

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

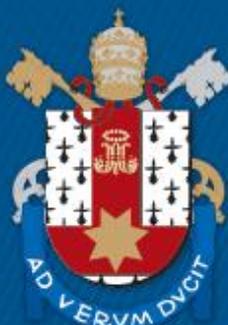
LORÍS EL-KEK E SILVA

**ABORDAGEM AMBIENTAL ALIADA AO ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL
DE *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. POR ARRASTE A VAPOR.**

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**ABORDAGEM AMBIENTAL ALIADA AO ESTUDO DA EXTRAÇÃO
DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Pentacalia desiderabilis* (Velloso)
Cuatrec. POR ARRASTE A VAPOR**

LORÍS EL-KEK E SILVA
ENGENHEIRA QUÍMICA

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

**Porto Alegre
Agosto, 2018**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ABORDAGEM AMBIENTAL ALIADA AO ESTUDO DA EXTRAÇÃO
DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Pentacalia desiderabilis* (Velloso)
Cuatrec. POR ARRASTE A VAPOR**

LORÍS EL-KEK E SILVA

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS

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

Porto Alegre

Agosto, 2018

Ficha Catalográfica

S586a Silva, Lorís El-Kek

Abordagem ambiental aliada ao estudo da extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. por arraste a vapor / Lorís El-Kek Silva . – 2018.

119 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas.

1. Óleo essencial. 2. Arraste a vapor. 3. Resíduos. 4. Meio ambiente. I. Vargas, Rubem Mário Figueiró. II. Título.



**ABORDAGEM AMBIENTAL ALIADA AO ESTUDO DA
EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE PENTACALIA
DESIDERABILIS (VELLOSO) CUATREC.POR ARRASTE A
VAPOR**

CANDIDATA: LORÍS EL-KEK E SILVA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Rubem Mário F. Vargas

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Fernanda Siqueira Souza

**DRA. FERNANDA SIQUEIRA SOUZA - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS - PPGAIA - UNIVERSIDADE LA SALLE**

Eduardo Cassel

DR. EDUARDO CASSEL - PGETEMA - PUCRS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida e que estiveram sempre ao meu lado me apoiando em todas as minhas escolhas, meus pais, Paulo e Silvana. Obrigada por serem minha maior fonte de inspiração e perseverança.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma na realização desta dissertação.

Aos meus queridos pais, Paulo e Silvana, por confiarem em mim e sempre me incentivarem a buscar o que me faz feliz.

Agradecimento especial ao Prof. Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas, pela orientação na realização deste trabalho, além de todo apoio, compreensão, dedicação e principalmente pela paciência e contribuição para meu crescimento pessoal e profissional desde a graduação.

À equipe do Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS, por todas as ajudas prestadas, ideias compartilhadas e pelas amizades conquistadas nestes anos de convivência no laboratório. Sem eles este trabalho não teria sido possível. Em especial: Aline Machado Lucas, Ana Luísa Butelli Fianco, Caroline Garcia Finkler da Silva, Jéssica Haupt de Castro, Rafael Nolibos Almeida e Willian da Silva Andrade.

Ao Prof. Dr. Pedro Maria de Abreu Ferreira, pelas discussões construtivas e auxílio na escolha e coleta do material vegetal utilizado nesta pesquisa.

À Prof.^a Dr.^a Fernanda Siqueira Souza, pela amizade, incentivo e todos os conhecimentos compartilhados na qualificação do mestrado, imprescindíveis para o melhor desenvolvimento deste estudo.

À Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris e à equipe do Laboratório de Separação e Operações Unitárias da UFRGS por toda atenção e disponibilidade em me ajudar com os experimentos de adsorção.

Aos colegas e professores do PGETEMA pelos novos conhecimentos adquiridos durante o mestrado.

À Cláudia e ao Anderson por ajudarem a lembrar os prazos e por toda atenção e carinho durante estes dois anos.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	7
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
RESUMO.....	21
ABSTRACT.....	22
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1. Produtos Naturais	28
3.2. Plantas Aromáticas	30
3.3. <i>Pentacalia desiderabilis</i> (Velloso) Cuatrec.	31
3.4. Óleos Essenciais.....	34
3.5. Processos para a Obtenção de Óleos Essenciais.....	37
3.5.1. Hidrodestilação	38
3.5.2. Destilação por arraste a vapor	39
3.6. Modelagem Matemática	41
3.7. Problemática Ambiental.....	43
3.7.1. Resíduos gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor	44
3.7.1.1. Resíduos sólidos.....	45
3.7.1.2. Resíduos líquidos.....	46
3.8. Processo de adsorção	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1. Material Vegetal	49
4.2. Procedimento Experimental	50

4.3. Extração do Óleo Essencial por Arraste a Vapor	50
4.3.1. Determinação da massa específica	52
4.3.2. Determinação da porosidade do leito.....	54
4.4. Modelagem Matemática da Extração	54
4.4.1. Modelo 1	55
4.4.2. Modelo 2	57
4.4.3. Modelo 3	59
4.5. Análise Cromatográfica do Óleo Essencial	60
4.6. Análise Olfatométrica do Óleo Essencial.....	62
4.7. Análise da Atividade Antioxidante do Óleo Essencial e do Extrato Aquoso	65
4.7.1. Cromatografia em camada delgada.....	65
4.7.2. Tempo de equilíbrio	66
4.7.3. Construção da curva de calibração do DPPH.....	67
4.7.4. Preparo e análise da atividade antioxidante	67
4.8. Análise da Atividade Antimicrobiana do Óleo Essencial e do Extrato	
Aquoso.....	69
4.8.1. Bioautografia indireta	69
4.8.2. Concentração inibitória mínima.....	72
4.9. Ensaio de Adsorção dos Resíduos Sólidos.....	73
4.9.1. Estudo da influência do pH de adsorção.....	73
4.9.2. Estudo da influência da concentração de sólido adsorvente	75
4.9.3. Estudo da influência do tempo de residência.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1. Dados e Modelagem Matemática da Extração por Arraste a Vapor.....	77
5.1.1. Modelo 1	79
5.1.2. Modelo 2	81
5.1.3. Modelo 3	82
5.2. Identificação da Composição Química do Óleo Essencial	84
5.3. Perfil Olfatométrico do Óleo Essencial	86
5.4. Determinação da Atividade Antioxidante.....	88
5.4.1. Cromatografia em camada delgada.....	88
5.4.1. Análise da atividade antioxidante do óleo essencial e do extrato aquoso.	89

5.5. Determinação da Atividade Antimicrobiana	92
5.6. Ensaio de Adsorção dos Resíduo Sólidos.....	96
5.6.1. Efeito do pH	96
5.6.2. Efeito da concentração de sólido adsorvente	98
5.6.3. Determinação do tempo de residência.....	100
6. CONCLUSÃO.....	103
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	106
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Valores e conceitos associados ao pensamento do consumidor de produtos naturais.....	29
Figura 3.2. Partes aéreas de <i>P. desiderabilis</i>	32
Figura 3.3. Flores de <i>P. desiderabilis</i>	32
Figura 3.4. Folhas de <i>P. desiderabilis</i>	33
Figura 3.5. Principais estruturas químicas dos componentes dos óleos essenciais.	35
Figura 3.6. Aparelho de <i>Clevenger</i>	39
Figura 3.7. Fluxograma do processo de extração por arraste a vapor.....	40
Figura 4.1. Flores e folhas de <i>P. desiderabilis</i> utilizadas no processo de extração...	49
Figura 4.2. Fluxograma das etapas da metodologia.....	50
Figura 4.3. Equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto.....	51
Figura 4.4. Separador líquido/líquido utilizado no processo de extração por arraste a vapor.....	52
Figura 4.5. Esquema dos modelos matemáticos utilizados.....	54
Figura 4.6. Sentido do eixo Z.....	56
Figura 4.7. Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas.....	61
Figura 4.8. Exemplo de um esquema de CG equipado com um olfatômetro.....	63
Figura 4.9. (a) Detector olfatométrico; (b) Cromatógrafo a gás com sistema de detecção por ionização de chama (FID).....	63
Figura 4.10. Exemplo de esquema de desenvolvimento de uma CCD.....	66
Figura 4.12. Esquema gráfico da bioautografia realizada.....	70
Figura 4.13. CCD utilizada em uma cuba de vidro contendo diclorometano como fase móvel.....	71

Figura 4.14. Método de Bioautografia. Placas cromatográficas cobertas pelo cultivo microbiano.....	72
Figura 4.15. Folhas e flores de <i>P. desiderabilis</i> secas em estufa após o processo de extração por arraste a vapor.	73
Figura 4.16. Agitador de Wagner e frascos Schott utilizados neste estudo.	74
Figura 4.17. Esquema da metodologia aplicada nos ensaios de biossorção para o estudo da influência do pH.....	75
Figura 5.1. Massa de óleo extraída <i>versus</i> tempo da extração por arraste a vapor do óleo essencial de <i>P. desiderabilis</i> : (—) modelo matemático 1 e (•) dados experimentais.....	80
Figura 5.2. Massa de óleo <i>versus</i> tempo da extração por destilação a vapor do óleo essencial de <i>P. desiderabilis</i> : (—) modelo matemático 2 e (•) dados experimentais.....	81
Figura 5.3. Massa de óleo extraída <i>versus</i> tempo da extração por arraste a vapor do óleo essencial de <i>P. desiderabilis</i> : (—) modelo matemático 3 e (•) dados experimentais.....	83
Figura 5.4. Gráfico dos aromas detectados para o óleo essencial de <i>P. desiderabilis</i> na pressão de 1,0 bar.	87
Figura 5.5. CCD do OE de <i>P. desiderabilis</i> antes (esquerda) e depois (direita) da aplicação do revelador de DPPH. Identificação: 1, 2 e 3 - óleos essenciais extraídos nas pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente; 1*, 2* e 3* - óleos essenciais obtidos na segunda extração para cada uma das pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente;	88
Figura 5.6. CCD do extrato aquoso de <i>P. desiderabilis</i> visualizada em lanterna de luz UV. Identificação: 1, 2 e 3 - extratos aquosos gerados nas pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente; 1*, 2* e 3* - extratos aquosos gerados na segunda extração para cada uma das pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente.....	89
Figura 5.7. Curva de calibração da solução de DPPH preparada para a análise antioxidante.....	90
Figura 5.8. Bioautografia dos óleos essenciais obtidos frente à bactéria <i>S. aureus</i> , para (a) 1 bar, (b) 2 bar, (c) 3 bar e (d) três pressões, respectivamente, e sem a separação pela cromatografia.....	92

Figura 5.9. Bioautografia dos extratos aquosos obtidos nas três pressões de extração frente à bactéria <i>S. aureus</i> , para (a) 1 bar, (b) 2 bar, (c) 3 bar e (d) três pressões, respectivamente, e sem a separação pela cromatografia.....	93
Figura 5.10. Determinação da CIM dos óleos essenciais obtidos nas três diferentes pressões de operação (a – 2 bar; b – 1 bar; c – 3 bar) frente à bactéria <i>S. aureus</i>	93
Figura 5.11. Determinação da CIM dos extratos aquosos obtidos nas três diferentes pressões de operação (a – 2 bar; b – 1 bar; c – 3 bar) frente à bactéria <i>S. aureus</i>	94
Figura 5.12. Eficiência de adsorção em diferentes pHs e diferentes biossorventes B ₁ , B ₂ e B ₃ para: (a) azul de metileno, (b) cafeína e (c) cromo. Parâmetros: 100 mL de solução 20 mg L ⁻¹ ; 1 g de biossorvente; tempo de adsorção de 3 horas	97
Figura 5.13. Concentração de sólido adsorvente <i>versus</i> remoção percentual de cromo.	99
Figura 5.14. Soluções de 20 mg L ⁻¹ de Cr filtradas após os tempos predeterminados para o processo de adsorção.	100
Figura 5.15. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção da solução de 20 mg L ⁻¹ de Cr.	101
Figura 5.16. Remoção percentual de Cr <i>versus</i> tempo de contato	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Preparo das soluções para a curva do DPPH.	67
Tabela 4.2. Soluções preparadas em duplicata para a análise antioxidante do óleo essencial.	68
Tabela 4.3. Soluções preparadas em duplicata para a análise antioxidante do extrato aquoso.	68
Tabela 4.4. Concentração de sólido adsorvente utilizada em 100 mL de uma solução com 20 mg L ⁻¹ de contaminante.	76
Tabela 4.5. Tempos predeterminados para o estudo do processo de adsorção de uma solução com 20 mg L ⁻¹ de contaminante.	76
Tabela 5.1. Dados experimentais da planta aromática.	77
Tabela 5.2. Média dos dados experimentais da extração por arraste a vapor nas pressões utilizadas.	78
Tabela 5.3. Massa específica do vapor calculada por Peng-Robinson para as três diferentes pressões de operação utilizadas neste estudo.	79
Tabela 5.4. Parâmetros estimados para o modelo 1.	80
Tabela 5.5. Parâmetros estimados para o modelo 2.	82
Tabela 5.6. Parâmetros estimados para o modelo 3.	83
Tabela 5.7. Análise por CG-EM do óleo essencial de <i>P. desiderabilis</i>	85
Tabela 5.8. Compostos do óleo essencial de <i>P. desiderabilis</i> identificados por CG-O.	87
Tabela 5.9. Valores da atividade antioxidante do óleo essencial e do extrato aquoso.	90
Tabela 5.10. Resultados de EC ₅₀ encontrados na literatura para óleos essenciais de diferentes plantas.	91
Tabela 5.11. Concentração inibitória mínima dos óleos essenciais e extratos aquosos de <i>P. desiderabilis</i> frente à bactéria <i>S.aureus</i>	94

Tabela 5.12. Concentrações inibitórias mínimas encontradas na literatura referentes aos óleos essenciais de diferentes plantas.	95
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

a_0	Área superficial específica para uma partícula esférica	$m^2 m^{-3}$
C_A	Concentração de soluto na fase sólida	$g_{\text{óleo}}/kg_{\text{leito}}$
C_{A0}	Concentração inicial de soluto na planta aromática	$g_{\text{óleo}}/kg_{\text{leito}}$
C_1	Concentração superficial da planta	$g_{\text{planta}}/kg_{\text{leito}}$
$C(z, t)$	Concentração de óleo na fase fluida	$g_{\text{óleo}}/m^3_{\text{vapor}}$
D	Coefficiente de difusão do soluto na fase sólida	$m^2 s^{-1}$
D_P	Diâmetro da partícula	m
i	Analito	-
K_P	Coefficiente de partição volumetria entre as fases sólida e fluida em equilíbrio	$m^3 kg^{-1}$
k_S	Coefficiente de transferência da fase sólida	$m s^{-1}$
k_{TM}	Coefficiente interno de transferência de massa	s^{-1}
K_1	Parâmetro associado ao período rápido da extração	$g min^{-1}$
K_2	Parâmetro associado ao período lento da extração	min^{-1}
L	Semi-espessura da planta	m
m_S	Massa de planta no leito de extração	g
$m(t)$	Massa extraída como função do tempo	kg
m^*	Massa de soluto facilmente acessível	kg
M^*	Taxa mássica do solvente	$kg s^{-1}$
$m(\infty)$	Valor máximo de extrato obtido	kg
N	Número de carbonos do padrão adjacente menos retido	-
$N+1$	Número de carbonos do padrão adjacente mais retido	-
$q(z, t)$	Concentração de óleo na planta aromática	$g_{\text{óleo}}/kg_{\text{leito}}$
$q(z, t)^*$	Relação de equilíbrio entre as fases sólida e fluida	$g_{\text{óleo}}/kg_{\text{leito}}$
R^2	Coefficiente de determinação	-
t	Tempo de extração	s
t'_R	Tempo de retenção ajustado	-
u	Velocidade superficial do fluido	$m s^{-1}$
V_R	Volume real do sólido	cm^3
V_C	Volume da célula calibrada	cm^3
V_S	Volume de referência da câmara de expansão	cm^3

V_T	Volume total que a planta ocupa no leito de extração	L
V_{OE}	Volume de óleo essencial extraído	mL
x_K	Fração mássica do soluto facilmente acessível na fase sólida	kg kg ⁻¹
x	Fração mássica na fase sólida	kg kg ⁻¹
x_0	Fração inicial de massa de soluto na fase sólida	kg kg ⁻¹
Y^*	Fração mássica na fase fluida em equilíbrio	kg kg ⁻¹
Y	Fração mássica na fase fluida	kg kg ⁻¹
$Y(z, t)$	Fração mássica na fase fluida	kg kg ⁻¹
z	Altura do leito fixo	m
Z	Coordenada axial	m

Letras Gregas

ρ_{EA}	Massa específica do extrato aquoso	g mL ⁻¹
ρ_{DPPH}	Massa específica do DPPH	g mL ⁻¹
ρ_f	Massa específica do vapor	kg m ⁻³
ρ_s	Massa específica da planta aromática	g mL ⁻¹
ρ_{OE}	Massa específica do óleo essencial	g mL ⁻¹
ε	Porosidade do leito	adimensional
τ	Tempo do término do período rápido da extração	s
ϑ	Velocidade intersticial do vapor d'água	m s ⁻¹

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
<i>abs</i>	Absorbância lida em espectrofotômetro
B ₁	Resíduo sólido seco gerado na pressão de 1 bar
B ₂	Resíduo sólido seco gerado na pressão de 2 bar
B ₃	Resíduo sólido seco gerado na pressão de 3 bar
BHT	Hidroxitolueno butilado
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG	Cromatógrafo a gás ou cromatografia gasosa
CG-EM	Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa
CG-O	Cromatografia Gasosa/Olfatometria
CIM	Concentração Inibitória Mínima
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CPCN-Pró Mata	Centro de Pesquisa e Conservação da Natureza Pró-Mata
Cr	Cromo
C _{ss}	Concentração de sólido adsorvente
DPPH	Radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil
EA	Extrato aquoso
EC ₅₀	Concentração eficiente para quantificação da análise antioxidante
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia Coli</i>
F (%)	Frequência percentual de detecção de um aroma
FID	Detector de ionização de chama
FM	Frequência Modificada
I (%)	Intensidade percentual média de um atributo de aroma
INT	p-iodonitrotetrazolium violet (sal de tetrazólio)
IR	Índice de Retenção
KI	Índice de Kovats
LAPA	Laboratório de Processos Ambientais
LASOP	Laboratório de Separação e Operações Unitárias
LOPE	Laboratório de Operações Unitárias

MSE	Erro médio Quadrático
NBR	Norma Brasileira
OE	Óleo Essencial
PAM	Plantas Aromáticas, Medicinais e Condimentares
<i>P. desiderabilis</i>	<i>Pentacalia desiderabilis</i> (Velloso) Cuatrec.
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
$R_{\%}$	Rendimento percentual do processo extrativo
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
UV	Ultravioleta
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
vs.	<i>Versus</i>
%DPPH	Percentual de DPPH consumido

RESUMO

SILVA, L. E-K. **Abordagem ambiental aliada ao estudo da extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. por arraste a vapor.** Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Devido às frequentes atividades biológica, antimicrobiana e antioxidante, os óleos essenciais despertam interesse em diversas indústrias, tais como alimentícia, farmacêutica, cosmética, de perfumaria, higiene e limpeza, como também na fabricação de tintas e no controle biológico de pragas agrícolas. Com o crescimento do mercado surgem debates sobre alternativas de desenvolvimento econômico, social e que, ao mesmo tempo, preservem a natureza de modo a manter os recursos naturais disponíveis para as próximas gerações. Com o objetivo de ampliar estudos que apresentem discussões sobre o tema preservação ambiental, realizou-se uma pesquisa teórica e prática em relação ao processo de extração do óleo essencial da planta aromática *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec., através da obtenção e caracterização do produto aliado a propostas para a destinação dos resíduos gerados. Para tanto, a extração foi realizada com um equipamento em escala piloto de destilação por arraste a vapor em três diferentes condições de pressões. Após o processo extrativo, são produzidos: o óleo essencial e os resíduos líquidos (extrato aquoso e hidrolato) e sólidos (planta aromática remanescente). Três modelos matemáticos foram testados para simulação do processo de extração. Avaliou-se a capacidade de atividade antioxidante e antimicrobiana do extrato aquoso e do óleo, sendo que este último também foi estudado em relação a sua composição química e seu aroma. Analisou-se a utilização dos resíduos sólidos como possíveis bioissorventes mediante ensaios de adsorção com azul de metileno, cafeína e cromo. De acordo com os dados experimentais, o modelo difusivo unidimensional para geometria retangular mostrou-se o mais adequado. Os resultados também apresentaram que o óleo essencial, assim como os resíduos sólidos e líquidos avaliados, possuem potenciais biotecnológicos a serem explorados.

