supercrítica aplicada à obtenção de extratos de matrizes sólidas.

Neste trabalho foram realizados experimentos de extração convencional por prensagem e com hexano, e com dióxido de carbono supercrítico com sementes de bacuri (*Platonia insignis*), a 50 e 70°C e pressões de 250, 300 e 400 bar. Foi realizada uma análise das curvas de cinética de extração e a modelagem do processo de transferência de massa da extração com dióxido de carbono supercrítico dos extratos obtidos neste trabalho a partir das sementes de bacuri (*Platonia insignis*) e, dos rizomas de pripioca (*Cyperus articulatus*) e da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*), as quais ainda não foram interpretadas na literatura, possibilitando a análise do processo de transferência de massa de três diferentes estruturas físicas vegetais.

Os extratos lipídicos de bacuri obtidos por diferentes processos de extração apresentaram diferenças em suas características, principalmente relacionadas a cor, escura quando extraído por prensagem e clara quando extraído com CO₂ supercrítico. Outro ponto importante da extração supercrítica em relação aos processos de extração convencional com as sementes de bacuri está relacionado a determinação do ponto de fusão que apresentou o menor valor (45°C) para a extração supercrítica, sugerindo que os compostos que conferem a coloração escura do extrato de bacuri obtido por processo convencional contribuem para a elevação do ponto de fusão.

Os extratos lipídicos de bacuri obtidos por extração supercrítica apresentaram composições e características de acordo com a literatura consultada, como por exemplo, apresentou como constituinte percentualmente mais representativo o ácido

palmitico, com percentual de 60,22%, reforçando a possibilidade da alta concentração do triglicerídio tripalmitina, composto de grande interesse da indústria de cosméticos.

A 400 bar e 70°C foi obtido o maior rendimento de extração com CO₂ com as sementes de bacuri (45,07%) e o comportamento da curva de cinética de extração apresentou os menores períodos CER (30 min) e FER (20 min) com o maior percentual do rendimento global ($X_{0\text{CER}} = 80,99\%$), obtido na etapa CER, de todos os experimentos realizados em um tempo total de extração de 240 minutos, caracterizando que nesta condição operacional a transferência de massa por convecção foi dominante.

O maior rendimento (7,82%) de extração com a polpa do açaí foi obtido na maior pressão (300 bar) e maior temperatura (50°C), com o mais curto período FER determinado, dentre todas as condições operacionais estudadas, com a seguinte distribuição percentual do rendimento global (X_0): 57,12% no período CER e 25,25% no período FER, demonstrando a influência dominante da convecção na extração.

O maior rendimento (4,68%) da extração com os rizomas de pirioca foi obtido na maior pressão (300 bar) e maior temperatura (50°C), com o mais curto período FER nesta temperatura, com a seguinte distribuição percentual do rendimento global (X_0): 82,3%, maior percentual da etapa CER de todas as condições operacionais e somente 7,29% na etapa FER. Foi verificado que o período CER aumentou com o aumento da pressão e com a diminuição da vazão a 40°C, apresentando o maior período FER na maior pressão e a temperatura de 50°C; o período CER aumentou com o aumento da pressão e da vazão com um comportamento inverso para o período FER.

Os modelos de TAN e LIOU (1989), GOTO et al. (1993) e MARTÍNEZ et al. (2003) foram aplicados as curvas de cinética de extração para descrever o processo de transferência de massa da extração supercrítica das matrizes sólidas. A partir dos parâmetros estatísticos calculados foi observada a dificuldade do modelo de TAN e LIOU (1989) em descrever as curvas de cinética de extração (maiores valores para a faixa de erro), que foi atribuída a dificuldade de descrição das curvas com um único parâmetro ajustável.

Foi observado que um fator determinante dos modelos para descrever o comportamento das curvas de cinética de extração reside na descrição da etapa CER. Os ajustes mostraram que a equação do modelo de MARTÍNEZ et al. (2003) está fortemente relacionado ao valor de X_0 e foi o que mais apresentou dificuldade em descrever a etapa FER, para todas as matrizes sólidas, período em que a resistência a transferência de massa ocorre na interface sólido-fluido.

O modelo de GOTO et al. (1993) foi o que melhor descreveu as etapas CER e FER e o que apresentou maiores dificuldades em descrever a etapa difusiva, para as curvas de cinética de extração com as sementes do bacuri e com a polpa do açaí, porém observou-se que para longos períodos FER, o modelo apresenta uma melhor descrição da etapa difusiva, confirmando a fundamentação teórica do modelo que considera que o fenômeno de transferência de massa é controlado pelo mecanismo da dessorção da partícula para os poros seguido de difusão do extrato dos poros da partícula.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.C.; VISENTAINER, J.V.; MARTÍNEZ, J. Extraction from striped weakfish (*Cynoscion striatus*) Wastes with Pressurized CO₂: Global Yield, Composition, Kinetics and Cost Estimation, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 71, 2012.

ALBUQUERQUE, C.L.C.; MEIRELES, M.A.A. Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: experimental, modeling and economic evaluation of the process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66,p. 86–95, 2012.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; DE REUCK, K. M. **International thermodynamic tables of the fluid state: Carbon dioxide**. Oxford: Pergamon Press, 1976.