Palavras-chave: óleo essencial, arraste a vapor, resíduos, meio ambiente.

ABSTRACT

SILVA, L. E-K. **Environmental approach combined to the study of essential oil extraction from *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. by steam distillation.** Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Due to the usual biological, antimicrobial and antioxidant activities, the essential oils have a potential interest in several industries as food, pharmaceutical, cosmetics, perfumery, hygiene and cleaning, in the manufacture of paints and in biological control of the agricultural pests. With the market's growth, alternatives have been sought for economic and social development, while the nature is preserve in to keep natural resources available for the next generations. Aiming at further discussions on the theme environmental preservation, a theoretical and practical research was introduced through the essential oil extraction process of the aromatic plant *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec., by obtaining and characterizing the product allied to proposals for the generated residues destination. In order, the extraction process was done with a pilot steam distillation unit at three different pressure conditions. After the extractive method, are produced: the essential oil and the liquid (aqueous extract and hydrolyzate) and solids (remaining aromatic plant) residues. Three mathematical models were tested to simulate the extraction process. The antioxidant and antimicrobial activity of oil and aqueous extract was evaluated. The essential oil's chemical composition and aroma was also studied. The solid residue was assess as a possible biosorbent for the adsorption of methylene blue, caffeine and chromium. According to the experimental data, the diffusive one-dimensional model for rectangular geometry proved to be the most adequate. The results also showed that the extracted essential oil, as well as the evaluated solid and liquid residues, have biotechnological potential to be explored.

Key words: essential oil, steam distillation, residues, environment.

1. INTRODUÇÃO

Os vegetais possuem uma grande importância dentro da biosfera. São utilizados como fonte de alimentos, de defesa e ataque, em materiais para o vestuário, em habitações e utensílios domésticos, na produção de meios de transporte, assim como em utensílios para manifestações artísticas, culturais e religiosas e, também, como meio restaurador da saúde. Por ser uma fonte renovável e, em grande parte, controlável pelo homem, o aproveitamento de materiais vegetais como fonte de produtos naturais é extremamente vantajoso (SIMÕES *et al.*, 2008).

Define-se como planta aromática, o material vegetal que possui a capacidade de gerar produtos com aroma por algum processo físico-químico. Utilizadas isoladamente, ou depois de processadas, as plantas aromáticas, medicinais e condimentares (PAM) têm conquistado grande interesse e procura tanto por produtores, quanto por consumidores. Isso ocorre devido ao valor ornamental das PAM aliado às suas diversas características biológicas capazes de determinar múltiplas aplicações nas indústrias química, alimentar, de cosmética e perfumaria (FIGUEIREDO; PEDRO; BARROSO, 2014).

Em relação aos compostos produzidos pelas plantas aromáticas, evidenciam-se os óleos essenciais (OE) e seus constituintes que, com o aumento da procura comercial por alternativas aos produtos sintéticos, faz-se uma opção interessante devido à variada gama de propriedades que possuem (PIRES, 2017). Essas substâncias podem ser destacadas por serem produtos naturais biodegradáveis, apresentarem baixa toxicidade para os mamíferos e, conseguirem desempenhar, simultaneamente, funções biológicas superiores aos seus respectivos compostos sintéticos (FIGUEIREDO; PEDRO; BARROSO, 2014).

O desenvolvimento agrônômico de plantas aromáticas aliado a inserção de metodologias analíticas avançadas para a extração e determinação da composição de óleos essenciais fomentam o crescimento da produção dos mesmos na América

Latina (SARTOR, 2009). A destilação por arraste a vapor d'água, operação unitária baseada na diferença de solubilidade, é o processo extrativo mais utilizado pela indústria essencial. Esta técnica viabiliza o processamento de quantidades significativas de material vegetal de uma única vez e, conseqüentemente, possui uma maior simplicidade e um menor custo para a empresa (SERAFINI *et al.*, 2001). Outros diferentes métodos extrativos de óleos naturais podem ser utilizados levando-se em conta, principalmente, o valor comercial do produto e o órgão da planta onde se concentra o OE (BIASI; DESCHAMPS 2009). Deve-se ressaltar que as diversas metodologias existentes conduzirão à obtenção de diferentes extratos e, sendo assim, os óleos essenciais possuirão diferentes tipos de atividade biológica e/ou toxicidade (FIGUEIREDO; PEDRO; BARROSO, 2014).

A espécie selecionada como matéria-prima para a realização do presente trabalho consiste na planta aromática *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec, mais conhecida como catião-trepador e pertencente à família Asteraceae. Esta escolha ocorreu em virtude da vasta disponibilidade do material vegetal na região sul do Brasil e por ser uma planta pouco estudada.

Oliveira (2015) apresentou um estudo baseado na caracterização físico-química dos rejeitos industriais gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor das seguintes plantas aromáticas: alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), pimenta longa (*Piper hispidinervum* C. CD.), pinus taeda (*Pinus taeda* L.) e pinus elliottii (*Pinus elliottii* Engelm). Com as análises realizadas, observou-se que os resíduos concebidos do método de destilação utilizado apresentavam potencial impactante para o meio ambiente em virtude de seus valores estarem em desacordo com os estabelecidos na legislação ambiental específica vigente (CONAMA n.º 357/2005; CONAMA n.º 430/2011 e CONSEMA n.º 128/2006).

Cadermatori (2015) expõe que a problemática ambiental envolve a dificuldade em se obter um equilíbrio entre a manutenção de um meio ambiente saudável e o desenvolvimento econômico/industrial possibilitado pelos avanços da ciência e da técnica. É preciso considerar que o aumento do consumo, além de causar um agravamento nesta questão, também intensifica a exploração dos recursos naturais e, como consequência, a degradação ambiental. Sendo assim, o maior desafio da gestão de resíduos no mundo é em razão da natureza, qualidade e destinação dos rejeitos produzidos (BÜRING; MEDEIROS, 2017).

Neste contexto, a presente dissertação está relacionada com a extração por arraste a vapor d'água do óleo essencial de *P. desiderabilis* e a análise das suas potencialidades de uso. Isto estará aliado a uma abordagem ambiental, na qual também serão estudadas maneiras de reaproveitamento dos resíduos sólidos (planta aromática remanescente da destilação) e líquidos (extrato aquoso) gerados no processo, visando uma argumentação sustentável e viável. Na literatura não se encontram pesquisas que apresentem essa discussão, o que torna o trabalho inédito.

Segundo Sgarbi *et al.* (2008), os estudos que envolvem o tema sustentabilidade têm apresentado um crescente interesse na comunidade acadêmica, despertado não somente nos estudiosos da área socioambiental, mas também nos pesquisadores de temas como estratégia, competição, gestão, dentre outros. Sendo assim, este trabalho visa estar de acordo com os princípios social (estudo dos benefícios do OE), ambiental (análise para a reutilização dos resíduos gerados no processo) e econômico (OE - produto com valor agregado e resíduos - subprodutos para outros fins).

Buscando uma melhor compreensão das discussões propostas, a presente pesquisa se encontra estruturada em seis momentos. Primeiramente, nesta parte introdutória, faz-se uma breve apresentação da temática proposta, assim como se expõem os objetivos da pesquisa. Em seguida, encontram-se os objetivos específicos e o aporte teórico, sendo este baseado em alguns termos norteadores, tais como: óleo essencial, arraste a vapor, resíduos e meio ambiente. Posteriormente, apresentam-se os procedimentos metodológicos utilizados para embasar o desenvolvimento das reflexões suscitadas para a presente comunicação. Os resultados e discussões aparecem logo em seguida, estando estes estruturados conjuntamente. Por fim, têm-se as considerações finais das informações apresentadas e as propostas apresentadas para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a análise do óleo essencial obtido através do processo de extração de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. por arraste a vapor d'água, identificando as potencialidades de uso não somente do produto, como do extrato aquoso (EA) e do resíduo sólido gerado.

2.1. Objetivos Específicos

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

- Realizar a extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* por arraste a vapor, variando a condição de pressão do sistema em 1, 2 e 3 bar e em duplicatas para cada uma das pressões utilizadas;
- Obter dados experimentais das curvas de extração massa de óleo extraída *versus* tempo.
- Testar três modelagens matemáticas existentes na literatura e estabelecer a mais adequada para o processo extrativo em questão;
- Identificar a composição química do óleo essencial por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas;
- Realizar a análise olfatométrica do óleo essencial por cromatografia gasosa/olfatometria;
- Verificar existência de atividade antioxidante e antimicrobiana no óleo essencial e no extrato aquoso;
- Avaliar a utilização do resíduo sólido seco na adsorção de contaminantes impactantes ao meio ambiente, variando o pH.

- Escolher o contaminante que apresentar o melhor resultado no processo de adsorção e dar continuidade aos estudos analisando a concentração ótima de sólido adsorvente e o tempo de residência.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma base teórica, fundamentada em uma revisão bibliográfica subdividida em sete partes, compreendendo os principais assuntos abordados no presente trabalho.

3.1. Produtos Naturais

É provável que uma das primeiras formas de aproveitamento de produtos naturais seria na busca por alívio e cura de doenças do corpo humano através da ingestão de ervas e folhas. Com o desenvolvimento das civilizações mundiais, os recursos naturais também foram empregados na medicina, no controle de pragas agrícolas e em mecanismos de defesa biológica (VIEGAS JR. *et al.*, 2006). O uso de produtos naturais como matéria-prima para a síntese de substâncias bioativas, especialmente fármacos, tem sido amplamente relatado ao longo do tempo (SIMÕES *et al.*, 2008). Já os estudos da fitoquímica clássica permitiram o isolamento e a identificação estrutural detalhada de mais de 100.000 produtos naturais de uma enorme diversidade estrutural (SERAFINI *et al.*, 2001), o que facilitou o uso destes produtos em diferentes segmentos das indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos.

Os mecanismos de defesa dos vegetais evoluíram com a finalidade de protegê-los diante de condições ambientais adversas, como por exemplo, ataques de microrganismos, insetos ou animais, além de auxiliarem na adaptação e regulação das condições em que se encontram. O resultado disto é a existência de uma imensa variedade e complexidade de metabólitos especiais biossintetizados pelos mesmos. Sendo assim, é possível comparar as plantas a um vasto laboratório de síntese orgânica, descendente de milhões de anos de desenvolvimento e adequação sobre a terra (VIEGAS JR. *et al.*, 2006).

Balunas e Kinghorn (2005) afirmam que a correta identificação botânica da espécie que se deseja pesquisar é um dos aspectos imprescindíveis, devido ao fato de que uma mesma espécie pode ser conhecida por diferentes nomes em regiões distintas. O que também pode ocorrer é que as variadas espécies de plantas podem ser denominadas da mesma maneira nas numerosas regiões geográficas existentes. De fato, o aproveitamento das plantas com as quais a espécie humana sempre conviveu ainda é uma fração muito pequena, o que torna, em um todo, o reino vegetal como uma grande incógnita (PINTO *et al.*, 2002).

A história do Brasil está intimamente relacionada à busca por novas especiarias e ao comércio de recursos naturais, que determinaram as inúmeras disputas de posse e, por fim, a colonização portuguesa. Este país dispõe da maior floresta equatorial e tropical úmida do planeta, possuindo uma grande riqueza de seu litoral e de sua flora, com grande diversidade genética e olfativa e, sendo assim, não pode abdicar de sua vocação para estes recursos naturais (PINTO *et al.*, 2002).

Segundo a pesquisa de Gomes (2009), o mercado de produtos naturais está se tornando um importante segmento do varejo. A expansão e consolidação deste comércio ocorre devido ao crescimento da oferta, à facilidade de acesso a uma maior variedade e ao declínio dos preços. O estudo realizado por este autor mostrou que a importância do setor destes produtos, para o mercado consumidor, tem raízes no movimento mundial da sociedade contemporânea na busca e aspiração por maior e melhor qualidade de vida, o que está relacionado basicamente a dois grandes temas: saúde e meio ambiente. A Figura 3.1 detalha os diversos aspectos demandados pela sociedade, desde o aproveitamento de recursos naturais em cosméticos, na medicina, alimentação, perfumaria entre outros setores.

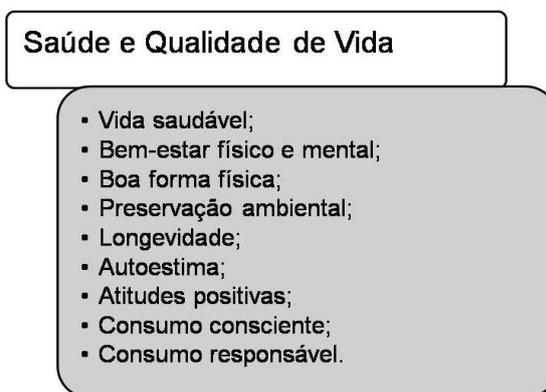


Figura 3.1. Valores e conceitos associados ao pensamento do consumidor de produtos naturais.
Fonte: adaptado de Gomes (2009).

Os investimentos feitos por fabricantes de matérias-primas, o aumento no número de lojas e a expansão de redes que comercializam esses produtos são notáveis. Como ideia da prosperidade desse segmento, temos os supermercados que dedicam seções inteiras e cada vez maiores à categoria dos produtos naturais (GOMES, 2009).

Entre o conjunto de produtos naturais utilizados no desenvolvimento de medicamentos, foram desenvolvidas pesquisas com o objetivo de identificar as atividades antifúngicas, antibacterianas, fungistáticas, bacteriostáticas e as concentrações inibitórias mínimas (CIM) dos óleos voláteis (LUCAS, 2015). Como afirma Bidilack *et al.* (2000), também há estudos em relação ao combate de microrganismos como *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes* empregando-se extratos de plantas e os óleos essenciais.

3.2. Plantas Aromáticas

Produtos aromáticos podem ser descritos como aqueles que, sem avaliar a sua qualidade comercial ou estética, possuem odor ou até mesmo um sabor característico (BANDONI, 2008).

Considerando a origem biológica e o significado comercial, percebe-se como é amplo o universo das plantas aromáticas, que possuem como uma de suas valiosas virtudes, a variabilidade genética. A esta variabilidade deve-se somar fatores ecológicos, culturais, metodológicos, agrícolas e industriais, referentes ao propósito de estimarem-se, quantitativamente, as plantas aromáticas existentes (STEFFENS, 2010).

O Brasil possui um território de dimensões continentais, ou seja, é um país enorme e com inúmeras regiões, nas quais podem ocorrer clima e solo diferentes. Este fato acaba dificultando a definição do comportamento das espécies aromáticas, devido a elas poderem apresentar diferenças no desenvolvimento e no metabolismo secundário. Por outro lado, há a possibilidade de que sejam localizados microclimas favoráveis para o cultivo das mais diversas espécies, desde as de clima tropical até as de clima temperado (BIASI; DESCHAMPS, 2009).

Bandoni (2008) pontua a consideração de que somente as plantas aromáticas autênticas na natureza apresentavam características para a espécie, porém tem se

admitido também o cultivo das mesmas. A vantagem disto não está relacionada somente com o meio ambiente, mas pode também oportunizar benefícios para as propriedades destinadas a este fim, como por exemplo, a utilização de plantas cultivadas como matéria-prima para os produtos aromáticos. Quando o objetivo é uma produção comercial, diferindo de um plantio doméstico, cuidados especiais devem ser tomados com relação à origem e à identificação das sementes e mudas, ao cultivo e manejo, à colheita e à seleção da matéria-prima vegetal (WOLFFENBÜTTEL, 2010).

Devido à elevada demanda mundial dos seus óleos essenciais, muitas espécies exóticas apresentam grande potencialidade para o cultivo, além das espécies aromáticas nativas. Como exemplo disto tem-se a menta, o eucalipto, o vetiver, o patchouli, melaleuca, a lavanda entre outras espécies exóticas, numerosamente disseminadas no território nacional. Já existe tecnologia suficiente disponível para o cultivo de algumas dessas espécies, entretanto, outras ainda necessitam de conhecimentos básicos, desde a produção de mudas até os procedimentos para extração do óleo essencial com qualidade (BIASI; DESCHAMPS, 2009).

3.3. *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec.

Também denominada como *Senecio desiderabilis* e com nome popular de catião-trepador, a espécie *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. é nativa do Rio Grande do Sul e pertence à Família Asteraceae. Apresentando aproximadamente 1.535 gêneros e cerca de 23.000 espécies conhecidas, agrupadas em três subfamílias e 17 tribos, as Asteráceas possuem grande importância econômica, segundo Bremer (1994). Estas plantas são cultivadas como ornamentais, medicinais, apícolas, oleaginosas, aromáticas, inseticidas, comestíveis e, além disto, havendo espécies potencialmente tóxicas para animais e para o homem ou até mesmo invasoras causando danos às lavouras (BERETTA *et al.*, 2008).

O gênero *Pentacalia* Cass. compreende cerca de 205 espécies distribuídas ao longo da América Tropical (Jeffrey 1992). Hind (1993) citou a ocorrência de duas espécies brasileiras: *P. desiderabilis* (Velloso) Cuatrec., que ocorre no sudeste e no sul do país, e *P. tropicalis*, encontrada apenas no Espírito Santo e no Rio de Janeiro.

A planta em estudo particulariza-se pela sua aparência de arbusto (Figura 3.2), capítulos radiados agrupados em panícula e flores amarelas (Figuras 3.3 e 3.4).



Figura 3.2. Partes aéreas de *P. desiderabilis*.

Fonte: IFFSC - Marcio Verdi (2009).



Figura 3.3. Flores de *P. desiderabilis*.

Fonte: IFFSC - Marcio Verdi (2010).



Figura 3.4. Folhas de *P. desiderabilis*.

Fonte: IFFSC - Luis Funez (2010).

A espécie é endêmica do Brasil (SAKA; LOMBARDI, 2016) e ocorre, principalmente, nos campos de cima da serra, encosta inferior do nordeste e encosta superior do nordeste do Estado do Rio Grande do Sul (MATZENBACHER, 1998). É frequente, sobretudo, onde a vegetação é, em geral, mais baixa e menos densa (matas de encostas íngremes), o que permite uma maior penetração da luz (CABRERA; KLEIN, 1975).

Ferreira (2014) comenta que as espécies de *Pentacalia* já estudadas são reconhecidamente produtoras de classes de substâncias com potencial de atividade antifúngica e citotóxica.

Romoff (2011) analisou a atividade inibidora da enzima acetilcolinesterásica (utilizada no tratamento sintomático da doença de Alzheimer) e observou que o quinóide (Jacaranona), presente em extratos de *Pentacalia desiderabilis*, possuía esta potencial ação inibidora.

Deuschle *et al.* (2007) descreveu a avaliação da atividade antimicrobiana, frente à leveduras e bactérias de uma fração sesquiterpênica, obtida a partir do extrato diclorometano (CH_2Cl_2) de *Senecio desiderabilis* Velloso (Asteraceae) e do germacreno D, isolado a partir desta. A fração sesquiterpênica evidenciou moderada atividade antimicrobiana frente à *Candida albicans*, *Candida albicans*, *Candida krusei*, *Micrococcus luteus* e *Escherichia coli*. O germacreno D não inibiu o crescimento dos microrganismos testados.

Morais (2012) apresentou um estudo para a seleção de novos compostos antiprotozoários da flora brasileira e concluiu que a fase CH_2Cl_2 do extrato de metanol (MeOH) obtido a partir das folhas de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. (Asteraceae) demonstrou atividades anti-leishmaniais, anti-maláricas e anti-tripanosomíacas in vitro.

3.4. Óleos Essenciais

A espécie vegetal produz metabólitos primários e, também, metabólitos não utilizados diretamente para a sua alimentação e nutrição, chamados secundários (alcaloides, flavonoides, saponinas e óleos essenciais). Para a sobrevivência das plantas é determinante que elas produzam e armazenem, em quantidades e composições diferentes, compostos conhecidos como óleos essenciais, que exercem as seguintes funções, dentre outras, no vegetal: autodefesa; atração e proteção contra perda de água e aumento de temperatura foliar (WOLFFENBÜTTEL, 2010).

Os óleos essenciais também podem ser denominados de óleos voláteis ou óleos etéreos. Estes termos derivam de algumas de suas características físico-químicas. A denominação de “óleo” é designada pelo fato de serem, à temperatura ambiente, geralmente, líquidos de aparência oleosa e difere-se dos óleos fixos (mistura de substâncias lipídicas, obtidas geralmente em sementes) pela sua característica principal, a volatilidade. O que designa nome etéreo é a sua solubilidade em solventes apolares como o éter (SIMÕES *et al.*, 2008).

Biasi e Deschamps (2009) apresentam a classificação dos constituintes dos óleos essenciais em duas classes químicas distintas: terpenoides e fenilpropanoides (Figura 3.5). A maioria dos constituintes está incluída nos terpenoides, porém, os fenilpropanoides são de extrema importância em algumas espécies aromáticas para conferir o odor e sabor característicos. É considerável ressaltar que os óleos essenciais possuem muitos componentes (algumas delas chegando a 300), cada qual com suas diferentes aplicações terapêuticas e que, desta forma, fazem com que o OE tenha ação ampla e variada. Além disso, estes componentes estão em concentrações distintas. Alguns deles podem chegar ao percentual de concentração acima de 84% do total, designados compostos majoritários, outros em menores teores e outros abaixo de 0,1%, considerados traços (WOLFFENBÜTTEL, 2010).

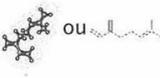
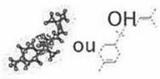
Estrutura química	Exemplo
Terpenos (10 carbonos = C ₁₀) (constituídos de duas unidades de isoterpeno C ₅)	 ou  (Mirceno)
Sesquiterpenos (15 carbonos = C ₁₅) (constituídos de três unidades de isoterpeno C ₅)	 ou  (Alfa-bisabolol)
Fenólicos	 ou  (Timol)
Fenilpropanoicos (constituídos da estrutura do fenol e do propano, C ₃)	 ou  (Eugenol)

Figura 3.5. Principais estruturas químicas dos componentes dos óleos essenciais.

Fonte: WOLFFENBÜTTEL, 2010.

Apesar de todos os órgãos de uma planta poderem acumular óleos voláteis e a sua composição poder variar segundo a localização e maturação do órgão ou planta, esses se encontram com mais frequência em órgãos como flores, folhas, cascas, tronco, galhos, raízes, rizomas, frutos ou sementes (SIMÕES *et al.*, 2008). Sendo assim, os óleos essenciais de uma mesma planta serão diferentes quando forem extraídos de partes diferentes da espécie vegetal, cultivados de formas diferentes e/ou extraídos por métodos diferentes. Essa variação na composição química é proveniente da constante oscilação do metabolismo da planta, enquanto viva (WOLFFENBÜTTEL, 2010). As metodologias de análise do OE e seus constituintes apresentaram um significativo avanço decorrente da evolução de aparelhos de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), os quais são empregados rotineiramente, por exemplo, na indústria de essências (PINTO *et al.*, 2002).

Simões *et al.* (2008) ainda complementa que o tipo do cultivo e o ambiente no qual o vegetal se desenvolve também influenciam a composição química dos óleos etéreos. O período de exposição ao sol pode provocar uma perda quantitativa importante do óleo existente no vegetal, portanto a coleta das plantas ricas em OE deve ser, preferencialmente, bem cedo pela manhã ou à noite. Como cada espécie

reage de forma diferenciada, o grau de hidratação do terreno e a presença de micronutrientes (N, K, P) também devem ser levados em consideração.

Como características dos óleos essenciais, podemos destacar o sabor geralmente ácido e picante; são incolores ou amarelados quando recentemente extraídos (existem exceções, como o óleo de camomila, que possui coloração azulada devido ao seu alto teor em azulenos); em geral, são muito instáveis, podendo sofrer modificações físico-químicas mesmo após a sua extração, principalmente na presença de ar, luz, calor, umidade e metais; aromatizam as soluções aquosas do processo, denominadas hidrolatos, mesmo apresentando solubilidade limitada em água; na sua maioria, possuem índice de refração e são opticamente ativos, o que possibilita a sua identificação e controle da qualidade (VITTI; BRITO, 2003).

Serafini *et al.* (2003) conceitua, então, as essências como sendo o material volátil presente em espécies vegetais e, geralmente, de odor e fragrância característicos, sem esquecer a sua vasta possibilidade de aplicações. Muitas destas substâncias podem ser utilizadas como fonte de matéria-prima na indústria de perfumaria e cosméticos, farmacêutica, na de produtos de higiene e limpeza, de alimentos e de tintas (BIASI; DESCHAMPS, 2009). Também possuem boa atuação na proteção de culturas agrícolas, contra doenças e pragas, com a vantagem de não se acumularem no ambiente e terem um largo espectro de ação, o que diminui o risco de desenvolvimento de estirpes patogênicas resistentes (FIGUEIREDO; PEDRO; BARROSO, 2014).

Os óleos voláteis de plantas são conhecidos e aproveitados por suas propriedades biológicas, especialmente antibacteriana, antifúngica e antioxidante (DEANS; WATERMAN, 1993). Há evidências, ademais, de que alguns compostos antioxidantes sintéticos amplamente utilizados na indústria podem promover o desenvolvimento de células tumorais (BOTTERWERCK *et al.*, 2000). Sendo assim, novos compostos naturais com atividade antioxidante vêm sendo estudados por serem capazes de proteger os sistemas biológicos (especialmente as membranas lipídicas) dos danos produzidos pelo estresse oxidativo, considerado uma das causas principais do envelhecimento, das doenças degenerativas e do câncer (COZZI *et al.*, 1997).

A nível global, a demanda por essências vem se intensificando constantemente, o que, conseqüentemente, incentiva os fabricantes a aumentar a

produção para atender a crescente procura e também explorar mais o mercado. Como os consumidores estão se tornando cada vez mais conscientes dos benefícios dos óleos essenciais para a saúde, aumentaram-se as preferências por alimentos e bebidas que contenham os mesmos como aditivos. Em 2017, o comércio de óleo de laranja foi o que representou a maior participação de mercado, sendo Brasil, EUA, China, Índia e México os principais produtores deste OE. O tamanho desse segmento é projetado para chegar a US\$ 11,19 bilhões até 2022 (MARKETS, 2017).

A produção de óleos essenciais no Brasil é viável e rentável, porém sofre problemas crônicos como falta de padrão de qualidade, representatividade e baixos investimentos no setor e necessita, além de incentivos governamentais suficientes, a formalização de parcerias de centros de pesquisa, universidades e iniciativa privada. Isto é fundamental na busca pelo desenvolvimento de técnicas de cultivo, seleção e melhoramento de plantas, de modo a se obter produtos com qualidade e preço para disputar o mercado internacional (BIZZO, 2013).

3.5. Processos para a Obtenção de Óleos Essenciais

Biasi e Deschamps (2009) explicam que é necessário levar em conta o valor comercial do produto e o órgão da planta onde se concentra o óleo essencial para a escolha do melhor método de extração do mesmo. Diferentes processos podem ser utilizados, sendo que cada técnica de extração tem a capacidade de produzir um tipo diferente de óleo essencial, com uma composição química distinta, ainda que se utilize a mesma espécie vegetal (WOLFFENBÜTTEL, 2010). Os óleos essenciais obtidos a partir de plantas por diferentes técnicas extrativas fazem parte de um campo de expressiva importância no estudo dos produtos naturais (SERAFINI *et al.*, 2001).

Os procedimentos extrativos mais utilizados incluem a hidrodestilação e a destilação por arraste a vapor. Devido às características químicas dos constituintes do óleo essencial (como a alta volatilidade e a baixa estabilidade em condições de altas temperaturas), desenvolveu-se, juntamente com a crescente exigência do mercado consumidor, o método de extração por fluido supercrítico. Quando a essência da espécie aromática apresenta alto valor comercial e baixo rendimento, como o jasmim, as técnicas de *enflourage* (enfloração) e extração por solventes orgânicos podem ser empregadas. Outro método que pode ser aplicado é a

prensagem a frio, comum na extração de OE de frutos cítricos, como a laranja e o limão. Embora não praticada para extração em escala comercial, a técnica de *head space* é utilizada para capturar aromas voláteis, principalmente de flores, possibilitando sua reconstituição com a mistura posterior dos constituintes identificados (BIASI; DESCHAMPS, 2009).

Cassel e Vargas (2006) abordaram as vantagens e as desvantagens de alguns métodos, modelando a extração do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*), em escala laboratorial, e utilizando um modelo difusivo. Os autores promoveram, com este estudo, uma boa predição do comportamento da curva rendimento *versus* tempo, passível de utilização no *scale up* para a escala industrial.

Em relação à obtenção de óleos essenciais, em específico, dois processos serão descritos a seguir.

3.5.1. Hidrodestilação

A hidrodestilação é uma técnica utilizada predominantemente em escala laboratorial. Serafini *et al.* (2001) explica o princípio deste método como sendo a evaporação de uma mistura de vapor d'água e componentes voláteis presentes na matéria-prima vegetal, onde, posteriormente, estes compostos serão condensados. Devido à imiscibilidade dos compostos orgânicos em água e à formação de duas fases líquidas, é viável separar as correntes efluentes. A principal desvantagem deste método é o contato direto entre a água quente e a planta in natura que, por um longo tempo, tem como consequência a possível degradação dos compostos termossensíveis responsáveis pela fragrância dos óleos essenciais obtidos. Normalmente, o equipamento *clevenger* (Figura 3.6) é utilizado para extração do OE por hidrodestilação em laboratório.

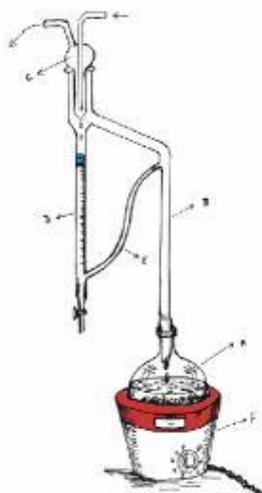


Figura 3.6. Aparelho de *Clevenger*.

Fonte: Rozwalka, 2003.

3.5.2. Destilação por arraste a vapor

A extração por arraste a vapor é a operação unitária mais utilizada pela indústria essencieira e se baseia na diferença de solubilidade, em vapor, de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal (SERAFINI *et al.*, 2001). Segundo Guenther (1976), a indústria prefere esta técnica devido à sua maior simplicidade e economia, possibilitando o processamento de grandes quantidades de material vegetal de uma única vez. Além deste fato, o custo deste método é mais baixo quando comparado com outras tecnologias mais avançadas, como exemplo, a extração com fluido supercrítico (CASSEL; VARGAS, 2006).

Conforme Cassel *et al.* (2009), este processo extrativo do óleo essencial é fundamentado na passagem de vapor de água à temperatura de aproximadamente 100°C por um leito fixo de planta aromática. Pelo efeito da temperatura do vapor em fluxo ascendente, há o aumento da pressão interna das células devido à vaporização parcial do óleo em seu interior que ocasiona o rompimento das células odoríferas da planta aromática. A distribuição da matéria-prima no extrator deve ser feita de maneira que permita o maior contato de sua superfície com o vapor. Sendo assim, em contato com o vapor, o óleo é arrastado para ao topo do vaso extrator e, após, segue em direção ao condensador. Isto ocorre devido à diferença de pressão entre a entrada de vapor no vaso extrator e o bocal de saída de produto do condensador. Água e óleo essencial são conduzidos, por gravidade, do bocal de saída do condensador ao vaso

de decantação/separação, chamado de vaso florentino, para, então, ocorrer a separação do condensado em duas fases líquidas: oleosa e aquosa (CASSEL; VARGAS, 2008). A Figura 3.7 exibe a representação do fluxograma do processo descrito.

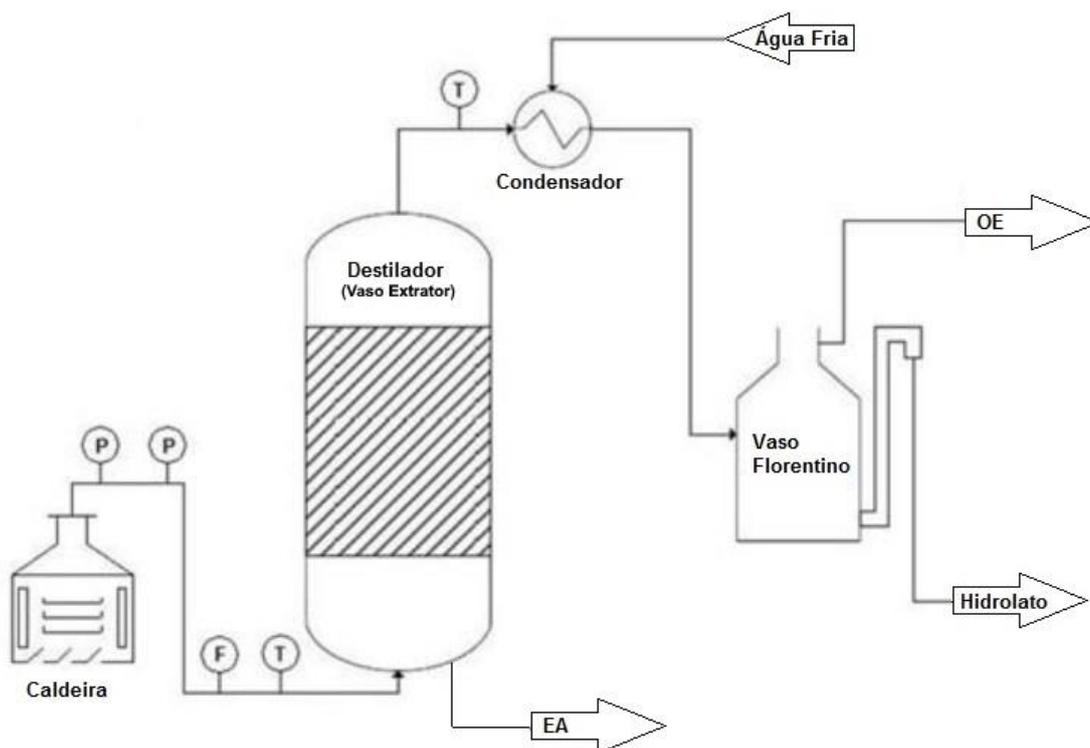


Figura 3.7. Fluxograma do processo de extração por arraste a vapor.

Fonte: adaptado de TORRES, 2010.

Serafini *et al.* (2001) ainda complementa que o aquecimento do sistema é feito por fogo direto ou pela utilização de caldeiras geradoras de vapor (para fornecimento de vapor superaquecido que é injetado diretamente na parte inferior do destilador). Para garantir a passagem uniforme de vapor d'água através da matéria-prima e facilitar a carga e a descarga, os vasos extratores são, geralmente, cilíndricos e de aço inoxidável. O tempo de destilação é determinado por fatores técnicos e econômicos. Se a extração for rápida, o produto apresentará os constituintes mais voláteis, porém destituído de suas melhores características. Se a extração for prolongada, o custo da essência será mais elevado e o produto poderá apresentar compostos não apreciáveis. Para a otimização do processo, são necessários testes

laboratoriais visando encontrar-se o menor custo possível de extração aliado a boa qualidade do produto.

A água remanescente de todo o processo, separada do óleo no vaso florentino, é denominada de água floral, destilado, hidrosol ou hidrolato. Ela retém muitas das propriedades terapêuticas da planta, mostrando-se útil tanto em preparados para a pele, como até mesmo de uso oral no tratamento da saúde interna. Em muitos casos, os hidrosóis são preferidos aos óleos essenciais por serem mais suaves, principalmente em se tratando de produtos para crianças ou quando uma maior diluição dos óleos se faz necessária (OLIVEIRA, 2007).

Durante o processo de destilação, a água, a acidez e a temperatura podem provocar a hidrólise de ésteres, rearranjos, isomerizações, racemizações e oxidações (SIMÕES *et al.*, 2008). Após o processo de extração por arraste a vapor, constata-se a existência da geração de resíduos sólidos (planta remanescente no vaso extrator) e líquidos (efluente líquido/extrato aquoso retirado do fundo do extrator), os quais são, normalmente, descartados na natureza.

3.6. Modelagem Matemática

A modelagem matemática dos processos de extração de óleos essenciais é um passo inevitável no projeto de plantas industriais com boas condições de operação no processo de destilação por arraste a vapor. De suma importância, esta permite a simulação e otimização de processos físico-químicos, representando adequadamente o sistema físico operacional e possibilitando alternativas estratégicas para os cálculos das condições das variáveis da destilação. Ou seja, é a ferramenta que permite prever o comportamento das extrações e, conseqüentemente, reduz a necessidade da realização de procedimentos experimentais para conhecer o comportamento do processo de extração (CASSEL *et al.*, 2009).

Além da temperatura e da pressão de operação, os tamanhos das partículas dos vegetais, o tempo de extração e a vazão de solvente devem ser considerados no estudo de extração sólido-fluido. Estes fatores são levados em conta para a construção de um modelo matemático do processo de extração, pois influenciam a taxa e o rendimento do mesmo (SARTOR, 2009).

De acordo com a literatura, existem diferentes modelos que regulam o fenômeno de extração e, entre eles, há uma classe com origem no balanço material realizado numa porção do leito de extração, que origina um conjunto de equações diferenciais parciais lineares, cuja solução seja factível, favorecendo assim o ajuste de parâmetros desconhecidos (REVERCHON, 1996; VARGAS *et al.*, 2006). Com tais parâmetros determinados, o processo de simulação fica viabilizado e várias condições poderão ser testadas sem a necessidade de construção de dispositivos experimentais com maiores dimensões. A partir destes resultados, poder-se-á lançar previsões sobre as quantidades extraídas e, desta forma, a análise de comportamento do processo mediante a mudança de valores numéricos para os diversos parâmetros existentes no modelo físico fica viabilizada. Com a rotina computacional implantada, fica facilitada a previsão de dimensionamentos e recursos necessários para um processo em diferentes escalas (*scale-up*).

Almeida *et al.* (2013) realizou simulações matemáticas dos dados experimentais da extração supercrítica de *Hypericum caprifoliatum* por meio de três modelos, com o objetivo de aprimorar os conhecimentos sobre esta tecnologia. O autor concluiu que os melhores resultados foram obtidos com o modelo proposto por Reverchon (1997), o qual baseia-se em balanços de massa diferenciais realizados ao longo do leito de extração para as fases fluida e sólida, e com uma relação de equilíbrio linear para avaliar a concentração na interface entre as fases. Nesta modelagem, a densidade do solvente e sua taxa mássica são constantes ao longo do leito e considera-se relevante tanto a geometria quanto a proporção entre o volume e a superfície da partícula. Como parâmetros ajustáveis têm-se a difusividade do soluto no interior do sólido (a resistência à transferência de massa oferecida pela fase sólida é muito maior do que a da fase fluida) e a constante do equilíbrio entre fases, sendo o extrato obtido assumido como um componente único.

Nas bibliografias referentes à modelagem de transferência de massa, existe uma categoria de modelos embasada no contato de células intactas e células quebradas no leito por onde permeia o solvente. Neste tipo de modelo, as células que contêm o soluto de fácil acesso são esgotadas facilmente, determinando uma etapa do processo extrativo. Uma segunda etapa do processo se caracteriza pela extração tanto a partir de células com soluto de fácil acesso como a partir de células intactas, dependendo da região física que se considera no leito extrativo. Esta etapa é presente

até que se considere a remoção total do soluto de fácil acesso, ou seja, quando em qualquer porção do leite ocorre a remoção do soluto de difícil acesso (células intactas), caracterizando a última etapa da extração. Sovová (1994) estabelece cuidadosamente estas etapas em seu modelo matemático e amplia esta discussão em um trabalho posterior (SOVOVÁ, 2005). Apoiada nesta teoria, Xavier *et al.* (2011) faz algumas modificações no modelo que propõe, decorrentes de hipóteses sobre resistências controladoras durante a extração por arraste a vapor. Mais recentemente, Silva *et al.* (No prelo) acrescenta expressões matemáticas para avaliação de parâmetros presentes neste modelo, tornando-o mais adequado para o uso em processos de simulações e mudança de escalas nas extrações por arraste a vapor e quando se utiliza fluido supercrítico.