ARAÚJO, M. E. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/dióxido de carbono empregando a equação de Peng-Robinson**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas, 1997.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **Extração de constituintes de óleo e gorduras com dióxido de carbono supercrítico**. In: FARIA, L.J. G.; COSTA, C.M. Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais. Belém: UFPA/NUMA/POEMA, n. 7, p. 256-271, 1998;

ARAÚJO, M. E.; AMARAL, A. R.; RODRIGUES, J. E.; SANTOS, J. L.; TREJO, A. A. M.; MACHADO, N. T.; **Solubilidade de óleo de palma e modelagem da dessorção com dióxido de carbono supercrítico**. XVI Congresso Brasileiro de ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ 2006. Santos, SP, Brasil, 2006.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction of Pupunha (*Guilielma speciosa*) Oil in a Fixed Bed Using Carbon Dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** v. 17(3), p.297-306, 2000.

AZEVEDO, F.F.M.; CUNHA, M.A.E.; NEVES, R.F.; FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T. Enriching of Carotenes from Palm Oil by Batch Adsorption and Supercritical CO₂ Desorption. **International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.)**, v. 3(3), p.359-368, 2011.

BENTES, M.H.S.; SERRUYA, H.; ROCHA FILHO, G.N.; GODOY, R.L. O.; CABRAL, J.A. S.; MAIA, J.G. S. Estudo Químico das Sementes de Bacuri. **Acta Amazônica**, v. 16/17, p. 363-368, 1987.

BRUNNER, G. **Gas extraction: An Introduction to fundamentals of supercritical Fluids and the Application to Separation Process**. 1^a. Ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994. 387p;

BRUNNER, G. Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing. **J. Food Engineering**. 2005, 67, 21-33.

CARVALHO JR., R.N. **Obtenção de Extrato de Alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por Extração Supercrítica: Determinação do Rendimento Global, de Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio e Outras Variáveis do Processo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade de Campinas, 2004.

CARVALHO-JR., R. N.; MOURA, L. S.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A., Supercritical fluids extraction from Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): kinetic data, extract's global yield, composition and antioxidant activity. **The Journal of Supercritical Fluids**, p 197-204, 2005.

CONDORI, S. Q.; SÁNCHEZ, D.; FOGGIO, M. A., ROSA, P. T. V.; ZETZL, C.; BRUNNER, G.; MEIRELES, M A. A. Global yield isotherms and Kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L. leaves using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 36, p. 40-48, 2005.

CUNHA, M.A.E., MACHADO, N.T.; ARAÚJO, M.E.; FRANÇA, L.F. **Desorption of Buriti Oil (*Mauritia Flexuosa*, Mart.) from γ -Alumina Using Supercritical CO₂.** Proceedings of VII European Meeting on Supercritical Fluids, May, 8 p., Germany, 2010a.

CUNHA, M. A. E. ; MACHADO, N. T. ; CORREA, N. C. F. ; ARAUJO, M. E.; FRANÇA, L. F. ; MOTA, S. A. P. **A New Methodology Applied to Adsorbents Using Supercritical Fluids.** In: II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids-PROSCIBA, Natal., v. 1. p. 1-10, 2010b.

CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. N. S.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa*, Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **The Journal of Supercritical Fluids**, n. 66, p. 181-191, 2012a.

CUNHA, M.A.E.; SANTANA, A.L.; FRANÇA, L.F.; ARAUJO, M.E.; MACHADO, N.T. **Tecnologia Supercrítica Aplicada – Adsorção de Constituintes de Óleo Vegetal em Aluminas Ativada.** Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, CD-ROM, Búzios, RJ, Brasil, 2012b.

CUNHA, M.A.E.; SANTANA, A.L.; AZEVEDO, F.F.M.; FRANÇA, L.F.; ARAUJO, M.E.; MACHADO, N.T. **Tecnologia Supercrítica Aplicada – Cinética de Extração e Ampliação de Escala.** Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, CD-ROM, Búzios, RJ, Brasil, 2012c.

DIAZ, M. S., BRIGNOLE, E. A. Modeling and optimization of supercritical fluid processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 611-618, 2009.

FARIA JÚNIOR, L. J. G.; **Influência da granulometria dos rizomas de Priprioca (*Cyperus articulatus* L.) No seu rendimento Em óleo essencial obtido por arraste**

com Vapor. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*) a fruit of the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n3, p. 247-256, 1999.

FRANÇA, L. F.; MACHADO, N. T.; CARVALHO JR., R. N.; MOURA, L. S.; MEIRELES, M. A. A. ; ARAUJO, M. E. **Modelagem das Curvas Globais de Extração do Óleo da Semente de Dendê (*Elaeis guineensis*) Obtido com CO₂ no Estado Supercrítico.** Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, CD-ROM, v. 1. p. 1-6., setembro, 2006.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Modelling of the Extraction of Carotenes and Lipids from Pressed Palm Oil (*Elaeis guineensis*) Fibers Using Supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids** v.18, p. 35-47, 2000.

GAST, K. **Enrichment of Vitamin E and Provitamin A from Palm Oil Derivates with Supercritical Fluids.** Berichte aus der Verfahrenstechnik. TUHH. Shaker Verlag. Aachen, 2006.

GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **J. Chem. Eng. Japan**, n. 26, p. 401 – 407, 1993.

HATAMI, T., MEIRELES, M. A. A., ZAHEDI, G. Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 51, p 331, 2010.

HATAMI, T., MOURA, L. S., KHAMFROUSH, M, MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from priprioca: Extraction yield and mathematic model based on

phase equilibria between solid and supercritical phases. **The Journal of Supercritical Fluids**, 85, p 62 - 67, 2014.

JACOBS, M. **The chemical analysis of foods and food products**. 3° ed. Robert Krieger Publishing Co. inc., p.21-28, 1973.

KITZBERGER, C. S. G.; LOMONACO, R. H.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; CORREIA, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. **Journal of Food Engineering**. v. 90, p. 35-43, 2009.