Uma outra categoria de modelos se apoia no uso da segunda lei de Fick para representar dados de extração. Muitas destas simulações assumem que a transferência de massa ocorre de maneira igual para todas as partículas do leite, independentemente da região do leite de extração, e utilizam as soluções analíticas apresentadas por Crank (1975) para diferentes geometrias e condições de contorno. Cassel *et al.* (2009) utiliza este tipo de modelagem para ajustar dados de extração por arraste a vapor de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), manjericão (*Ocimum basilium* L.) e lavanda (*Lavandula dentata* L.) com a determinação de valores para os coeficientes de difusão do óleo essencial na planta submetida à extração.

3.7. Problemática Ambiental

Incontestavelmente, uma das questões vitais enfrentadas é a crise ambiental. A natureza não deve ser vista apenas como fonte de lucro, mas sim como meio de sobrevivência para as espécies que habitam o planeta, inclusive o homem (MARÇAL, 2005). De modo sustentável, sem causar danos irreparáveis ao meio ambiente, o retorno à natureza dos bens consumidos ou dos resíduos gerados na fabricação dos mesmos é uma necessidade. Da mesma maneira devem-se fabricar os produtos retirando e utilizando os recursos naturais de forma equilibrada e sustentável. Com a tecnologia que está ao alcance das organizações responsáveis por estes resíduos, certamente os danos à saúde pública e ao meio ambiente podem ser minimizados (RIO GRANDE DO SUL, 2002).

Associado ao tema, o conceito de resíduos é de extrema importância para se repensar sobre produtos naturais, através da busca permanente de novos pontos de equilíbrio entre diferentes dimensões: produção e meio ambiente (COSTABEBER; MOYANO, 2000). Para que estes resíduos não se tornem rejeitos, é necessário estudar alternativas mais nobres para aplicação ou reuso dos mesmos, visando que não impactem o meio ambiente (OLIVEIRA, 2015).

3.7.1. Resíduos gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor

Em absolutamente todos os processos, desde um simples café até a linha de produção de uma complexa empresa, são gerados resíduos. Quanto maior o seu volume, maiores serão os custos envolvidos para a organização. Sendo assim, faz-se necessária uma adequada e relevante gestão dos resíduos industriais (MARTINI; FIGUEIREDO; GUSMÃO, 2005).

Estudos apontam que os resíduos (sólidos e líquidos), gerados no processo de extração por arraste a vapor de óleos essenciais de plantas aromáticas, podem ser impactantes ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2015). Muitos resíduos possuem substâncias de valor comercial que deixam de ser exploradas e, geralmente são dispostos em aterros sanitários ou têm seu descarte de maneira inadequada.

A norma ISO 14001 define o termo “impacto ambiental” como: “qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, no todo ou em parte, dos aspectos ambientais da organização”. A citada norma ainda apresenta o seguinte conceito em relação ao meio ambiente: “circunvizinhança em que uma organização opera, incluindo ar, água, solo, recursos naturais, flora, fauna, seres humanos e suas interações”.

O interesse e a preocupação de todos pelas questões ambientais cresce, principalmente no que tange às atividades industriais e agrícolas. Desta maneira, promover a redução, a reutilização ou a reciclagem dos resíduos industriais é uma forma inovadora e rentável, capaz de tornar a organização mais competitiva, além de fortalecer a imagem de empresa ambientalmente preocupada e com compromisso com a sustentabilidade (ALVES, 2014). Em última instância, os rejeitos devem ser tratados e encaminhados para disposição final adequada (OLIVEIRA, 2015).

3.7.1.1. Resíduos sólidos

No presente estudo, a planta aromática resultante do processo de extração é considerada um resíduo sólido. Tradicionalmente, a indústria retorna seus rejeitos sólidos para o solo como nutrientes (BRANDÃO; LIMA, 2002). Diversos setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente (Pinto *et al.*, 2006).

Neste cenário, a busca por novas alternativas/aplicações mais nobres e sustentáveis para este tipo de resíduo tem grande interesse científico e tecnológico como, por exemplo, utilizá-lo como bioissorvente no processo de adsorção de poluentes/contaminantes de diversas matrizes ambientais. O reaproveitamento dos resíduos sólidos se apresenta como uma alternativa válida economicamente em substituição à adsorção convencional com carvão ativado.

Com o intuito de avaliar o potencial de utilização de alguns bioissorventes, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas. Como exemplos, Cunha (2014) mostrou uma alternativa promissora para a remoção dos corantes reativos azul 5G e vermelho 4B de soluções sintéticas, utilizando os bioissorventes *Salvinia sp.* e casca de arroz in natura e pré-tratados com ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), respectivamente. Os resíduos da palha de milho, da bainha do palmito pupunha in natura e as hastes da planta *Haloxylon recurvum* (HRS) foram utilizados como potenciais adsorventes na bioissorção de azul de metileno (HONORATO *et al.*, 2015; HASSAN *et al.*, 2017).

Saha e Orvig (2010) obtiveram resultados positivos utilizando bioissorventes para eliminação de cromo hexavalente de efluentes industriais e municipais, assim como o estudo apresentado por Goulart *et al.* (2002), empregando o sabugo de milho como adsorvente. Moreira (2010) empregou resíduos da casca de noz pecã na bioissorção de metais presentes em água de lavagem de processos de galvanoplastia, obtendo resultados eficientes. Em um mesmo contexto, Martins *et al.* (2015) reaproveitaram resíduos agroindustriais de casca de banana para o tratamento de efluentes.

3.7.1.2. Resíduos líquidos

Os líquidos resultantes do processo de extração do óleo essencial por arraste a vapor são conhecidos como hidrolato/água floral/hidrosol e extrato aquoso/efluente líquido. Suas propriedades variam de acordo com o tipo de indústria, período de operação, matéria-prima utilizada, reutilização de água, entre outros (PERPETUO, 2014).

Embora a maioria dos estudos tenha sido realizada óleos essenciais, potencialidades de utilização dos hidrolatos já foram encontradas e sabe-se que estes geralmente apresentam compostos voláteis hidrossolúveis e contêm uma grande quantidade de princípios ativos como ácidos, aldeídos e aminas. Quando obtidos a partir de plantas aromáticas, normalmente contêm de 0,05 a 0,20 g de óleo essencial por litro e, sendo assim, provavelmente possuem muitas das propriedades do seu OE (LAVABRE, 1993).

Os hidrolatos são conhecidos pela sua utilização na preparação de xaropes e em cosmetologia (TESKE; TRENTINI, 1997). Por possuírem uma concentração dos nutrientes extraídos diretamente dos vegetais, eles podem conter propriedades hidratantes, tonificantes e refrescantes. Seu uso nos cuidados com corpo ou rosto, em máscaras de beleza e estética, banhos aromáticos e também como aromatizador de ambiente, por aplicação direta ou não, já é amplamente reconhecido. Peles sensíveis, com queimaduras, feridas, eczemas, assaduras ou dores também podem receber os efeitos positivos das águas florais. Por serem suaves, podem ser usados em crianças, idosos, jovens e em pessoas com saúde debilitada (TEIXEIRA, 2018).

A variedade de alternativas para o reaproveitamento do hidrolato gerado no processo de extração de óleos essenciais é demonstrado em estudos. Como exemplo, Nascimento (2008) comprovou efeito anti-helmíntico do hidrosol de *Mentha villosa* Huds. (Lamiaceae) em nematoides gastrintestinais de bovinos.

A partir dos resultados obtidos por Franzener (2007), concluiu-se que os hidrolatos de canela-de-veado (*Helietta apiculata*), buva (*Conyza canadenses*) e citronela (*Cymbopogon nardus*), ainda que em baixas concentrações, possuem compostos antibacterianos, antifúngicos e elicitores (moléculas que estimulam qualquer resposta de defesa nas plantas) de fitoalexinas.

A análise do hidrolato e do óleo essencial de cravo-da-Índia demonstrou que os mesmos inibiram em 100% o crescimento de *Colletotrichum gloeosporioides*, agente causal da antracnose da manga em pós-colheita (RODRIGUES *et al.*, 2011b). Rodrigues *et al.* (2011a) também avaliou a atividade fungitóxica dos hidrolatos de capim limão (*Cymbopogon citratus*), pau d'alho (*Gallesia integrifolia Spreng.*), coentro (*Coriandrum sativum L.*), cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata Thunb*) e da mistura dos hidrolatos na proporção 1:1 (capim limão+cravo; pau d'alho+cravo; coentro+cravo) nas concentrações de 0,10 e 15%. Os resultados demonstraram o uso destas águas florais como método alternativo eficaz no controle de *Phytophthora sp.*

Não foi possível encontrar, na literatura, estudos que apresentem uma potencial aplicação para o extrato aquoso resultante do processo de extração do óleo essencial por arraste a vapor. Pode-se considerar, no entanto, a possibilidade do efluente líquido conter resquícios de particularidades do seu óleo volátil, assim como acontece com o hidrolato. Após a caracterização do OE e a definição de suas potencialidades, é possível analisar a existência das mesmas em relação ao EA, visando encontrar uma alternativa ao descarte do resíduo líquido no meio ambiente.

3.8. Processo de adsorção

De acordo com Francischetti (2004), a adsorção pode ser descrita como uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e outra sólida, promovendo a transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente e, conseqüentemente, ocorrendo a acumulação de uma substância sobre a superfície da outra. Este processo se destaca pela eficiência na remoção de diversos compostos com um menor tempo de residência, menor custo operacional e facilidade de operação quando comparado com outras técnicas como, por exemplo, a precipitação química, troca iônica e filtração por membranas (OLIVEIRA, 2013).

A adsorção pode ser caracterizada como física ou química, dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas estão sendo adsorvidas (CIOLA, 1981). A maior parte dos processos de separação por adsorção ocorre por adsorção física, a qual envolve forças intermoleculares fracas, que incluem as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas como polarização, dipolo e interação quadrupolo. Já na adsorção química, ou

quimiossorção, há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido (OLIVEIRA, 2013).

A espécie retida na interface do sólido é denominada adsorvato e o sólido em que o adsorvato se acumula é o adsorvente. A área superficial total disponível deste adsorvente para ocorrer tal fenômeno é um parâmetro fundamental, pois quanto maior a superfície, mais forças não balanceadas são disponíveis para adsorção (RAMALHO, 1977). Pode-se concluir que a efetividade do processo depende de fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH da solução, pressão, tamanho da partícula, velocidade de agitação e área superficial disponível (BARROS, 2001; OLIVEIRA, 2013).

Um método bem conhecido para a remoção de contaminantes é a adsorção utilizando carvão ativado. Apesar dos bons resultados, o uso deste material é de alto investimento devido à produção industrial do mesmo consistir em projetos caros, o que restringe seu uso (KIELING; MORAES; BREHM, 2009). Visto isso, é de extrema importância o estudo de materiais alternativos ao carvão ativado, tais como subprodutos e resíduos de distintos processos industriais.

Diferentes possibilidades de materiais adsorventes vêm sendo estudados como os biossorventes, bentonitas e zeólitas (OLIVEIRA, 2013). Para serem utilizados, esses insumos devem ter características tais como disponibilidade regional e fácil obtenção, área superficial elevada, capacidade de sorção, seletividade, fácil regenerabilidade e compatibilidade com o processo (OLIVEIRA, 2013). Em geral, materiais naturais ou determinados subprodutos/resíduos de operações industriais ou agrícolas são algumas fontes de adsorventes de baixo custo por serem localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (MOHAN; PITTMAN JR., 2007)

Cunha, Nogueira e Roque (2014) explicam que a biossorção propõe a utilização de biomassas de origem vegetal e resíduos agroindustriais por existirem em quantidades numerosas, além do baixo custo, alta seletividade e eficiência. Desta maneira, se apresentam como uma opção vantajosa economicamente em substituição à adsorção convencional com carvão ativado. O uso de resíduos derivados da agroindústria como adsorventes, podendo agregar valor ao coproduto de diversas culturas promove, desta maneira, uma maior sustentabilidade no desenvolvimento tecnológico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo será destinado à metodologia empregada na realização deste estudo, apresentando detalhadamente os procedimentos experimentais adotados e descrevendo os materiais utilizados.

4.1. Material Vegetal

A matéria-prima utilizada nos experimentos consiste das partes aéreas de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. (Figura 4.1). A planta aromática foi coletada no final da tarde do dia 1º de julho de 2017, no Centro de Pesquisa e Conservação da Natureza Pró-Mata (CPCN Pró-Mata), situado no município de São Francisco de Paula, no Estado do Rio Grande do Sul. Após, o material ficou condicionado em sacos plásticos e seguiu para o Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) situado na Escola Politécnica da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).



Figura 4.1. Flores e folhas de *P. desiderabilis* utilizadas no processo de extração.

Fonte: o autor (2018).

4.2. Procedimento Experimental

As etapas adotadas para a metodologia deste estudo estão representadas na Figura 4.2 em forma de fluxograma.

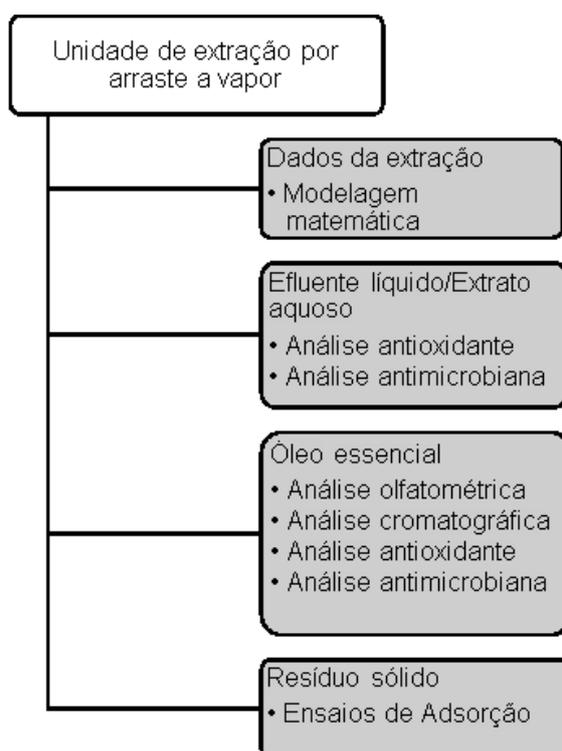


Figura 4.2. Fluxograma das etapas da metodologia.

4.3. Extração do Óleo Essencial por Arraste a Vapor

Realizaram-se as extrações do óleo essencial das folhas e as flores de *P. desiderabilis* com a utilização do equipamento de destilação por arraste a vapor em escala piloto pertencente ao Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS.

O equipamento piloto de extração utilizado (Figura 4.3) possui uma caldeira com capacidade para 20 litros de solvente (utiliza-se água), com sensores de níveis (superior e inferior) para pressão e temperatura. A finalidade da primeira etapa deste processo consiste na geração de vapor saturado na pressão previamente definida e o aquecimento do sistema através de uma caldeira. O vaso extrator, onde é acondicionado o material vegetal, possui a capacidade volumétrica de 10 litros e sensores de temperatura e pressão. O condensador é do tipo casco-tubo multitubular

e refrigerado com água a aproximadamente 1°C. Controla-se o processo pelo intermédio de um software que apresenta gráficos de tendência e *displays* de variáveis como temperatura em diversos pontos do processo, vazão, pressão e volume de óleo. Convencionalmente, a pressão atmosférica é utilizada no procedimento extrativo por arraste a vapor, porém testou-se diferentes pressões no presente estudo, respeitando a capacidade máxima do equipamento (3 bar). As extrações foram realizadas em duplicata e nas seguintes pressões absolutas: 1 bar, 2 bar e 3 bar.

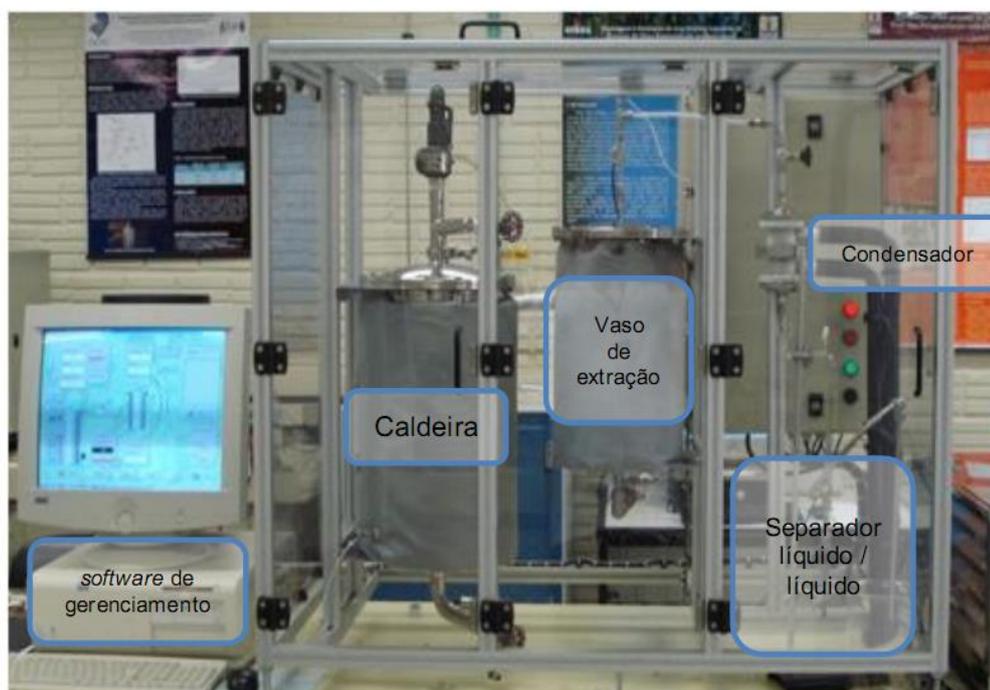


Figura 4.3. Equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto.

Fonte: Oliveira (2015).

As flores e folhas de *Pentacalia desiderabilis* foram inseridas no vaso de extração, onde o vapor d'água passa através de um leito fixo, viabilizando a extração dos compostos voláteis presentes no material. Utilizou-se a mesma massa de 600 g de planta para todas as extrações.

Realizou-se a mensuração do volume do óleo extraído em intervalos de 5 min e considerou-se o processo encerrado a partir do momento em que a variação de volume de OE no separador não é observada mediante, pelo menos, três medições consecutivas e em um intervalo de tempo de 10 min entre elas.

Há a possibilidade de utilização de dois separadores líquido/líquido diferentes: um que o óleo essencial é retirado pela parte superior e outro pela parte

inferior. Como a densidade do óleo essencial de *P. desiderabilis* é menor que a da água, utilizou-se o separador que se retira o óleo pela parte superior (Figura 4.4).

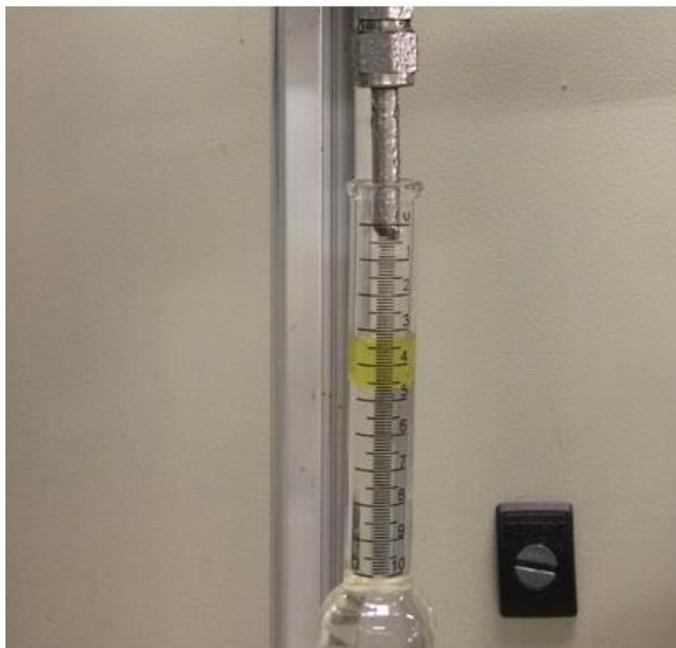


Figura 4.4. Separador líquido/líquido utilizado no processo de extração por arraste a vapor.

Fonte: o autor (2018).

Posteriormente à extração, separou-se o óleo essencial e os resíduos sólidos e líquidos. Um dos efluentes líquidos gerados localiza-se dentro do vaso extrator e coleta-se através da abertura do fundo do mesmo. A outra água residual advém da fase aquosa que resta da separação do óleo e da água, por diferença de densidade, citada anteriormente.

Visando um melhor entendimento, o efluente gerado dentro do vaso de extração será chamado apenas de efluente ou extrato aquoso, já o gerado a partir do separador líquido/líquido, será chamado de hidrolato.

4.3.1. Determinação da massa específica

Para a definição da massa específica das flores e folhas de *P. desiderabilis*, determinou-se, inicialmente, uma massa conhecida da amostra que se deseja definir o volume. O volume real de cada amostra foi determinado a partir da técnica de picnometria a gás (RUGGIERI *et al.*, 2009) com o uso de multipicnômetro (Quantachrome). Para este experimento utilizou-se o gás nitrogênio (N₂).

Introduziu-se a amostra na célula de análise, a qual foi inserida na câmara do reservatório de gás. Posteriormente, abriu-se a válvula que conecta as duas câmaras, conduzindo o sistema a uma pressão atmosférica. Após, a câmara de expansão é pressurizada com N₂ até 17 psig ($\pm 0,001$ psi) (P₁). Em seguida, a válvula de expansão é aberta, o que faz com que o nitrogênio passe da câmara de expansão para a câmara do reservatório de gás, causando uma despressurização (P₂). Em posse destes dois valores, o volume real da amostra é calculado pela Equação 4.1.

$$V_S = V_C - V_R \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (4.1)$$

onde V_S é o volume real do sólido que se deseja conhecer; V_C é o volume da célula calibrada e V_R é o volume de referência da câmara de expansão.

A partir do volume real e da massa da amostra, é possível determinar a massa específica média da espécie aromática (ρ_S) pela Equação 4.2. Já para a determinação da massa específica média do óleo essencial (ρ_{OE}) e do extrato aquoso (ρ_{EA}) foi pesado, em uma balança analítica, um determinado volume da amostra. Com o valor de massa encontrado dividido pelo volume pesado se obteve os valores de massas específicas, também conforme a Equação 4.2. Esses procedimentos foram realizados em triplicata.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.2)$$

Com os valores de massa específica é possível calcular o rendimento percentual do processo através da divisão da massa de óleo extraída pela massa de planta aromática utilizada nas extrações. Isto é expresso na Equação 4.3.

$$R_{\%} = \frac{V_{OE} \times \rho_{OE}}{m_S} \times 100 \quad (4.3)$$

onde $R_{\%}$ é o rendimento percentual; V_{OE} é o volume de óleo extraído no processo e m_S é a massa de planta no leiteo.

4.3.2. Determinação da porosidade do leito

Com a massa específica do material vegetal determinada, calcula-se a porosidade do leito pela Equação 4.4.

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_S}{\rho_S \times V_S} \quad (4.4)$$

onde ε é a porosidade do leito e V_S é o volume total que a planta ocupa no leito (GOMIDE, 1983).

4.4. Modelagem Matemática da Extração

Neste estudo, três diferentes modelos matemáticos (Figura 4.5) foram utilizados com o intuito de encontrar-se o mais adequado para representar as curvas obtidas através das extrações dos óleos essenciais pelo método de destilação por arraste a vapor. A viabilidade das simulações foi investigada por meio do ajuste dos dados experimentais.

Para estimar os parâmetros e simular o processo utilizou-se o *software* Matlab®. Os parâmetros são otimizados pela minimização da soma dos erros quadráticos entre os dados experimentais e os dados calculados, através do método de Nelder-Mead simplex (LAGARIAS *et al.*, 1998). Já a compilação dos dados e a realização dos gráficos foram feitas no *software* Microsoft Excel.

Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
<ul style="list-style-type: none"> Proposto por Reverchon (1996). 	<ul style="list-style-type: none"> Proposto por Sovová (1994, 2005) e modificado por Xavier <i>et al.</i> (2011) e Silva <i>et al.</i> (No prelo). 	<ul style="list-style-type: none"> Baseado na segunda Lei de Fick com solução apresentada por Crank (1975).

Figura 4.5. Esquema dos modelos matemáticos utilizados.

Fonte: o autor (2018).

4.4.1. Modelo 1

Em busca do ajuste mais adequado aos dados experimentais do processo extrativo de destilação por arraste a vapor, primeiramente utilizou-se o modelo dinâmico proposto por Reverchon (1996). Este é fundamentado em duas equações diferenciais de balanço de massa ao longo do leito de extração com uma relação de equilíbrio linear da concentração do soluto para as duas fases. A geometria e a proporção entre o volume e superfície da partícula foram parâmetros considerados importantes na modelagem.

Sabe-se que a fração de óleo disponível na superfície das partículas não é significativa no caso de óleos de folhas (REVERCHON, 1996) e, sendo assim, a transferência de massa do óleo facilmente disponível na superfície do sólido foi considerada desprezível. O extrato obtido é assumido como um componente (pseudocomponente) apesar de ser constituído de vários compostos químicos. Ademais, o fato da transferência de massa apresentada pela fase sólida ser muito maior do que a da fase fluida, admitiu-se que o fenômeno é controlado apenas pela transferência na fase sólida (SARTOR, 2009).

Considerou-se que o vapor d'água foi uniformemente distribuído nas seções radiais do extrator e que sua velocidade era constante. A temperatura e a pressão também foram consideradas invariáveis durante a extração e a dispersão radial ao longo da coluna foi negligenciada. Apenas duas variáveis foram consideradas independentes: o tempo da extração (t) e a altura do leito fixo (z). Também se assumiu que, no início do processo, a concentração de óleo nas plantas aromáticas era homogênea e igualmente dispersa em todo o leito.

Reverchon (1996) também considerou em seu modelo que a porosidade do leito não é afetada pela compactação que ocorre com o material vegetal durante o processo de extração. Pires (2017) variou a porosidade do leito e concluiu que a mesma não demonstrou ganho no ajuste do modelo para a planta marcela (*Achyrocline satureioides*). Sendo assim, no presente trabalho não foi considerada uma variação na altura do leito.

A Figura 4.6 apresenta o sentido convencionado neste trabalho para a direção Z e todas as equações que serão apresentadas a seguir estão de acordo com esta mesma orientação.

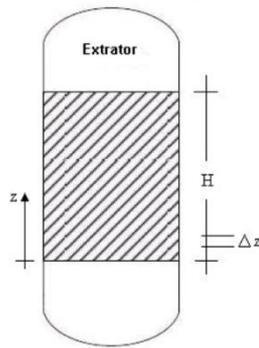


Figura 4.6. Sentido do eixo Z.

Fonte: Sartor (2009).

A distribuição do pseudocomponente nas fases fluida e sólido é obtida através do balanço de massa na coluna. Além disso, os dois parâmetros a serem determinados são o coeficiente interno de transferência de massa " k_{TM} " (s^{-1}) e o coeficiente de partição volumétrica entre as fases sólida e líquida em equilíbrio " K_p " ($m^3.kg^{-1}$).

Baseado nas suposições listadas anteriormente, o balanço de massa nas fases fluida e sólida é apresentado a seguir pelas Equações 4.5 e 4.6, respectivamente.

Balanço de massa na fase vapor:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -\vartheta \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} \quad (4.5)$$

Balanço de massa na fase sólida:

$$\frac{\partial q(z,t)}{\partial t} = -k_{TM}[q(z,t) - q(z,t)^*] \quad (4.6)$$

onde $C(z,t)$ é a concentração de óleo na fase fluida; $q(z,t)$ é a concentração de óleo na planta aromática; ϑ é a velocidade intersticial do vapor; ε é a porosidade do leito e ρ_s é a massa específica da planta aromática. A relação de equilíbrio entre as fases " $q(z,t)^*$ " é descrita pela relação linear apresentada na Equação 4.7.

$$q(z,t)^* = K_p C(z,t) \quad (4.7)$$

A resolução do modelo segue ainda as seguintes condições iniciais:

$$\text{Para } t = 0 \rightarrow \begin{cases} C(z, t) = 0 \\ q(z, t) = q_0 \end{cases} \text{ em todo } z$$

E deve satisfazer a condição de contorno:

$$\text{Para } z = 0 \rightarrow C(z, t) = 0 \text{ em todo } t$$

Devido à base teórica bem estabelecida no modelo proposto por Reverchon (1996), pode-se descrever um processo de extração contemplando fenômenos de difusão na matriz sólida estabelecida pelo gradiente gerado a partir do equilíbrio termodinâmico entre as fases. Por esta razão, tanto o processo de extração supercrítica quanto o de destilação a vapor pode ser modelado, levando em conta as diferenças nas propriedades de cada fase fluida.

4.4.2. Modelo 2

O segundo modelo matemático utilizado no ajuste dos dados experimentais foi proposto por Sovová (1994), que ampliou as discussões em um trabalho futuro (SOVOVÁ, 2005). Este modelo também foi utilizado por Xavier *et al.* (2011) e Silva *et al.* (No prelo), com modificações.

Assumiu-se que o soluto (óleo extraído) de células rompidas perto da superfície é facilmente acessível e transferido diretamente para a fase fluida, enquanto o soluto de células intactas se difunde internamente nas partículas (planta) e, posteriormente, para a fase fluida. O óleo foi considerado um único componente em termos de balanço de massa. O modelo pressupõe que o solvente de entrada é livre de soluto e flui axialmente em um extrator cilíndrico contendo um leito. O tamanho de partícula e a concentração inicial de soluto são considerados homogêneos. Outra suposição é que a temperatura e pressão do leito são constantes.

Baseando-se na hipótese da resistência de transferência de massa difusiva ser desprezível e o equilíbrio de fases ser o fator limitante quanto à extração, a primeira parte da curva de extração foi associada com a remoção do soluto livre presente em células rompidas. A expressão matemática para a fração de massa na fase fluida é apresentada por Xavier *et al.* (2011) conforme a Equação 4.8.

$$Y = Y^* \text{ para } x > x_K \tag{4.8}$$

onde Y^* é a fração mássica na fase fluida em equilíbrio e x_K é a fração mássica do soluto facilmente acessível na fase sólida. Assume-se que o primeiro estágio (etapa rápida) termina quando $x = x_K$ e associa-se o tempo “ τ ” a esta condição.

Controla-se o segundo período pela difusão de soluto a partir de células internas (intactas) da estrutura vegetal. Xavier *et al.* (2011) demonstrou a Equação 4.9 para a fração de massa na fase sólida.

$$x = x_0 e^{-K_2 t} \quad (4.9)$$

onde x_0 é a fração inicial de massa de soluto na fase sólida e K_2 é um parâmetro relativo a etapa lenta da extração, definido pela Equação 4.10 (XAVIER *et al.*, 2011).

$$K_2 = \frac{k_s a_0}{(1 - \varepsilon)} \quad (4.10)$$

onde k_s é o coeficiente de transferência da fase sólida e a_0 é a área superficial específica para uma partícula esférica e, segundo Silva *et al.* (No prelo), pode ser calculada a partir da Equação 4.11.

$$a_0 = \frac{6(1-\varepsilon)}{D_p} \quad (4.11)$$

onde D_p é o diâmetro da partícula.

A fração de massa na fase fluida é apresentada pela Equação 4.12 (XAVIER *et al.*, 2011).

$$Y(z, t) = \frac{(1-\varepsilon)\rho_s}{\varepsilon \rho_f} x_0 \left\{ e^{-K_2(t - \frac{Z\varepsilon}{u})} - e^{-K_2 t} \right\} \quad \text{para } x \leq x_k \quad (4.12)$$

onde ε é a porosidade do leito; ρ_s é a densidade do sólido; ρ_f é a densidade do solvente; Z é a coordenada axial; t é o tempo de extração; u é a velocidade superficial do fluido.

Sovová (2005) realizou o balanço de massa na fase fluida e sólida gerando duas equações diferenciais que foram resolvidas analiticamente. O modelo utilizado

neste trabalho contém modificações da simulação proposta por Xavier *et al.* (2011) e é descrito pela seguinte equação para a massa do extrato coletada em cada um dos dois períodos de extração (SILVA *et al.*, No prelo).

$$m(t) = \begin{cases} K_1 t, & t \leq \tau \\ m^* + \{[m(\infty) - m^*][1 - e^{-K_2(t-\tau)}]\}, & t \geq \tau \end{cases} \quad (4.13)$$

onde $m(t)$ é a massa de extrato coletada, m^* é a massa de soluto facilmente acessível $m(\infty)$ é o valor máximo para o extrato obtido em cada extração. Os parâmetros K_1 e K_2 são associados ao período de extração do soluto facilmente acessível e à remoção do soluto de células internas, respectivamente. A variável K_1 é calculada de acordo com a expressão a seguir (Equação 4.14).

$$K_1 = M^* Y^* \quad (4.14)$$

onde M^* é a taxa de massa do solvente.

4.4.3. Modelo 3

A terceira e última modelagem do processo extrativo aplicada neste trabalho baseia-se na segunda Lei de Fick, e foi obtida a partir do modelo difusivo unidimensional para geometria retangular (CRANK, 1975). O balanço de massa é realizado para a região interna da partícula, assumindo-se que os componentes extraídos foram uniformemente distribuídos no interior da partícula e a resistência superficial foi negligenciada. O modelo tem como parâmetro a ser estimado o coeficiente de difusão e variáveis referentes a estrutura e natureza da planta aromática, como a espessura da planta e a quantidade inicial de óleo. Considerou-se ainda que todo o óleo presente na planta aromática é extraído pelo vapor e, sendo assim, a concentração de óleo nas condições e contorno é desprezível.

Segundo Crank (1975) a formulação matemática pode ser representada como segue a Equação (4.15).

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} D = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad em \quad -L \leq x \leq L \quad (4.15)$$

onde C_A é a concentração de óleo (agrupado com um único pseudocomponente) na fase sólida; C_{A0} é a concentração inicial de óleo essencial na planta aromática; L é a semi-espessura da planta e D é o coeficiente de difusão do óleo na fase sólida.

Considerando a condição inicial:

$$C_A = C_{A0} \text{ em } t = 0$$

E ainda as seguintes condições de contorno:

$$C_A = C_1 \text{ em } x = -L \text{ e em } x = L$$

onde C_1 é a concentração superficial da planta.

A solução analítica apresentada por Crank (1975) para geometria retangular é expressa através da Equação 4.16, a qual foi utilizada na estimativa do coeficiente de difusão do OE na fase sólida.

$$\frac{m(t)}{m(\infty)} = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8}{(2m+1)^2\pi^2} e^{(-D(2m+1)^2\pi^2t/4L^2)} \quad (4.16)$$

onde $m(\infty)$ é o valor máximo de extrato obtido na extração após um tempo infinito e $m(t)$ é a massa extraída como função do tempo.

4.5. Análise Cromatográfica do Óleo Essencial

A cromatografia gasosa (CG) é um método de separação de compostos presentes em uma amostra. Visto que essa separação ocorre na fase gasosa, a técnica é também viável para amostras líquidas e sólidas que vaporizam em determinada faixa de temperatura. A utilização desta técnica possui limitações como, por exemplo, a falta de provas definitivas sobre a natureza dos compostos detectados, uma vez que a identificação é baseada apenas no tempo de retenção da coluna para a maioria dos detectores utilizados, e muitos compostos podem apresentar o mesmo valor numérico para este parâmetro. Desta maneira, os resultados se tornam inconclusivos, impossibilitando a determinação da natureza e da pureza do composto no pico identificado pelo cromatograma (XAVIER, 2011).

Com a intenção de solucionar este inconveniente, utiliza-se um espectrômetro de massas acoplado ao CG. Na espectrometria de massas (EM), o cromatógrafo

conduz o material injetado, ioniza-o em alto vácuo, impulsiona e concentra esses íons e seus produtos de fragmentação através de um analisador magnético de massa, e então coleta e mede as quantidades de cada íon selecionado em um detector (MCMASTER, 1998).

Todos os óleos essenciais de *P. desiderabilis*, anteriormente extraídos por arraste a vapor em três diferentes pressões, foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM), visando a identificação de sua composição química.

As amostras foram, inicialmente, pré-tratadas. Adicionou-se sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) com o intuito de eliminar a presença de água nas amostras, as quais foram seguidamente diluídas em ciclo-hexano (Merck P.A.) na proporção 1:10 (v/v) e, posteriormente, injetadas por um septo (disco de borracha ou de silicone) dentro de uma câmara aquecida do cromatógrafo a gás Agilent 7890A equipado com um espectrômetro de massa (Figura 4.7) Agilent 5975C (Agilent Technologies, EUA). O injetador utilizado foi em modo *split* (1:55) a 250°C.



Figura 4.7. Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas.
Fonte: o autor (2018).

Aplicou-se, como gás de arraste (fase móvel que transporta o constituinte gasoso ou líquido volátil), o gás hélio, vazão $0,8 \text{ mL min}^{-1}$. A coluna cromatográfica de separação utilizada para o fracionamento dos compostos voláteis foi uma coluna capilar de sílica HP-5MS (Agilent J & W) (30 m x 250 μm i.d., 0,25 μm de espessura

de face), revestida com 5% de fenil metil siloxano. A temperatura foi programada da seguinte maneira: 60°C por 8 min, elevada para 180°C a 3°C min⁻¹; 180-250°C a 20°C min⁻¹ e depois 250°C por 10 min (XAVIER, 2016). As análises no espectrômetro de massas foram feitas em um equipamento operando em 70 eV e a temperatura da fonte de íons mantida em 150°C.

Por fim, os componentes do óleo foram identificados por comparação de seus índices de retenção (IR) na coluna utilizada, determinados a partir de uma série de n-alcenos (C₈-C₂₀), com os de padrões puros armazenados em uma biblioteca interna específica para cada tipo de amostra injetada (ADAMS, 2007).

O índice de retenção utilizado foi o Índice de Kovats (KI), o qual pode ser calculado empregando-se a equação 4.17:

$$KI = 100N + 100 \left(\frac{\log t'_{R(i)} - \log t'_{R(N)}}{\log t'_{R(N+1)} - \log t'_{R(N)}} \right) \quad (4.17)$$

onde t'_R é o tempo de retenção ajustado (tempo de retenção do pico menos o tempo de eluição do pico de um composto não retido pela coluna cromatográfica; i é o analito; N corresponde ao número de carbonos do padrão adjacente menos retido e $N+1$ é o número de carbonos do padrão adjacente mais retido.

4.6. Análise Olfatométrica do Óleo Essencial

A Cromatografia Gasosa/Olfatometria é um método que possibilita aliar a seletividade e a sensibilidade do nariz humano com a capacidade de resolução da CG capilar. Segundo Plutowska e Wardencki (2008), é possível detectar os aromas dos compostos em virtude da presença de uma porta chamada “*sniffing port*” (porta olfatória) ligada em paralelo com um detector físico-químico (por exemplo, o detector de ionização de chama - FID ou espectrometria de massas – EM, citada anteriormente). No equipamento, o fluxo é dividido de tal modo que os compostos voláteis atingem os dois detectores ao mesmo tempo (mesma perda de carga), de forma que se possa compará-los. No detector olfatométrico, a seção de transferência possui um controle de temperatura para que cada componente chegue ao cone olfativo sem perdas por condensação sobre as paredes do capilar (Figura 4.8).

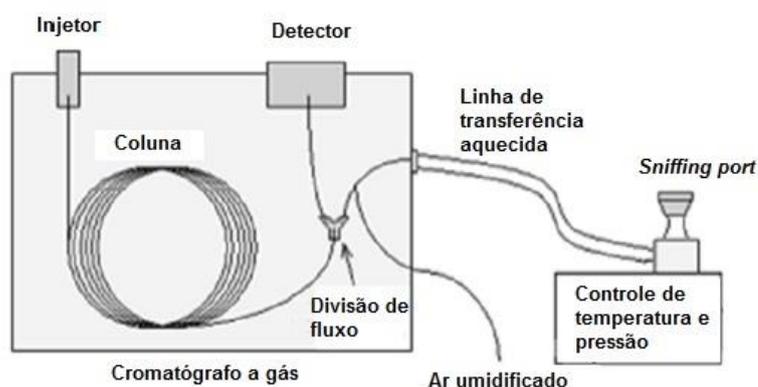


Figura 4.8. Exemplo de um esquema de CG equipado com um olfâmetro.