LEMONS, C.O.; GARCIA, V.A.S.; GONÇALVES, R.M.; SILVA, E.A.; CABRAL, V.F. **Avaliação dos Processos de Extração Convencionais com a Extração Supercrítica do Óleo de Pariparoba (*Piper regnellii* var. *pallescens*)**. In: III Encontro Paranaense de Engenharia de Alimentos - EPEA, 2011.

LUSTOSA, A. K. M. F.; **Avaliação do potencial farmacológico da manteiga de bacuri (*Platonia insignis* Mart.) e de forma farmacêutica de uso tópico com ela desenvolvida**. Teresina-PI – 2012. Mestre Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal do Piauí.

MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. High pressure vapor-liquid equilibria of palm fatty acids distillates-carbon dioxide system. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n 4, p. 354-360, 1997.

MARTÍNEZ, J. **Estudo de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólido Fluido durante Processos de Extração Supercrítica**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas, 2002.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A.R.; ROSA, P.T.V.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial Engineering of Chemistry Research**, v. 42, p. 1057-63, 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M.A.A. Extraction of Clove and Vetiver Oils with Supercritical Carbon Dioxide: Modeling and Simulation. **Open Chemical Engineering Journal**, v. 1, p. 1-6, 2007.

MEIRELES, M. A. A. Supercritical Extraction from Solid: Process Design Data (2001 - 2003). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, n. 7, p. 321 - 330, 2003.

MEIRELES, M. A. A. Comunicação pessoal, 2006.

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

MEIRELES, M. A. A., ZAHEDI, G., HATAMI, T. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts form vetiver root. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p 23, 2009.

MENDEZ-SANTIAGO, J.; TEJA, A.S. Solubility of Solids in Supercritical Fluids: Consistency of Data and a New Model for Cosolvent Systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4767-4771, 2000.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S.R.S. Supercritical Fluid Extraction of Peach (*Prunus persica*) Almond Oil: Kinetics, Mathematical Modeling and Scale-Up. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, p.10-16, 2009.

MICHIELIN, E. M. Z. **Obtenção de extrato de erva baleeira (*Cordia verbenacea* D.C.) por diferentes técnicas: medida da atividade biológica, modelagem matemática e determinação do equilíbrio de fases.** Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, UFSC, 2009.

MORAES, R.L.B.; GUTJAHR, E. **Química de Oleogenosas - Valorização da Biodiversidade Amazônica.** Agência de Cooperação Técnica Alemã, 2009.

MOURA, L.S. **Obtenção por Extração Supercrítica do Extrato de Funcho (*Foeniculum vulgare*): por Determinação das Isotermas de Rendimento Global, de Parâmetros Cinéticos, e do Equilíbrio de Fases.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MOURA, L. S.; CARVALHO-JR., R. N.; STEFANINI, M. B.; MING, L. C.; MEIRELES, M. A. A.; Supercritical fluids extraction from Fennel (*Foeniculum vulgare*) global yield, composition and kinetic data. **The Journal of Supercritical Fluids**, p 212-219, 2005.

MOURA, L. S., SOUZA, R. S.; ARAÚJO, E. F. N., CARVALHO JUNIOR, R. N., CARDOSO, D. B., RODRIGUES, A.M.C., MARQUES, M. O. M. **Modelagem matemática do processo de extração supercrítica para o sistema óleo de priprioca (*Cyperus articulatus* L.) + CO₂.** XVI Congresso Brasileiro de ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ 2006. Santos, SP, Brasil, 2006.

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

PAPAMICHAIL, I.; LOULI, V.; MAGOULAS, K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. **The Journal of Supercritical Fluids** v. 18, p. 213–226, 2000.

PEREIRA, C.G., MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. **Food Bioprocess Technol**, v. 3, p. 340-372, 2010.

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

PRADO, J. M.; **Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leito fixo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

PRADO, J.M.; PRADO, G.H.C.; MEIRELES, M.A.A. Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugar cane residue. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 231-237, 2011.

QUISPE-CONDORI, S.; SÁNCHEZ, D.; FOGLIO, M. A.; ROSA, P. T. V.; ZETZL, C.; BRUNNER, G.; MEIRELES, M. A. A. Global yield isotherms and kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L. leaves using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 40-48, 2005.

PRADO, J.M.; ASSIS, A.R.; MARÓSTICA-JÚNIOR, M.R.; MEIRELES, M.A.A. Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from Amazonian plants. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 348-369, 2010.

PRADO, J.M.; DALMOLIN, I.A.L.; CARARETO, N.D.D.; BASSO, R.C.; MEIRELLES, A.J.A.; OLIVEIRA, J.V.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 249–257, 2012.

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

RODRIGUES, V.M. **Determinação da Solubilidade em Sistemas Pseudo-Ternários: Cravo da Índia (*Eugenia caryophyllus*) +CO₂, Gengibre (*Zingiber officinale*) + CO₂ e Erva Doce (*Pimpinella anisum*) + CO₂**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

RODRIGUES, V. M., SOUSA, E. M. D.; MONTEIRO, A. R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A.; Determination of the solubility of Extracts from Vegetable raw Material in Pressurized CO₂: A pseudo-ternary Mixture formed by Cellulosic Structure + Solute + Solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, n. 22, p. 21 – 36, 2002.

ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**. Belém, PA: Ed. Universidade Federal do Pará – EDUFPA, 1a ed., 313p, 2000.

ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M.A.A. Rapid Estimation of the Manufacturing Cost of Extract Obtained by Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Food Engineering**, n. 67,p. 233- 239, 2005.

SANTANA, A.L. **Determinação de Parâmetros de Transferência de Massa do Processo de Extração Supercrítica**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), PPEQ/UFPA, Belém, 2013.

SANTOS, J. L.; **Projeto de uma Unidade de Extração Supercrítica empregando Simulador de Processos**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), PPEQ/UFPA, Belém, 2007.

SILVA, E. A.; CARDOZO-FILHO, L.; WOLFF, F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the Supercritical Desorption of Orange Essential Oil from a Silica-Gel Bed. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 17, n.3, p. 283-296, 2000.

SILVA, D.C.M.N.; BRESCIANI, L.F.V.; DALAGNOL, R.L.; DANIELSKI, L.; YUNES, R.A.; FERREIRA, S.R.S. Supercritical Extraction of Carqueja (*Baccharis trimera*) Oil: Process Parameters and Composition Profiles. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, p. 317-326, 2009.

SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂: I. Modeling of Extraction Curves. **Chem. Engineering. Science**, v. 3, n. 49, p. 409 - 414, 1994.

SOVOVÁ, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 35-55, 2005.

SOVOVÁ, H. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 73-79, 2012.

SOUZA, R. S. Relatório final de bolsa de iniciação científica. CNPq. Universidade Federal do Pará. 2005.

SOUZA, R.S. **Estudo da Cinética de Extração do Óleo da Polpa do Açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) com Dióxido de Carbono a Altas Pressões.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

SPAN, R.; WAGNER, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 25, p. 1509-1596, 1996.

TALANSIER E.; BRAGA, M.E.M.; ROSA, P.T.V.; PAOLUCCI-JEANJEAN, D.; MEIRELES, M.AA. Supercritical fluid extraction of vetiver roots: A study of SFE kinetic. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47(2), p. 200-208, 2008.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. **AIChE Journal**, v. 35, n. 6, p. 1029 - 1031, 1989.

VIEIRA, R. F.[et al.]. Estratégias para conservação e manejo de recursos genéticos de plantas medicinais e aromáticas. In: Resultados da 1ª Reunião Técnica entre Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais renováveis (Ibama) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasília, 2002.

YODA, S. K. **Estudo da Cinética de Extração dos Glicosídeos da *Stevia rebaudiana* Bertoni com Mistura CO₂ + água**. Campinas, 2001. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; MELO, T.; BARROS, S. E.; FILHO, D. F. S.; YUYAMA, K.; FÁVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M.; PIMENTEL, S. A.; BADOLATO, E. S. G. **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): Qual o seu potencial Nutricional?** In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 2004. Florianópolis. **Anais.**: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 2004.

ZOGHBI, M.D.M.; ANDRADE, E.H.A.; OLIVEIRA, J.; CARREIRA, L.M.M.; GUILHON, G.M.S.P. Yield and chemical Composition of the essential oil of the stems and rhizomes of *Cyperus articulatus* L cultivated in the state of Para, Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v. 8, p.10-12, 2006.

8. ANEXO

ANEXO A – Dados de Extração Supercrítica para rizomas de priproica

EXPERIMENTO P01						
DESCRIÇÃO DO SISTEMA: rizomas de priproica						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	100					
Temperatura de Extração (°C)	40					
tempo (min)	180					
Amostra Inicial (g)	90,537					
Amostra Final (g)	87,9590					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	1,4320					
Vazão de Solvente (g/min)	35,43					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
	0					0
1	20	27,7667	29,5524	1,7857	1,7857	1,97
2	40	20,4432	20,7633	0,3201	2,1058	2,33
3	60	20,6515	20,8321	0,1806	2,2864	2,53
4	90	20,6880	20,8004	0,1124	2,3988	2,65
5	120	19,2255	19,3255	0,1000	2,4988	2,76
6	150	20,8042	20,8526	0,0484	2,5472	2,81
7	180	20,8176	20,8484	0,0308	2,5780	2,85
Total				2,5780	2,5780	2,85

EXPERIMENTO P02						
DESCRIÇÃO DO SISTEMA: rizomas de priproica						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	200					
Temperatura de Extração (°C)	40					
tempo (min)	180					
Amostra Inicial (g)	90,500					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	27,67					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
	0					0
1	20	28,344	29,8634	1,5194	1,5194	1,6789
2	40	27,9732	29,2289	1,2557	2,7751	3,0664
3	60	20,6641	21,1111	0,447	3,2221	3,5603
4	90	20,7931	21,0208	0,2277	3,4498	3,8119
5	120	19,9826	20,0555	0,0729	3,5227	3,8925
6	150	20,6416	20,7257	0,0841	3,6068	3,9854
7	180	20,8176	20,8484	0,0308	3,6376	4,0194
Total				3,6376	3,6376	4,02

EXPERIMENTO P03						
DESCRIÇÃO DO SISTEMA: rizomas de priproica						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)		100				
Temperatura de Extração (°C)		50				
tempo (min)		180				
Amostra Inicial (g)		46,6014				
Amostra Final (g)		-				
Densidade do Sólido (g/cm ³)		-				
Vazão de Solvente (g/min)		16,26				
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
	0					0
1	20	27,7014	28,0475	0,3461	0,3461	0,74
2	40	30,0773	30,2703	0,1930	0,5391	1,16
3	70	29,9786	30,0615	0,0829	0,6220	1,33
4	100	46,3685	46,4688	0,1003	0,7223	1,55
5	130	30,1449	30,2245	0,0796	0,8019	1,72
6	160	24,6632	24,7176	0,0544	0,8563	1,84
7	180	22,0162	22,0475	0,0313	0,8876	1,90
Total				0,8876	0,8876	1,90