Fonte: adaptado de Plutowska e Wardencki (2008).

No presente trabalho, a análise do perfil olfatométrico das amostras de óleos essenciais foram realizadas com a utilização do cromatógrafo a gás equipado com um sistema de detecção por ionização de chama (FID) da Perkin Elmer Auto System e o olfâmetro desenvolvido por Xavier (2016) (Figura 4.9). A mesma coluna das análises por CG-MS foi utilizada neste equipamento. A combinação do detector de olfatos com um espectrômetro de massas é particularmente vantajosa, uma vez que torna possível a avaliação da intensidade aromática dos compostos voláteis.



Figura 4.9. (a) Detector olfatométrico; (b) Cromatógrafo a gás com sistema de detecção por ionização de chama (FID).

Fonte: o autor (2018).

As amostras de óleo essencial foram inseridas diretamente no injetor do CG-O. Para a análise, foram injetados 2 μL de óleo essencial desidratado por sulfato de sódio anidro e diluído em ciclo-hexano (1:2) no modo *splitless*. O injetor e o olfatômetro estavam a 250°C. O sistema de detecção por ionização de chama não foi utilizado neste estudo. Aplicou-se o mesmo programa de temperatura da análise cromatográfica. A linha de transferência utilizada para transportar a amostra até o compartimento de avaliação sensorial foi mantida a 250°C através de um aquecedor externo. Um fluxo constante de 5 mL min^{-1} de nitrogênio (gás de arraste) foi utilizado durante a análise. O olfatômetro foi equipado com um umidificador durante toda a corrida olfatométrica com o objetivo de reduzir a desidratação da mucosa nasal ocasionada pela análise em questão.

Os compostos são avaliados individualmente em CG-O, ou seja, embora a técnica indique a importância de alguns compostos para o aroma global, esta não fornece informação sobre o seu comportamento de mistura (RODRIGUES; XAVIER; CASSEL, 2015). Em geral, há grande dificuldade na determinação da relevância sensorial de voláteis a partir de uma única corrida de CG-O (VAN RUTH, 2001), o que evidencia a necessidade de avaliadores qualificados e repetições das análises.

Selecionou-se sete avaliadores para a realização da análise olfatométrica (CG-O) do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* a fim de se obter uma maior confiabilidade nos resultados. Por se tratar de uma avaliação sensorial e, portanto, pessoal, é necessário que essas pessoas apresentem sensibilidade quanto à identificação de aromas e sejam previamente treinadas com o intuito de uma maior padronização dos resultados e, assim, evita-se a variabilidade na identificação de um mesmo aroma. Cada um dos avaliadores relataram as seguintes informações sobre os aromas durante a análise (VAN BAREN, 2008; XAVIER, 2016):

- a) tempo em que sentiu um determinado aroma, em relação ao início da análise;
- b) descrição do aroma;
- c) intensidade do aroma, em uma escala de números inteiros, de 1 a 5, sendo 1 a menor intensidade e 5 a maior intensidade.

A partir das respostas dos avaliadores, calcula-se a Frequência Modificada (*FM*) (Equação 4.18). De acordo com Dravnieks (1985) a *FM* é definida como uma grandeza que correlaciona a intensidade e a frequência de detecção de uma amostra analisada.

$$FM(\%) = \sqrt{F(\%).I(\%)} \quad (4.18)$$

onde F (%) é a frequência de detecção de um aroma entre o universo de avaliadores e I (%) é a intensidade média de um atributo de aroma em relação à escala, sendo que 100% corresponde ao valor de 5.

Se um aroma possui 100% de FM, significa que o mesmo foi detectado por todos os avaliadores e com a máxima intensidade. Compostos que apresentam FM inferior a 40% não foram considerados e, portanto, descartados, conforme metodologia adotada por Xavier (2016) e Van Baren (2008).

4.7. Análise da Atividade Antioxidante do Óleo Essencial e do Extrato Aquoso

Em um primeiro momento, verifica-se a existência de atividade antioxidante no óleo essencial e no extrato aquoso através de uma técnica qualitativa por cromatografia em camada delgada, utilizando-se um revelador específico conhecido como DPPH (2,2- difenil-1-picril-hidrazila). Em caso positivo, realiza-se, então, a análise quantitativa de atividade antioxidante através de uma metodologia que consiste na avaliação da atividade sequestradora do radical livre DPPH, o qual possui coloração púrpura, absorvida em espectrofotômetro a um comprimento de onda de 515 nm (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1994; ROGINSKY; LISSI, 2005).

4.7.1. Cromatografia em camada delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) consiste na separação de compostos de uma mistura através da migração sobre uma camada de adsorvente, chamada de fase estacionária. A natureza química das substâncias a serem separadas e a polaridade da fase móvel devem ser consideradas, pois estas têm grande importância na separação dos compostos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2007). A Figura 4.10 mostra um esquema básico da CCD.

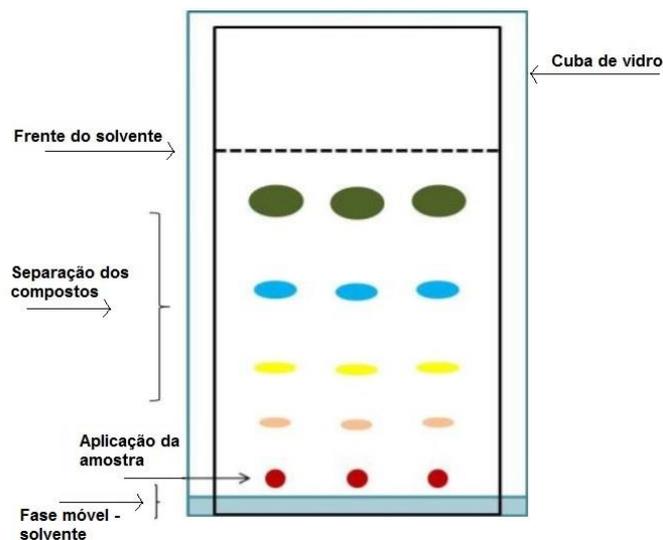


Figura 4.10. Exemplo de esquema de desenvolvimento de uma CCD.

Fonte: adaptado de Lucas (2015).

Com o intuito de se verificar a existência de compostos antioxidantes, os óleos essenciais e extratos aquosos foram analisados por CCD em placas de sílica gel Alugram® Xtra SIL G/UV254 (Macherey-Nagel) de 20 cm x 20 cm, usando como fase móvel diclorometano PA (Merck) para o EA e uma solução contendo 97% tolueno + 3% acetato de etila para o OE. As amostras foram aplicadas, com o auxílio de tubos capilares, a 1 centímetro da borda inferior das placas de CCD. Após, estas foram colocadas dentro de uma cuba de vidro fechada, onde permaneceram tempo suficiente até que a fase móvel quase atingisse a borda superior.

As placas foram visualizadas em lanterna de luz UV (Boiton). Um revelador específico para a determinação de atividade antioxidante do óleo essencial e do extrato aquoso foi utilizado e consiste em uma solução de DPPH (Merck) a 0,2% (v/v) em metanol. O revelador de DPPH é um método qualitativo e rápido para verificação da atividade antioxidante através do aparecimento da coloração amarela na CCD. Em caso positivo, aplica-se o método quantitativo proposto por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995).

4.7.2. Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio avalia o momento em que a absorbância da amostra demonstra comportamento constante, ou seja, não varia mais. Este tempo foi determinado a partir do momento em que se constatou um comportamento linear e

constante na curva tempo *versus* absorvância obtida no *software Win-Spec*. Sendo assim, as soluções preparadas para a análise quantitativa de atividade antioxidante foram armazenadas em um local escuro (devido à sensibilidade dos compostos antioxidantes à luz) durante o tempo de equilíbrio definido para que, então, fosse realizada a leitura correta das absorvâncias em espectrofotômetro.

4.7.3. Construção da curva de calibração do DPPH

Inicialmente preparou-se, no dia da análise, uma solução de DPPH em álcool metílico com concentração de 60 μM . A partir desta solução, foram realizadas diluições para obtenção de diferentes concentrações (10, 20, 30, 40, 50 μM) conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Preparo das soluções para a curva do DPPH.

Solução de DPPH (mL)	Álcool Metílico (mL)	Concentração Final de DPPH (μM)
0,0	10,0	0
1,7	8,3	10
3,3	6,7	20
5,0	5,0	30
6,7	3,3	40
8,3	1,7	50
10,0	0,0	60

A partir dos valores das absorvâncias de todas as soluções (10 a 60 μM), medidas em espectrofotômetro (515 nm), construiu-se a curva de calibração no *software* Microsoft Excel. O metanol foi utilizado como “branco”. Sendo o primeiro ponto “0” e o último ponto a concentração da solução de 60 μM , se obteve uma curva de calibração de DPPH como a apresentada pela Figura 4.11.

4.7.4. Preparo e análise da atividade antioxidante

A análise quantitativa da atividade antioxidante do óleo essencial e do extrato aquoso de *P. desiderabilis* foi realizada em duplicatas. Por ação de um antioxidante ou uma espécie radicalar, o DPPH• é reduzido formando difenil-picril-hidrazina, de coloração amarela, com conseqüente desaparecimento da absorção, podendo a mesma ser monitorada pelo decréscimo da absorvância. A leitura das absorvâncias

foi realizada em espectrofotômetro Biospectro SP-220 e lida através do *software Win-Spec*. Utilizou-se como solvente metanol (Merck).

Foram preparadas 3 soluções de amostras de OE em metanol com concentrações de 20 mg mL⁻¹, 10 mg mL⁻¹ e 5 mg mL⁻¹ e uma solução de DPPH (Sigma®) a 60 µM, também em metanol. A Tabela 4.2 descreve este procedimento, lembrando que o mesmo foi realizado em duplicata, para cada um dos três óleos essenciais obtidos nas diferentes pressões de extração.

Tabela 4.2. Soluções preparadas em duplicata para a análise antioxidante do óleo essencial.

Solução	Volume de óleo essencial (mL)	Volume de metanol (mL)
1	0,100	0,000
2	0,050	0,050
3	0,025	0,075

A atividade antioxidante do extrato aquoso também foi avaliada pelo método DPPH, porém adaptado para o tipo de amostra. Primeiramente, secou-se 50 mg do efluente líquido em uma capela. Conhecida a massa do efluente seco, a próxima etapa é diluí-lo em 2 mL de metanol para termos, então, soluções de EA em metanol nas concentrações de 20 mg mL⁻¹, 10 mg mL⁻¹ e 5 mg mL⁻¹. A Tabela 4.3 informa as quantidades utilizadas nos ensaios realizados em duplicata, para cada um dos extratos gerados nas três diferentes pressões extrativas.

Tabela 4.3. Soluções preparadas em duplicata para a análise antioxidante do extrato aquoso.

Solução	Volume de solução de EA (mL)	Volume de metanol (mL)
1	0,100	0,000
2	0,050	0,050
3	0,025	0,075

Uma alíquota de 0,1 mL de cada concentração de amostra foi colocada em cubetas de vidro juntamente com 2,9 mL da solução de DPPH preparada. Para fazer o branco (controle), substituiu-se a alíquota de amostra pelo mesmo volume de metanol. Na sequência, acondicionou-se essas cubetas dentro de um armário escuro e à temperatura ambiente, onde permaneceram em repouso durante o tempo de equilíbrio definido previamente. Após leu-se a absorbância de cada solução.

O álcool metílico foi utilizado como branco para calibrar o espectrofotômetro. A quantificação da atividade antioxidante foi realizada através do cálculo do EC₅₀ no *software* Microsoft Excel. Para isso, utilizou-se os dados experimentais das

absorbâncias, a curva de calibração do DPPH e o gráfico absorbância *versus* diluição, construído pela técnica de regressão linear.

O procedimento deve ser realizado sempre no escuro, pois a luz é um fator que interfere diretamente na reação do radical DPPH• com uma substância, acelerando a diminuição da absorbância e, conseqüentemente, alterando os resultados finais (SCHERER; GODOY, 2009). Ozcelik *et al.* (2003) desenvolveu um estudo em que foi observada a existência de uma perda da absorbância da reação entre a solução de DPPH• e o antioxidante, em torno de 20 a 35% na presença de luz.

Os resultados foram expressos em uma concentração eficiente (EC₅₀), também conhecida como concentração inibitória (IC₅₀), a qual exprime a concentração de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50% (RUFINO *et al.*, 2007). Os valores são dados em g de extrato por g de DPPH, sendo que quanto maior o consumo de DPPH por uma amostra, menor será a sua EC₅₀ e maior a sua atividade antioxidante (SOUSA *et al.*, 2007).

O percentual de DPPH consumido foi avaliado a partir da equação 4.19 (Duarte-Almeida *et al.*, 2006).

$$\%DPPH_{consumido} = \left[\frac{(abs_{controle} - abs_{amostra})}{abs_{controle}} \right] \times 100 \quad (4.19)$$

4.8. Análise da Atividade Antimicrobiana do Óleo Essencial e do Extrato Aquoso

Neste estudo, realizou-se a atividade antibacteriana por duas técnicas, a bioautografia indireta e a concentração inibitória mínima, as quais serão descritas a seguir.

4.8.1. Bioautografia indireta

O método da bioautografia (VALGAS, 2002) é um teste qualitativo que permite identificar a ação antimicrobiana de extratos frente à microrganismos (Figura 4.12). Nesta pesquisa foram utilizadas as bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25922) e *Escherichia coli* (ATCC 25923) por serem, respectivamente, gram-positiva e gram-negativa, e, portanto, abrangem um amplo espectro de bactérias.

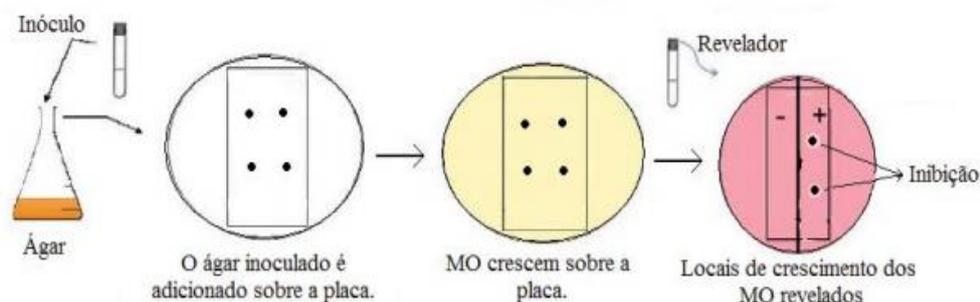


Figura 4.11. Esquema gráfico da bioautografia realizada.

Fonte: adaptado de Pereira (2010).

Segundo Rodrigues (2017), a bactéria *S. aureus* é encontrada, frequentemente, na pele e nas fossas nasais de pessoas saudáveis, porém pode ocasionar doenças desde uma simples infecção, como espinhas e furúnculos, até as mais graves, como pneumonia, meningite, endocardite, entre outras. Já a *E. coli* é considerada o principal microrganismo gram-negativo anaeróbio facultativo que faz parte da microbiota intestinal normal (NATARO; KAPER, 1998; TRABULSI *et al.*, 2002) e possui uma tendência de se modificar de organismo comensal para um patógeno oportunista e para uma bactéria extremamente especializada (HART; WINSTANLEY, 2001). Visto isso, percebe-se a importância de estudos para o combate ao desenvolvimento destes microrganismos.

Fianco (2013) explica que a metodologia da bioautografia indireta pode ser separada em três etapas, duas preparativas (CCD e a preparação do inóculo - meio de cultura com o microrganismo) e a própria bioautografia.

As amostras foram aplicadas (em triplicatas para cada uma das três pressões de operação) sobre uma placa cromatográfica sílica gel GF₂₅₄ (Figura 4.13) empregando-se como fase móvel diclorometano para o extrato aquoso e uma solução contendo 97% tolueno + 3% acetato de etila para o óleo essencial. Após o tempo de corrida, aplicou-se, pontualmente e em triplicatas, 1,2 µL de cada OE e efluente líquido, obtidos nas três diferentes pressões de operação, em uma área da placa sem a presença de amostra, visando a verificação da atividade do óleo essencial e do EA sem a separação pela cromatografia.

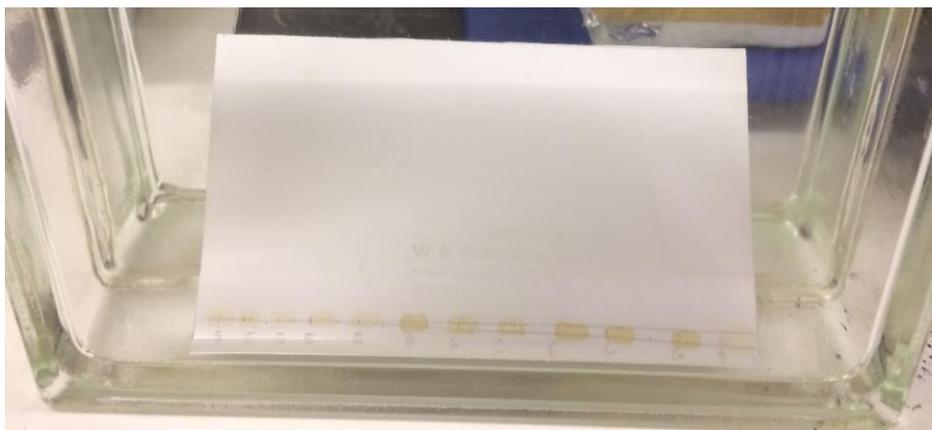


Figura 4.12. CCD utilizada em uma cuba de vidro contendo diclorometano como fase móvel.

Fonte: o autor (2018).

A segunda etapa preparativa consiste no preparo do inóculo adicionando-se, primeiramente, os microrganismos a uma solução salina e atingindo uma concentração de 3×10^8 UFC mL⁻¹ pela escala McFarland. Posteriormente, inseriu-se o inóculo ao ágar Mueller-Hinton, meio de cultura utilizado neste trabalho. Os meios de cultura devem possibilitar um crescimento apropriado dos organismos a serem testados e não conter substâncias antagônicas à atividade antimicrobiana em estudo (OSTROSKY, 2008). Para cada 100 mL de meio de cultura, foi inoculado 1 mL da suspensão de microrganismo (FIANCO, 2013).

Após estas duas etapas preparativas, adicionou-se, em placas de petri, uma camada base do cultivo microbiano em ágar Mueller-Hinton. As placas cromatográficas foram introduzidas e, posteriormente, acrescentou-se uma segunda camada do cultivo microbiano (Figura 4.14). Após 24 horas a 37°C (segundo Ostrosky (2008) são as condições favoráveis para o crescimento bacteriano), foi adicionado um sal de tetrazólio, INT (p-iodonitrotetrazolium violet) para melhor visualização dos halos de inibição nas frações separadas pela CCD ou no ponto de aplicação da amostra (PEREIRA, 2010; VALGAS *et al.* 2007). As faixas de inibição de crescimento dos microrganismos em estudo foram determinadas pelos locais da CCD que não apresentaram coloração avermelhada.