EXPERIMENTO P04						
DESCRIÇÃO DO SISTEMA: rizomas de priproica						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)		200				
Temperatura de Extração (°C)		50				
tempo (min)		180				
Amostra Inicial (g)		68,4861				
Amostra Final (g)		66,2714				
Densidade do Sólido (g/cm ³)		-				
Vazão de Solvente (g/min)		17,87				
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
	0					0
1	20	21,8825	22,1324	0,2499	0,2499	0,3649
2	40	27,1083	27,7285	0,6202	0,8701	1,2705
3	70	24,6632	25,1332	0,4700	1,3401	1,9567
4	100	46,3685	46,8199	0,4514	1,7915	2,6159
5	130	30,1449	30,3163	0,1714	1,9629	2,8661
6	160	29,9786	30,1743	0,1957	2,1586	3,1519
7	180	22,0162	22,0723	0,0561	2,2147	3,2338
Total				2,2147	2,2147	3,23

EXPERIMENTO P05						
DESCRIÇÃO DO SISTEMA: rizomas de priproica						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	300					
Temperatura de Extração (°C)	40					
tempo (min)	150					
Amostra Inicial (g)	90,81					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	31,72					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
	0					0
1	30	20,6664	22,427	1,7606	1,7606	1,94
2	60	19,3175	20,2202	0,9027	2,6633	2,93
3	90	20,9184	21,2824	0,364	3,0273	3,33
4	120	27,9694	28,3357	0,3663	3,3936	3,74
5	150	27,9694	28,5654	0,596	3,9896	4,39
Total				3,9896	3,9896	4,39

EXPERIMENTO P06						
DESCRIÇÃO DO SISTEMA: rizomas de priproica Lote: 31/08/2005						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	300					
Temperatura de Extração (°C)	50					
tempo (min)	190					
Amostra Inicial (g)	50					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	23,91					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
	0					0
1	20	19,302	20,2311	0,9291	0,9291	1,86
2	40	27,9991	28,8871	0,8880	1,8171	3,63
3	60	29,9738	30,1315	0,1577	1,9748	3,95
4	90	27,7658	27,9347	0,1689	2,1437	4,29
5	120	32,5283	32,5903	0,062	2,2057	4,41
6	155	46,300	46,4136	0,1136	2,3193	4,64
7	190	30,1411	30,1629	0,0218	2,3411	4,68
Total				2,3411	2,3411	4,68

ANEXO B – Dados de extração para sementes de Bacuri

EXPERIMENTO B01		DESCRIZAÇÃO DO SISTEMA: semente de bacuri					Lote:
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO							
Pressão de Operação (bar)	250						
Temperatura de Extração (°C)	50						
tempo (min)	240						
Amostra Inicial (g)	500						
Amostra Final (g)	-						
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-						
Vazão de Solvente (g/min)	50						
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)	
0	0	0	0	0	0	0	
1	10	111,8050	121,8184	10,0134	10,0134	2,00	
2	20	119,5740	128,9410	9,3670	19,3804	3,88	
3	30	113,9480	122,9138	8,9658	28,3462	5,67	
4	45	104,9200	113,2431	8,3231	36,6693	7,33	
5	60	51,2780	57,3017	6,0237	42,6930	8,54	
6	90	50,4700	54,6486	4,1786	46,8716	9,37	
7	120	50,5950	53,6903	3,0953	49,9669	9,99	
8	180	49,9390	52,5130	2,5740	52,5409	10,51	
9	240	50,3496	53,3285	2,9789	55,5198	11,10	
Total					55,5198	11,10	

EXPERIMENTO B02		DESCRIZAÇÃO DO SISTEMA: semente de bacuri					Lote:
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO							
Pressão de Operação (bar)	400						
Temperatura de Extração (°C)	50						
tempo (min)	240						
Amostra Inicial (g)	1400						
Amostra Final (g)	-						
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-						
Vazão de Solvente (g/min)	50						
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)	
0	0					0	
1	10	110,0330	208,2450	98,2120	98,2120	7,02	
2	20	50,6250	103,0820	52,4570	150,6690	10,76	
3	30	50,3496	125,7120	75,3624	226,0314	16,15	
4	45	51,0431	130,0135	78,9704	305,0018	21,79	
5	60	104,0000	142,0000	38,0000	343,0018	24,50	
6	90	104,3200	155,7328	51,4128	394,4146	28,17	
7	120	105,0000	150,0000	45,0000	439,4146	31,39	
8	180	209,0000	238,9765	29,9765	469,3911	33,53	
9	240	219,0000	309,0000	90,0000	559,3911	39,96	
Total					559,3911	39,96	

EXPERIMENTO B03		DESCRİÇÃO DO SISTEMA: semente de bacuri					Lote: SBA00313
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO							
Pressão de Operação (bar)	250						
Temperatura de Extração (°C)	70						
tempo (min)	240						
Amostra Inicial (g)	500						
Amostra Final (g)	-						
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-						
Vazão de Solvente (g/min)	50						
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)	
0	0	-	-	-	0	0	
1	10	219,0000	241,3200	22,3200	22,3200	4,46	
2	20	209,0000	229,3780	20,3780	42,6980	8,54	
3	30	105,0000	123,7890	18,7890	61,4870	12,30	
4	45	104,3200	118,3500	14,0300	75,5170	15,10	
5	60	104,0000	113,3120	9,3120	84,8290	16,97	
6	90	50,4700	55,5378	5,0678	89,8968	17,98	
7	120	50,5950	54,6739	4,0789	93,9757	18,80	
8	180	49,9390	52,6020	2,6630	96,6387	19,33	
9	240	111,8050	113,3800	1,5750	98,2137	19,64	
Total					98,2137	19,64	

EXPERIMENTO B04		DESCRİÇÃO DO SISTEMA: semente de bacuri					Lote: SBA00313
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO							
Pressão de Operação (bar)	400						
Temperatura de Extração (°C)	70						
tempo (min)	240						
Amostra Inicial (g)	500						
Amostra Final (g)	-						
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-						
Vazão de Solvente (g/min)	50						
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)	
0	0	-	-	-	-	0	
1	10	104,9200	140,2860	35,3660	35,3660	7,07	
2	20	113,9480	191,2440	77,2960	112,6620	22,53	
3	30	119,5740	161,3020	41,7280	154,3900	30,88	
4	45	111,8050	139,9730	28,1680	182,5580	36,51	
5	60	49,9390	62,1800	12,2410	194,7990	38,96	
6	90	50,5950	58,2930	7,6980	202,4970	40,50	
7	120	50,4700	52,9740	2,5040	205,0010	41,00	
8	180	51,2780	53,6380	2,3600	207,3610	41,47	
9	240	116,7900	134,7580	17,9680	225,3290	45,07	
Total					225,3290	45,07	

EXPERIMENTO B05

DESCRİÇÃO DO SISTEMA: semente de bacuri Lote: SBA00313						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)			300			
Temperatura de Extração (°C)			50			
tempo (min)			240			
Amostra Inicial (g)			500			
Amostra Final (g)			-			
Densidade do Sólido (g/cm ³)			-			
Vazão de Solvente (g/min)			50			
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0
1	10	109,9220	136,9300	27,0080	27,0080	5,40
2	20	113,9540	135,6810	21,7270	48,7350	9,75
3	30	111,8050	131,2410	19,4360	68,1710	13,63
4	45	119,5720	146,4520	26,8800	95,0510	19,01
5	60	114,8870	129,7470	14,8600	109,9110	21,98
6	90	107,5770	116,8160	9,2390	119,1500	23,83
7	120	104,9160	111,3820	6,4660	125,6160	25,12
8	180	113,1600	119,9780	6,8180	132,4340	26,49
9	240	118,0650	123,7280	5,6630	138,0970	27,62
Total				138,0970		27,62

EXPERIMENTO B06

DESCRİÇÃO DO SISTEMA: semente de bacuri Lote: SBA00313						
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)			300			
Temperatura de Extração (°C)			70			
tempo (min)			240			
Amostra Inicial (g)			500			
Amostra Final (g)			-			
Densidade do Sólido (g/cm ³)			-			
Vazão de Solvente (g/min)			50			
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	-	-	-	-	0
1	10	118,0640	149,8860	31,8220	31,8220	6,36
2	20	109,9160	123,6130	13,6970	45,5190	9,10
3	30	107,5690	162,6020	55,0330	100,5520	20,11
4	45	75,1720	115,3900	40,2180	140,7700	28,15
5	60	49,9320	72,4000	22,4680	163,2380	32,65
6	90	49,9320	72,4000	22,4680	185,7060	37,14
7	120	50,5920	62,6400	12,0480	197,7540	39,55
8	180	51,2750	53,9110	2,6360	200,3900	40,08
9	240	53,1900	56,8170	3,6270	204,0170	40,80
Total					204,0170	40,80

ANEXO C – Dados de extração para polpa de açaí

EXPERIMENTO A01		DESCRIÇÃO DO SISTEMA: polpa de açaí				
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	200					
Temperatura de Extração (°C)	40					
tempo (min)	180					
Amostra Inicial (g)	50,0122					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	13,33					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	10	21,7683	21,9367	0,1684	0,1684	0,34
2	20	21,9400	22,3003	0,3603	0,5287	1,06
3	30	23,9181	24,3765	0,4584	0,9871	1,97
4	45	21,9451	22,6159	0,6708	1,6579	3,31
5	60	24,0019	24,2747	0,2728	1,9307	3,86
6	80	24,0172	24,3486	0,3314	2,2621	4,52
7	100	23,6860	23,8747	0,1887	2,4508	4,90
8	120	22,0875	22,2254	0,1379	2,5887	5,18
9	150	23,9956	24,2723	0,2767	2,8654	5,73
10	180	21,7676	21,8891	0,1215	2,9869	5,97
Total					2,9869	5,97

EXPERIMENTO A02		DESCRIÇÃO DO SISTEMA: polpa de açaí				
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	250					
Temperatura de Extração (°C)	40					
tempo (min)	180					
Amostra Inicial (g)	50,0158					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	13,33					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	10	21,7714	22,4250	0,6536	0,6536	1,31
2	20	21,9414	22,6044	0,6630	1,3166	2,63
3	30	23,9168	24,4231	0,5063	1,8229	3,64
4	45	21,9459	22,5312	0,5853	2,4082	4,81
5	60	24,0051	24,3812	0,3761	2,7843	5,57
6	80	22,7893	23,1119	0,3226	3,1069	6,21
7	100	23,6817	23,9102	0,2285	3,3354	6,67
8	120	22,0884	22,2618	0,1734	3,5088	7,02
9	150	23,9987	24,2010	0,2023	3,7111	7,42
10	180	21,7743	21,8853	0,1110	3,8221	7,64
Total					3,8221	7,64

EXPERIMENTO A03		DESCRIÇÃO DO SISTEMA: polpa de açaí				
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)		300				
Temperatura de Extração (°C)		40				
tempo (min)		180				
Amostra Inicial (g)		50,017				
Amostra Final (g)		-				
Densidade do Sólido (g/cm ³)		-				
Vazão de Solvente (g/min)		13,33				
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	10	21,7714	22,2549	0,4835	0,4835	0,97
2	20	18,7110	18,9734	0,2624	0,7459	1,49
3	30	23,9168	24,4134	0,4966	1,2425	2,48
4	45	21,9459	22,6060	0,6601	1,9026	3,80
5	60	24,0051	24,3653	0,3602	2,2628	4,52
6	80	22,7893	23,1024	0,3131	2,5759	5,15
7	100	23,6817	23,8982	0,2165	2,7924	5,58
8	120	22,0884	22,2445	0,1561	2,9485	5,89
9	150	23,9987	24,1869	0,1882	3,1367	6,27
10	180	21,7743	21,8360	0,0617	3,1984	6,39
Total					3,1984	6,39