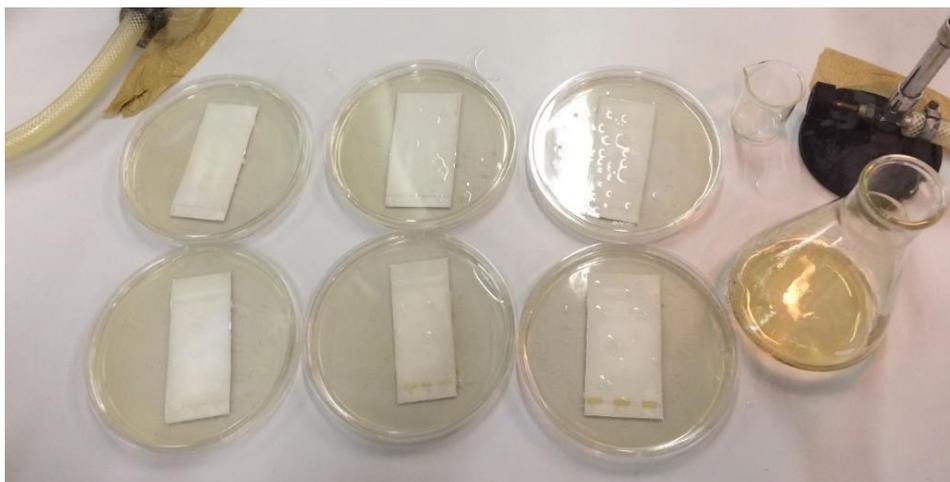


Figura 4.13. Método de Bioautografia. Placas cromatográficas cobertas pelo cultivo microbiano.

Fonte: o autor (2018).

4.8.2. Concentração inibitória mínima

Havendo presença de atividade antimicrobiana, identificada no ensaio descrito anteriormente, realizou-se o método de concentração inibitória mínima. Esta técnica é quantitativa devido ao fato de serem utilizadas diferentes concentrações de amostra frente aos microrganismos. Dentre os métodos para avaliar a atividade antibacteriana e antifúngica dos extratos vegetais, os mais conhecidos incluem método de difusão em ágar, método de macrodiluição e microdiluição.

Neste estudo, a concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada utilizando a metodologia de diluição em microplaca (microdiluição) desenvolvida por Eloff (1998). Este método é barato, tem reprodutibilidade e requer pequena quantidade de amostra (OSTROSKY, 2008).

Adicionou-se, em cada cavidade da microplaca, 100 μL de caldo Mueller-Hinton contendo o inóculo de microrganismo (concentração de $1,0 \times 10^4$ UFC mL^{-1}). Em seguida, preencheu-se os poços com 100 μL do OE e do EA solubilizadas em Tween 20 e água destilada (nas concentrações finais de 250; 125; 62,5; 31,25; 15,62 e 7,81 $\mu\text{L mL}^{-1}$). Como controle positivo, aplicou-se às microplacas 1,0 mg mL^{-1} de amoxicilina. O controle negativo utilizado consiste no meio de cultura inoculado com o microrganismo.

Após a incubação das microplacas por 24 horas a 37°C , adicionou-se o INT para analisar se houve crescimento dos microrganismos nos orifícios. A CIM é a menor concentração de amostra que inibe o crescimento do microrganismo teste

(PEREIRA, 2010 e STAVRI *et al.*, 2009). As cavidades com aspecto rosa/vermelho foram as faixas em que não houve inibição de crescimento microbiano.

4.9. Ensaio de Adsorção dos Resíduos Sólidos

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e serão descritos a seguir.

4.9.1. Estudo da influência do pH de adsorção

O resíduo sólido (planta aromática *P. desiderabilis* após o processo de extração) foi seco em estufa por 72 horas a 35°C (Figura 4.15) para posteriores testes experimentais visando à avaliação deste resíduo como bioissorvente no processo de adsorção.



Figura 4.14. Folhas e flores de *P. desiderabilis* secas em estufa após o processo de extração por arraste a vapor.

Como foram testadas três diferentes pressões no processo de extração por arraste a vapor: 1 bar, 2 bar e 3 bar, foram obtidos três resíduos. Avaliou-se os resíduos como bioissorventes, os quais foram denominados de B₁, B₂ e B₃ correspondentes às pressões 1, 2 e 3 bar, respectivamente. O estudo dos três resíduos tem como objetivo analisar se a pressão do processo extrativo modifica o resíduo gerado e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção.

Testou-se o potencial de adsorção de cada um destes resíduos em adsorver os contaminantes azul de metileno, cafeína e cromo (Cr). A escolha destes compostos baseou-se em suas altas detecções nas diversas matrizes ambientais e no grande interesse na pesquisa de técnicas eficazes para eliminação dos mesmos do meio ambiente, conforme os trabalhos de Fungaro e Bruno (2009), François *et al.* (2016) e Hayashi (2001).

O experimento foi desenvolvido a uma temperatura de 25 ± 2 °C e, como se observa na Figura 4.16, utilizou-se um Agitador de Wagner (Marconi modelo MA 160BP) com rotação de 8 ± 2 rpm por um período de 3 horas e frascos de vidro borossilicato (Schott) com tampa rosqueada e capacidade de 250 mL.



Figura 4.15. Agitador de Wagner e frascos Schott utilizados neste estudo.

Inicialmente foram preparadas soluções de 100 mL com concentração de 20 mg L⁻¹ de azul de metileno, cafeína e cromo. Avaliou-se, nesta metodologia de ensaio, a influência do pH na adsorção, variando o mesmo nos valores de 3, 7 e 11 (ajustado com ácido sulfúrico 0,1 N ou hidróxido de sódio 0,1 N) através de um medidor de pH. A massa de resíduo sólido em cada frasco foi mantida em 1 g, ou seja, foi utilizada uma concentração adsorvente de 10 g L⁻¹. A Figura 4.17 ilustra os experimentos realizados.

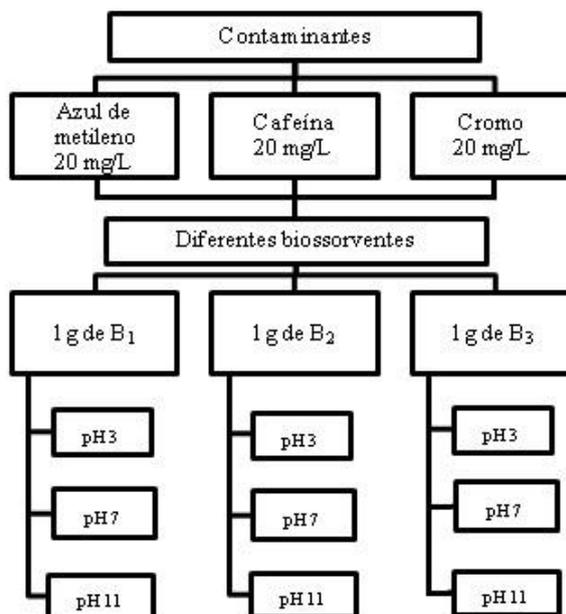


Figura 4.16. Esquema da metodologia aplicada nos ensaios de biossorção para o estudo da influência do pH.

A eficiência de remoção dos compostos foi avaliada pela diferença das suas concentrações iniciais e finais, determinadas em um espectrofotômetro (GENESYS 10S UV/VIS da marca Thermo Scientific). Para a leitura da absorbância final, a solução foi filtrada com o objetivo de retirar os sólidos em suspensão. As absorbâncias foram lidas em comprimento de onda de 665 nm, 273 nm e 540 nm para o azul de metileno, cafeína e cromo, respectivamente. Para o cromo, utilizou-se o método calorimétrico da difenilcarbazida, conforme NBR 13738 (ABNT, 1996). Nesta técnica, a solução de cromo a ser avaliada deve estar com pH ajustado em aproximadamente 1,0 para, então, adicionar a difenilcarbazida. A solução deve ser deixada em repouso por 5 a 10 minutos visando uma estabilização da cor, para em seguida realizar a leitura das amostras em espectrofotômetro.

A continuação dos estudos das melhores condições do processo de adsorção será descrita a seguir e foi realizada apenas com o contaminante em que se obteve os melhores resultados, ou seja, o que mais foi removido na análise do pH ótimo.

4.9.2. Estudo da influência da concentração de sólido adsorvente

Nesta etapa, utilizaram-se diferentes concentrações (Tabela 4.4) do biossorbente em 100 mL da solução com concentração de 20 mg L⁻¹ do contaminante mais adsorvido na análise anterior. As concentrações foram escolhidas segundo o estudo de Oliveira (2013).

Ajustou-se o pH conforme o resultado atingido no ensaio relativo a este parâmetro. O sistema manteve a agitação constante em Agitador de Wagner por um tempo de retenção de 30 minutos. Após, os sólidos adsorventes foram filtrados e as soluções foram analisadas pela diferença das suas absorbâncias iniciais e finais, como citado anteriormente.

Tabela 4.4. Concentração de sólido adsorvente utilizada em 100 mL de uma solução com 20 mg L⁻¹ de contaminante.

Concentração de sólido adsorvente (g L⁻¹)
2,5
5,0
7,5
10,0
12,5
15,0

4.9.3. Estudo da influência do tempo de residência

Posteriormente à determinação do pH e da concentração de sólido adsorvente, desempenharam-se ensaios para definir o tempo ótimo para a remoção do contaminante no processo de adsorção. A concentração ótima de adsorvente, obtida previamente, foi adicionada em uma solução de 100 mL de contaminante com concentração de 20 mg L⁻¹, já com o pH ótimo ajustado. Os frascos ficaram sob agitação constante em tempos predeterminados (Tabela 4.5). Em seguida, os sólidos suspensos foram filtrados e analisaram-se as soluções por espectrofotometria UV/VIS.

Tabela 4.5. Tempos predeterminados para o estudo do processo de adsorção de uma solução com 20 mg L⁻¹ de contaminante.

Tempo de análise (min)
05
10
20
30
45
60
90
120
180

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através das análises realizadas com os óleos essenciais extraídos e os resíduos gerados no processo de destilação por arraste a vapor de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec.

5.1. Dados e Modelagem Matemática da Extração por Arraste a Vapor

A Tabela 5.1 expõe os valores experimentais de parâmetros importantes obtidos através do material vegetal utilizado neste trabalho.

Tabela 5.1. Dados experimentais da planta aromática.

<i>Pentacalia desiderabilis</i> (Velloso) Cuatrec.	
Massa utilizada nas extrações (g)	600,000
Espessura da folha (m)	0,00025
Espessura da flor (m)	0,00220
Massa específica (g mL ⁻¹)	0,87500

A Tabela 5.2 apresenta os valores médios calculados para os dados adquiridos nos processos extrativos realizados em duplicata para cada uma das três pressões de operação utilizadas. Primeiramente foram obtidos os volumes do óleo essencial (mL) correspondentes ao tempo de extração (min). Após, estes foram transformados em massa (g), utilizando-se a massa específica experimental média do óleo essencial ($\rho_{OE} = 0,84 \text{ g mL}^{-1}$) calculada pela Equação 4.2.

O rendimento percentual do processo (R%) foi calculado através Equação 4.4. Os rendimentos máximos obtidos foram de 0,95 mL; 1,10 mL e 1,20 mL para as pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente. Os dados médios experimentais estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Média dos dados experimentais da extração por arraste a vapor nas pressões utilizadas.

t (min)	Pressão (bar) ^a					
	1		2		3	
	Volume (g)	R% (g/g)	Volume (g)	R% (g/g)	Volume (g)	R% (g/g)
5	0,25	0,04	0,21	0,04	0,21	0,04
10	0,42	0,07	0,42	0,07	0,50	0,09
15	0,55	0,09	0,59	0,10	0,67	0,12
20	0,63	0,11	0,76	0,13	0,71	0,12
25	0,63	0,11	0,80	0,14	0,76	0,13
30	0,67	0,12	0,84	0,15	0,80	0,14
35	0,71	0,12	0,84	0,15	0,84	0,15
40	0,71	0,12	0,84	0,15	0,88	0,15
45	0,76	0,13	0,88	0,15	0,88	0,15
50	0,80	0,14	0,88	0,15	0,92	0,16
55	0,80	0,14	0,92	0,16	0,92	0,16
60	0,80	0,14	0,92	0,16	0,92	0,16
65	0,80	0,14	0,92	0,16	0,97	0,17
70	0,80	0,14	0,92	0,16	0,97	0,17
75	-	-	-	-	1,01	0,18
80	-	-	-	-	1,01	0,18
85	-	-	-	-	1,01	0,18
90	-	-	-	-	1,01	0,18

^a Pressões absolutas

Avaliaram-se diferentes pressões na extração por arraste a vapor com o intuito de identificar se estas influenciam na composição do óleo essencial e no rendimento da extração. É necessário considerar que o aumento da pressão do sistema implica em um aumento da temperatura de extração. Sendo assim, a expectativa era de que, utilizando-se pressões e temperaturas mais elevadas na extração, a solubilidade, em vapor d'água, dos compostos voláteis presentes no OE aumentaria e, com isso, o rendimento do processo também. De acordo com a Tabela 5.2 isto pode ser observado.

Com os dados de massa obtidos, foram realizadas as modelagens matemáticas que terão seus resultados expressos a seguir.

5.1.1. Modelo 1

Para a resolução das equações do modelo proposto por Reverchon (1996) foi necessária, além da curva de extração massa vs. tempo, a inserção de alguns parâmetros relacionados, tais como: altura e diâmetro do leito de extração; massa específica da planta (ρ_s), vazão de vapor do processo e a massa específica do vapor (ρ_f).

A altura e o diâmetro do leito foram obtidos diretamente pelo experimento, já a massa específica da planta foi determinada pela Equação 4.2. Com estes valores, foi possível, então, calcular a porosidade do leito pela Equação 4.3. A vazão de vapor (84 g h^{-1}) foi medida experimentalmente na saída do condensador. A massa específica do vapor foi determinada através da equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), para cada uma das pressões de operação utilizadas neste trabalho e seus valores estão expressos na Tabela 5.3. O vapor foi considerado um componente puro devido a fração de óleo no mesmo ser muito pequena. Esses dados foram utilizados para o cálculo da velocidade superficial do solvente (ϑ).

Tabela 5.3. Massa específica do vapor calculada por Peng-Robinson para as três diferentes pressões de operação utilizadas neste estudo.

Pressão (bar)	Massa específica do vapor (kg m^{-3})
1	0,5903
2	1,129
3	1,6507

O gráfico massa de óleo vs. tempo da extração foi simulado pelo modelo 1 utilizado neste trabalho e é apresentado através da Figura 5.1.

O coeficiente interno de transferência de massa (K_{TM}) e o coeficiente de partição volumétrica entre as fases sólida e líquida em equilíbrio (K_p) foram estimados pelo método dos mínimos quadrados, usando o algoritmo otimizador de Nelder-Mead (NELDER; MEAD, 1965). Os valores destes parâmetros estão apresentados na Tabela 5.4.

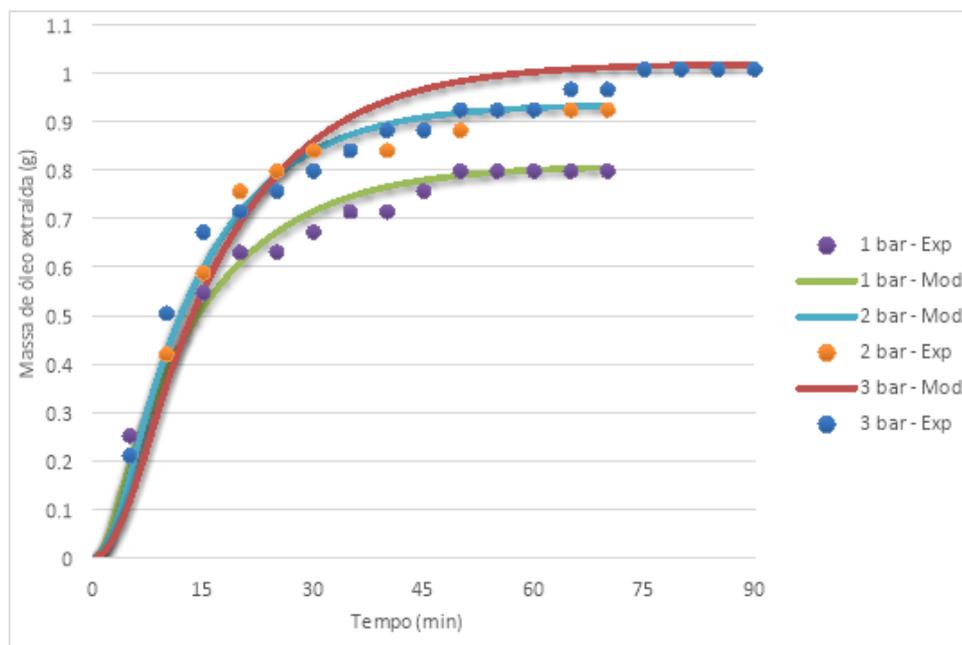


Figura 5.1. Massa de óleo extraída versus tempo da extração por arraste a vapor do óleo essencial de *P. desiderabilis*: (—) modelo matemático 1 e (•) dados experimentais.

Tabela 5.4. Parâmetros estimados para o modelo 1.

Pressão (bar)	K_p (m ³ /kg)	K_{TM} (s ⁻¹)	R ²	MSE
1	1,1124E-05	0,0014	0,9815	1,40E-03
2	8,4559E-06	0,0017	0,9912	1,00E-03
3	9,5286E-06	0,0016	0,9888	8,50E-03

Com os dados obtidos através da Tabela 5.4, é possível verificar que os valores de K_{TM} não possuem diferença significativa, o que era esperado, visto que o processo de transferência interna sofre pouca influência das condições do processo como pressão e temperatura. Os valores de K_p , no entanto, variam de forma coerente com a variação de temperatura e pressão. O menor erro quadrático (MSE) foi calculado através do *software* Matlab, com os dados da modelagem.

Como pode ser constatado na Figura 5.1, o modelo representou bem os dados experimentais, o que pode ser comprovado pelos altos valores dos coeficientes de determinação (R²). A utilização deste modelo definiu que a curva referente a pressão de 2 bar foi a que melhor se adequou, e isto pode ser justificado pelo menor erro médio quadrático com valor de 0,0010 e o maior valor de R² de 0,9912.

5.1.2. Modelo 2

Para a realização da modelagem matemática do processo de extração a partir do modelo 2 foram obtidos, diretamente pelo experimento, o diâmetro e a altura do leito, a vazão de vapor. A massa específica da planta foi determinada pela Equação 4.2. Com estes valores foi possível, então, calcular a porosidade do leito pela Equação 4.3. A massa específica do vapor foi calculada pela equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) e tem seus valores apresentados na Tabela 5.3.

Este modelo também foi resolvido no *software* Matlab® onde parâmetros foram estimados, sendo eles: a solubilidade (Y^*); o coeficiente de transferência de massa (k_S) e a concentração de transição (x_K). Os parâmetros K_1 e K_2 foram quantificados pela minimização da soma dos quadrados dos erros entre os dados experimentais e os dados de previsão do modelo matemático. Os valores encontrados para K_1 e K_2 estão associados com o equilíbrio de fase e com o coeficiente de transferência de massa interna, respectivamente, conforme as equações 4.14 e 4.10.

O gráfico massa de óleo vs. tempo da extração foi simulado pelo modelo 2 utilizado neste trabalho e é apresentado através da Figura 5.2.

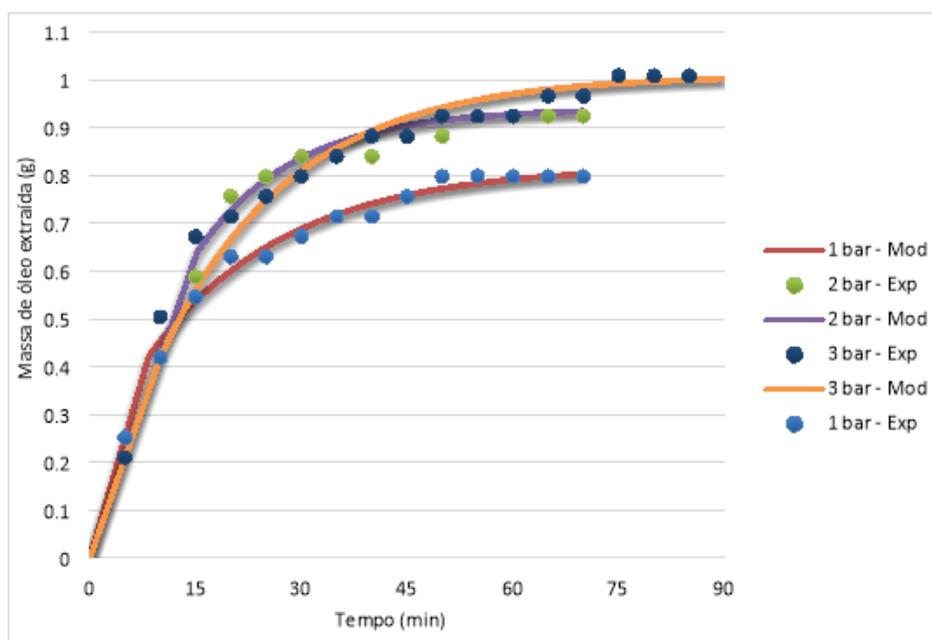


Figura 5.2. Massa de óleo *versus* tempo da extração por destilação a vapor do óleo essencial de *P. desiderabilis*: (—) modelo matemático 2 e (•) dados experimentais.