EXPERIMENTO A04		DESCRIÇÃO DO SISTEMA: polpa de açaí				
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)		200				
Temperatura de Extração (°C)		50				
tempo (min)		180				
Amostra Inicial (g)		50,0112				
Amostra Final (g)		-				
Densidade do Sólido (g/cm ³)		-				
Vazão de Solvente (g/min)		13,33				
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	10	21,7714	22,8599	1,0885	1,0885	2,18
2	20	18,7110	19,0672	0,3562	1,4447	2,89
3	30	23,9168	24,2329	0,3161	1,7608	3,52
4	45	21,9459	22,2408	0,2949	2,0557	4,11
5	60	24,0051	24,2227	0,2176	2,2733	4,55
6	80	22,7893	23,0508	0,2615	2,5348	5,07
7	100	23,6817	23,8374	0,1557	2,6905	5,38
8	120	22,0884	22,2567	0,1683	2,8588	5,72
9	150	23,9987	24,1824	0,1837	3,0425	6,08
10	180	21,7743	21,9694	0,1951	3,2376	6,47
Total					3,2376	6,47

EXPERIMENTO A05		DESCRÇÃO DO SISTEMA: polpa de açaí				
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	250					
Temperatura de Extração (°C)	50					
tempo (min)	180					
Amostra Inicial (g)	50,0102					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	13,33					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	10	21,7714	21,8785	0,1071	0,1071	0,21
2	20	18,7110	19,2932	0,5822	0,6893	1,38
3	30	23,9168	24,3303	0,4135	1,1028	2,21
4	45	21,9459	22,3603	0,4144	1,5172	3,03
5	60	24,0051	24,3121	0,3070	1,8242	3,65
6	80	22,7893	23,0060	0,2167	2,0409	4,08
7	100	23,6817	23,9371	0,2554	2,2963	4,59
8	120	22,0884	22,2604	0,1720	2,4683	4,94
9	150	23,9987	24,1736	0,1749	2,6432	5,29
10	180	21,8544	21,9758	0,1214	2,7646	5,53
Total					2,7646	5,53

EXPERIMENTO A06		DESCRÇÃO DO SISTEMA: polpa de açaí				
PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO						
Pressão de Operação (bar)	300					
Temperatura de Extração (°C)	50					
tempo (min)	180					
Amostra Inicial (g)	50,0023					
Amostra Final (g)	-					
Densidade do Sólido (g/cm ³)	-					
Vazão de Solvente (g/min)	13,33					
tubo	tempo (min)	m tubo vazio (g)	massa tubo cheio (g)	massa de óleo (g)	massa acumulada (g)	Rend acumulado (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	10	21,7714	23,1321	1,3607	1,3607	2,72
2	20	18,7110	19,6085	0,8975	2,2582	4,52
3	30	23,9168	24,3061	0,3893	2,6475	5,29
4	45	21,9459	22,4124	0,4665	3,1140	6,23
5	60	24,0051	24,1333	0,1282	3,2422	6,48
6	80	22,7893	22,9589	0,1696	3,4118	6,82
7	100	23,6817	23,8320	0,1503	3,5621	7,12
8	120	22,0884	22,2095	0,1211	3,6832	7,37
9	150	22,5484	22,6648	0,1164	3,7996	7,60
10	180	21,8544	21,9643	0,1099	3,9095	7,82
Total					3,9095	7,82

ANEXO D – Parâmetros para extração com as sementes de Bacuri

TABELA D1. Parâmetros cinéticos para a extração supercrítica com sementes de bacuri a partir do aplicativo de ajuste de 2 retas.

	Bacuri 250 bar 50°C (B01)	Bacuri 400 bar 50°C (B02)	Bacuri 250 bar 70°C (B03)	Bacuri 400 bar 70°C (B04)	Bacuri 300 bar 50°C (B05)	Bacuri 300 bar 70°C (B06)
t_{CER}	51,00	72,00	39,00	36,00	52,00	65,00
M_{CER}	0,82617	4,16833	2,06887	5,36379	2,08490	2,85938
Y_{CER}	0,01652	0,08336	0,04137	0,10727	0,04169	0,057187
R^2	0,9943	0,9827	0,9914	0,9920	0,9966	0,9887
b_0	0,00309	0,03190	0,001399	-0,01019	0,00795	0,003286
b_1	0,01652	0,08336	0,04137	0,10727	0,04169	0,057187
b_2	-0,01518	-0,05801	-0,03936	-0,10378	-0,03874	-0,055128

TABELA D2. Parâmetros cinéticos para a extração supercrítica com sementes de bacuri a partir do aplicativo de ajuste de 3 retas.

	Bacuri 250 bar 50°C (B01)	Bacuri 400 bar 50°C (B02)	Bacuri 250 bar 70°C (B03)	Bacuri 400 bar 70°C (B04)	Bacuri 300 bar 50°C (B05)	Bacuri 300 bar 70°C (B06)
t_{CER}	34,00	38,00	33,00	1,00	38,00	50,00
t_{FER}	69,00	75,00	69,00	35,00	68,00	105,00
M_{CER}	0,9420	7,3138	2,0457	-10,7296	2,2635	3,1832
Y_{CER}	0,01884	0,1462	0,0409	-0,2145	0,0452	0,0636
R^2	0,9995	0,9965	0,9992	0,9938	0,9990	0,9941
b_0	0,00058	0,00647	0,00184	$4,44 \times 10^{-16}$	0,00406	-0,0062
b_1	0,01884	0,1462	0,0409	-0,2145	0,0452	0,0636
b_2	-0,01082	-0,0953	-0,0288	0,3315	-0,0253	-0,0488
b_3	-0,00691	-0,0303	-0,0110	-0,1134	-0,0174	-0,0137

ANEXO E – Parâmetros para extração com a polpa de açaí

TABELA E1. Valores dos parâmetros cinéticos para a extração supercrítica com a polpa de açaí a partir do aplicativo de ajuste de 2 retas.

	Açaí 200 bar 40°C (A01)	Açaí 250 bar 40°C (A02)	Açaí 300 bar 40°C (A03)	Açaí 200 bar 50°C (A04)	Açaí 250 bar 50°C (A05)	Açaí 300 bar 50°C (A06)
t_{CER}	53,00	52,00	66,00	51,00	51,00	36,00
M_{CER}	0,04293	0,04998	0,03746	0,02771	0,03966	0,06456
Y_{CER}	0,00322	0,003749	0,00281	0,00207	0,00297	0,004843
R^2	0,9962	0,9931	0,9946	0,9950	0,9910	0,9895
b_0	-0,00583	0,00481	0,00179	0,01721	-0,00374	0,01596
b_1	0,00322	0,003749	0,00281	0,00207	0,00297	0,004843
b_2	-0,002578	-0,00311	-0,00234	-0,00149	-0,00238	-0,00439

TABELA E2. Parâmetros cinéticos para a extração supercrítica com a polpa de açaí a partir do aplicativo de ajuste de 3 retas.

	Açaí 200 bar 40°C (A01)	Açaí 250 bar 40°C (A02)	Açaí 300 bar 40°C (A03)	Açaí 200 bar 50°C (A04)	Açaí 250 bar 50°C (A05)	Açaí 300 bar 50°C (A06)
t_{CER}	13,00	37,00	52,00	12,00	48,00	16,00
t_{FER}	52,00	89,00	108,00	67,00	112,00	48,00
M_{CER}	0,01667	0,06101	0,0417	0,1108	0,0365	0,1339
Y_{CER}	0,00125	0,00457	0,00312	0,00831	0,00273	0,0100
R^2	0,9974	0,9991	0,9986	0,9987	0,9948	0,9991
b_0	$6,21 \times 10^{-6}$	0,00062	$-4,0 \times 10^{-6}$	$-5,67 \times 10^{-5}$	-0,00166	0,00011
b_1	0,00125	0,00457	0,00312	0,00831	0,00273	0,0100
b_2	-0,00212	-0,00311	-0,00212	-0,00676	-0,00184	-0,00750
b_3	-0,00273	-0,00100	-0,00069	-0,00102	-0,00052	-0,00212

ANEXO F – Parâmetros para extração com os rizomas de priprioca

TABELA F1. Parâmetros cinéticos para a extração supercrítica com os rizomas de priprioca a partir do aplicativo de ajuste de 2 retas.

	Priprioca 100 bar 40°C (P01)	Priprioca 200 bar 40°C (P02)	Priprioca 100 bar 50°C (P03)	Priprioca 200 bar 50°C (P04)	Priprioca 300 bar 40°C (P05)	Priprioca 300 bar 50°C (P06)
t_{CER}	24,00	46,00	32,00	88,00	40,00	43,00
M_{CER}	0,08926	0,06952	0,01722	0,02009	0,05831	0,04566
Y_{CER}	0,00251	0,002512	0,00105	0,00112	0,001838	0,00191
R^2	0,9961	0,9979	0,9938	0,9947	0,9984	0,9984
b_0	$7,23 \times 10^{-7}$	0,0004701	$9,22 \times 10^{-6}$	-0,00050	$2,442 \times 10^{-5}$	$9,63 \times 10^{-5}$
b_1	0,00251	0,002512	0,00105	0,001124	0,001838	0,00191
b_2	-0,00243	-0,002392	-0,00090	-0,000816	-0,001384	-0,001792

TABELA F2. Parâmetros cinéticos para a extração supercrítica com os rizomas de priprioca a partir do aplicativo de ajuste de 3 retas.

	Priprioca 100 bar 40°C (P01)	Priprioca 200 bar 40°C (P02)	Priprioca 100 bar 50°C (P03)	Priprioca 200 bar 50°C (P04)	Priprioca 300 bar 40°C (P05)	Priprioca 300 bar 50°C (P06)
t_{CER}	22,00	35,00	22,00	22,00	42,00	39,00
t_{FER}	72,00	68,00	72,00	72,00	118,00	79,00
M_{CER}	0,08908	0,07602	0,08908	0,08908	0,05846	0,04637
Y_{CER}	0,00251	0,00274	0,00547	0,00498	0,001843	0,00193
R^2	0,9997	0,9999	0,9997	0,9997	0,9999	0,9996
b_0	$3,67 \times 10^{-6}$	$3,62 \times 10^{-6}$	$7,13 \times 10^{-6}$	$4,85 \times 10^{-6}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$
b_1	0,00251	0,00274	0,00547	0,00498	0,00184	0,00193
b_2	-0,00227	-0,00193	-0,00495	-0,00451	-0,00147	-0,00160
b_3	-0,000184	-0,00073	-0,00040	-0,00036	0,00025	-0,00024