Com o gráfico massa *versus* tempo de extração do óleo essencial de *P. desiderabilis* (Figura 5.2), é possível observar um bom alinhamento na comparação entre os dados experimentais e os resultados gerados pelo modelo matemático em questão. Isto pode ser concluído, também, através dos valores dos parâmetros estimados para o modelo em questão, os quais estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Parâmetros estimados para o modelo 2.

Pressão (bar)	K_1 (g min ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	R ²	MSE
1	8,40E-04	8,52E-04	0,9941	4,50E-03
2	7,00 E-04	1,20E-03	0,9948	6,00E-03
3	7,00 E-04	9,00 E-04	0,9793	2,88E-02

A análise dos dados experimentais indicou que, a simulação matemática com base em fundamentos de transferência de massa, ajustou muito bem os dados experimentais. Comprova-se esta conclusão devido ao baixo erro médio quadrático (MSE) e, também, pelo cálculo do parâmetro R², que apresenta como resultados valores acima de 0,97.

5.1.3. Modelo 3

Para a reprodução do modelo proposto por Crank (1975) na simulação do processo extrativo por arraste a vapor, foram necessários apenas os dados da curva experimental massa de OE extraída *vs.* tempo da extração. Com resolução através do *software* Matlab®, o parâmetro difusivo foi diretamente ajustado a partir da Equação 4.18. Esta variável foi estimada pela minimização da soma do quadrado dos erros entre os dados experimentais e a predição do modelo. A Figura 5.3 expressa o modelo 3 ajustado aos dados experimentais.

A análise dos resultados apresentados indicou que este modelo se adequou aos dados experimentais. Baseado no balanço de massa para a partícula, assumiu-se que os componentes extraídos estavam uniformemente distribuídos dentro da partícula e que a resistência à transferência de massa na superfície foi desprezível, o que é próximo da realidade.

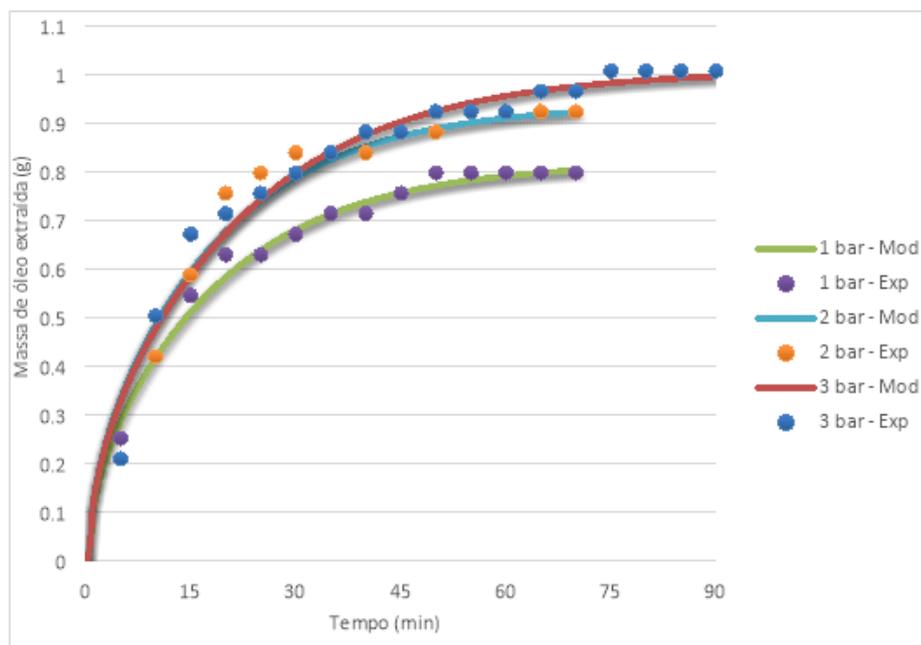


Figura 5.3. Massa de óleo extraída versus tempo da extração por arraste a vapor do óleo essencial de *P. desiderabilis*: (—) modelo matemático 3 e (•) dados experimentais.

Os valores dos coeficientes difusivos, dos coeficientes de determinação e do erro médio quadrático definidos com a utilização do modelo em questão, estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Parâmetros estimados para o modelo 3.

Pressão (bar)	D (m ² s ⁻¹)	R ²	MSE
1	4,71E-11	0,9906	5,10E-04
2	4,86E-11	0,9768	2,70E-03
3	3,66E-11	0,9788	1,80E-03

Pode-se concluir que o parâmetro “D” (Tabela 5.6) sofre pouca influência das condições do processo como pressão e temperatura, visto que os valores estimados são muito próximos. Em relação a ordem de grandeza do coeficiente difusivo, observa-se que esta é muito similar quando comparada às disponíveis na bibliografia (VARGAS *et al.*, 2006; ALMEIDA *et al.*, 2013; VARGAS *et al.*, 2013).

Os três modelos utilizados na simulação dos dados do processo de extração do óleo essencial de *P. desiderabilis* se ajustaram bem aos dados, com baixos MSE e bons coeficientes de determinação. Os três possuem, no entanto, características diferentes, as quais devem ser consideradas para a realização do processo de *scale-*

up.

Neste trabalho considerou-se que o modelo difusivo unidimensional para geometria retangular se mostrou o mais adequado. Esta escolha ocorreu devido aos valores muito próximos a 1 para o R^2 e, também, pela vantagem de ser necessária a utilização de um número menor de parâmetros para a realização da modelagem, o que torna o modelo proposto por Crank (1975) mais simples que os outros utilizados neste estudo.

5.2. Identificação da Composição Química do Óleo Essencial

Todos os compostos voláteis presentes no óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis*, extraídos pelo método de destilação por arraste a vapor em três pressões de operação (1, 2 e 3 bar), foram analisados por CG-EM. Devido à realização das extrações em duplicata, para cada pressão de operação utilizada, a Tabela 5.7 apresenta o valor médio da análise cromatográfica, mostrando os componentes detectados e suas porcentagens em área.

Na Tabela 5.7 observa-se que, apesar das diferentes quantidades, há a existência dos mesmos compostos voláteis nas amostras de *Pentacalia desiderabilis* extraídas nas três diferentes pressões de operação. Isto acontece devido ao fato de que a composição química e o tipo de composto são funções de aspectos climáticos, geográficos e botânicos (WITTER *et al.*, 2014) e a colheita da planta aromática utilizada no estudo foi realizada por completo no mesmo dia, local e horário.

Os constituintes majoritários obtidos nesta análise cromatográfica para as pressões de operação utilizadas, destacados em negrito na Tabela 5.7, são: β -Felandreno (17,46; 16,36; 15,47), β -Pinoeno (16,81; 15,54; 13,88), Mirceno (9,50; 8,75; 6,56), Sabineno (9,18; 7,09; 6,88), α -Pinoeno (8,97; 9,07; 7,51), γ -Muuroleno (8,02; 7,52; 6,45), δ -Selineno (6,02; 6,33; 6,92) e δ -Cadineno (5,36; 6,35; 7,16). A identificação dos compostos representa, respectivamente, nas pressões de 1, 2 e 3 bar, 94,88%; 94,18%; 93,25%; do total de elementos detectados.

Tabela 5.7. Análise por CG-EM do óleo essencial de *P. desiderabilis*.

COMPOSTO ^a	IR ^b	%ÁREA ^c		
		1,0 bar ^d	2,0 bar	3,0 bar
α-Tujeno	921	0,21	0,22	0,15
α-Pineno	927	8,97	9,07	7,51
Sabineno	968	9,18	7,09	6,88
β-Pineno	973	16,81	15,54	13,88
Mirceno	990	9,50	8,75	6,56
α-Felandreno	1001	0,79	0,82	0,72
α-Terpineno	1013	0,30	0,77	0,78
Orto-Cimeno	1022	- ^e	-	0,13
β-Felandreno	1028	17,46	16,36	15,47
E-β-Ocimeno	1046	0,64	0,45	0,33
γ-Terpineno	1055	0,44	1,06	1,01
Terpinoleno	1084	0,30	0,52	0,58
Linalol	1097	0,19	0,15	0,19
Terpinen-4-ol	1172	0,23	0,89	0,07
α-Terpinenol	1186	-	0,20	0,05
Trideceno <1->	1288	-	-	0,05
δ-Elemeno	1333	0,62	0,88	0,12
α-Cubebeno	1344	0,27	0,40	0,24
Ciclosativeno	1360	-	-	0,12
α-Ylangeno	1365	-	-	0,24
α-Copaeno	1370	1,79	2,67	4,05
E-β-Damascenone	1379	-	0,13	0,14
β-Cubebeno	1384	0,90	0,68	0,18
β-Elemeno	1386	0,26	0,45	1,01
Cipereno	1402	-	0,16	0,32
Z-Cariofileno	1413	2,67	2,18	3,03
Muurolo-3,5-dieno <cis->	1444	0,13	0,21	0,34
α-Humuleno	1447	0,97	0,89	1,46
Allo-Aromadendreno	1454	0,39	0,59	1,06
γ-Muurolo	1477	8,02	7,52	6,45
δ-Selineno	1492	6,02	6,33	6,92
Valenceno	1499	0,40	0,33	0,16
δ-Cadineno	1521	5,36	6,35	7,16
Cadina -1,4 - diene<trans->	1527	0,12	0,17	0,42
α-Cadineno	1532	-	0,13	0,31
α-Calacoreno	1537	0,12	0,13	0,23
Germacreno B	1557	0,09	-	0,42
Globulol	1572	0,13	0,23	0,33
Espatuleno	1586	0,13	0,38	0,67
Cubeban-11-ol	1588	0,12	0,23	0,77
Rosifoliol	1596	0,17	0,23	0,67
β-Oplopenono	1602	-	0,13	0,24
Cubenol<1,10-di-epi>	1618	0,12	0,07	0,14
epi-α-Cadinol	1637	0,56	0,55	1,19
α-Muurolo	1641	0,15	0,18	0,30
Agarospírol	1644	0,14	-	0,08
Primaradieno	1962	0,17	0,08	0,12
Total Identificado		94,88	94,18	93,25

^a = compostos identificados pela comparação de seus espectros de massa e índices de retenção com a biblioteca Adams (2007); RI^b = índice de retenção calculado em relação a uma série de alcanos. %Área^c = área percentual de cada pico em relação à área total do cromatograma; ^d = pressões absolutas; -^e = compostos não identificados na pressão em questão.

É possível concluir, com os resultados apresentados, que a diferença na pressão de extração não influenciou na composição química do óleo essencial de

Pentacalia desiderabilis, visto que todos possuem os mesmos compostos majoritários. A utilização de uma maior pressão de operação tem como consequência o aumento da temperatura de saturação do processo, que viabilizou a solubilidade de alguns compostos como, por exemplo, o Orto-Cimeno e o Trideceno<1-> identificados apenas na pressão de 3 bar.

Por não haver estudos relacionados com o óleo essencial em pesquisa, há dificuldade em se verificar, com a literatura, se há uma compatibilidade com os constituintes encontrados através da análise cromatográfica realizada neste trabalho.

5.3. Perfil Olfatométrico do Óleo Essencial

Com a análise por cromatografia gasosa/olfatometria (CG-O), foi possível a identificação de uma ampla quantidade de aromas no OE da planta aromática *Pentacalia desiderabilis*. Deve-se levar em conta que os óleos voláteis apresentam um menor potencial aromático em temperaturas mais elevadas e, conseqüentemente, pressões mais elevadas (XAVIER, 2016). Devido a este fato e, juntamente com a inexistência de diferença na composição química dos óleos essenciais extraídos nas três pressões, optou-se por realizar esta técnica apenas com o óleo produzido na pressão de 1,0 bar.

Frequências Modificadas com valores abaixo de 40 não foram consideradas, pois estas, segundo a literatura (VAN BAREN, 2008; XAVIER, 2016), refletem aromas com baixa intensidade e/ou avaliadores com menor sensibilidade olfativa que outros. A Figura 5.4 apresenta os aromas detectados com FM maior ou igual a 40.

A análise de cromatografia gasosa/olfatometria, com o óleo essencial em estudo, permitiu a identificação de 8 aromas com FM maior ou igual a 40, conforme mostra a Figura 5.4. Dentre os aromas constatados pelos sete avaliadores, é possível destacar os refrescante/cítrico/frutado/fumaça que foram observados na análise da amostra com a FM de 61%, como se pode verificar na Tabela 5.8. Este resultado demonstra uma maior frequência e intensidade de detecção destes aromas em relação a todos os outros também identificados.

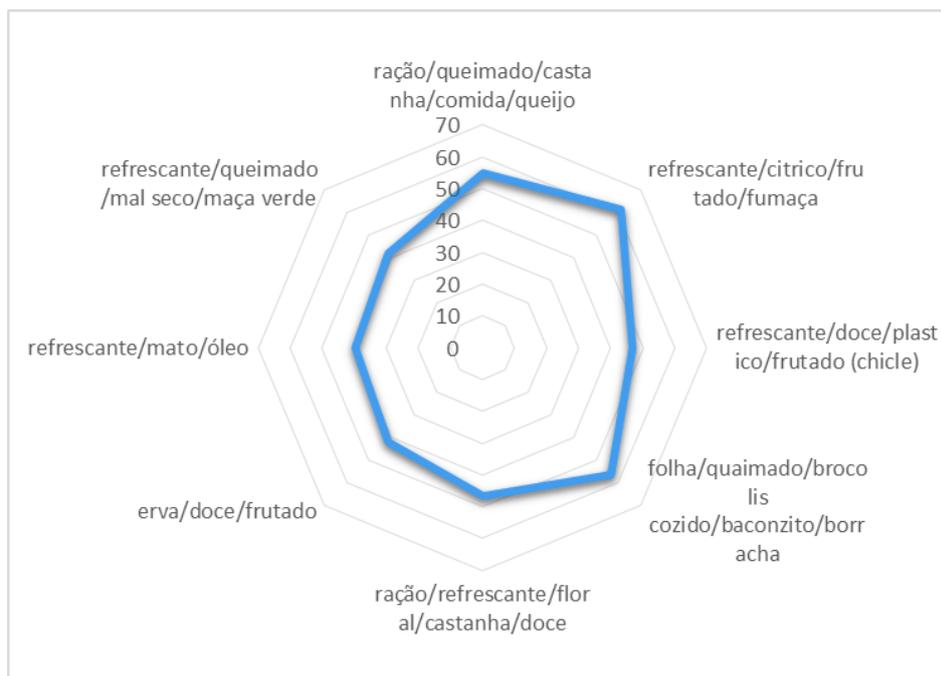


Figura 5.4. Gráfico dos aromas detectados para o óleo essencial de *P. desiderabilis* na pressão de 1,0 bar.

Tabela 5.8. Compostos do óleo essencial de *P. desiderabilis* identificados por CG-O.

IR ^a	Composto ^b	Aroma ^d	%FM
851	- ^c	Ração/queimado/castanha/comida/queijo	55
981	β -pineno	Refrescante/citrico/frutado/fumaça	61
1104	Linalol	Refrescante/doce/plástico/frutado (chicle)	47
1167	-	Folha/queimado/brocolis cozido/baconzito/borracha	56
1367	Cyclosativeno	Ração/refrescante/floral/castanha/doce	47
1515	Zonareno	Erva/doce/frutado	42
1541	α -Cadineno	Refrescante/mato/óleo	40
1659	T-muurolol	Refrescante/queimado/mal seco/maça verde	42

^a Índice de retenção identificado no olfatômetro; ^b Compostos voláteis identificados pela CG-MS; ^c Foi detectado aroma na CG-O, mas não foi identificado composto na CG-MS; ^d Aroma detectado na CG-O.

Os resultados mostram que apenas dois compostos do óleo essencial de *P. desiderabilis* não foram detectados pelos dois métodos, de olfatometria e espectrometria de massa. Também pode-se observar que os compostos majoritários na análise por CG-MS não são os mesmos encontrados na análise sensorial com FM igual ou maior que 40, com exceção do β -pineno. Isto ocorre porque, devido às diferentes relações intensidade/concentração, a determinação de uma alta concentração relativa de um composto, por um detector cromatográfico, não corresponde, necessariamente, à intensidade alta de aroma (XAVIER *et al.*, 2011).

Desta forma, sabe-se que os compostos não contribuem igualmente para o perfil de aroma global de uma amostra.

5.4. Determinação da Atividade Antioxidante

5.4.1. Cromatografia em camada delgada

A fase móvel para a eluição das placas com o extrato aquoso foi diclorometano e com o óleo essencial foi uma solução de 97% tolueno + 3% acetato de etila. Utilizou-se o revelador de DPPH, o qual é um método qualitativo e rápido para verificação da atividade antioxidante. Este reagente também é empregado para uma análise quantitativa de atividade antioxidante.

Para o revelador de DPPH, uma solução a 0,2% (v/v) em metanol foi preparada e aplicada sobre a placa após a eluição. O resultado foi instantâneo, a placa adquiriu uma coloração roxa e os compostos com atividade se tornaram amarelos. A Figura 5.5 apresenta o resultado da CCD para o OE, nas três pressões de operação manipuladas neste trabalho.

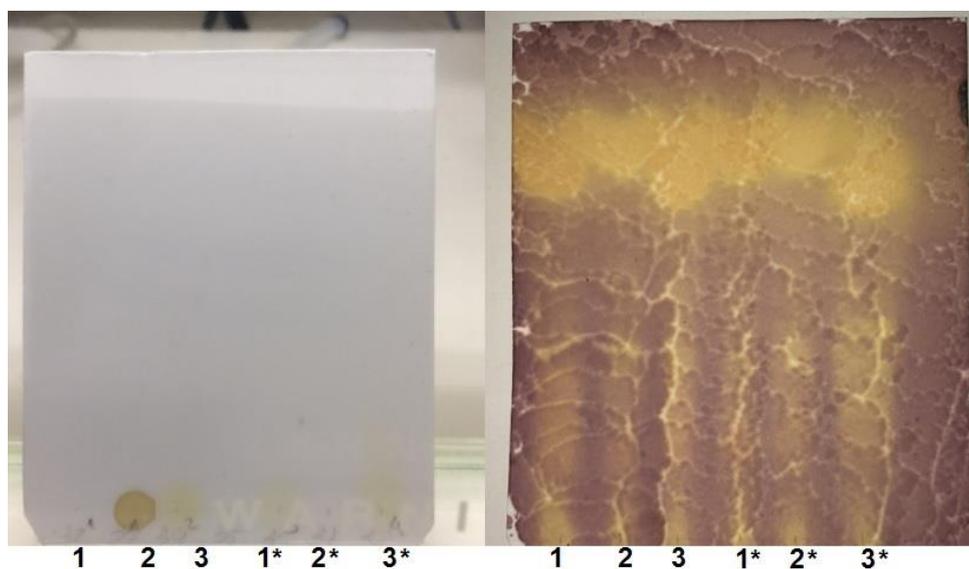


Figura 5.5. CCD do OE de *P. desiderabilis* antes (esquerda) e depois (direita) da aplicação do revelador de DPPH. Identificação: **1, 2 e 3** - óleos essenciais extraídos nas pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente; **1*, 2* e 3*** - óleos essenciais obtidos na segunda extração para cada uma das pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente;

De acordo com o resultado apresentado, observa-se uma grande quantidade de compostos com coloração amarelada que, na sua maioria, encontram-se na parte

de cima da placa. Isto indica, além da existência de atividade antioxidante na amostra, a presença de compostos que, devido a sua polaridade, foram eluídos com o solvente utilizado (solução de 97% tolueno + 3% acetato de etila).

A Figura 5.6 exibe a CCD do extrato aquoso de *Pentacalia desiderabilis*, visualizada em lanterna de luz UV (Boiton), após a utilização do revelador DPPH.

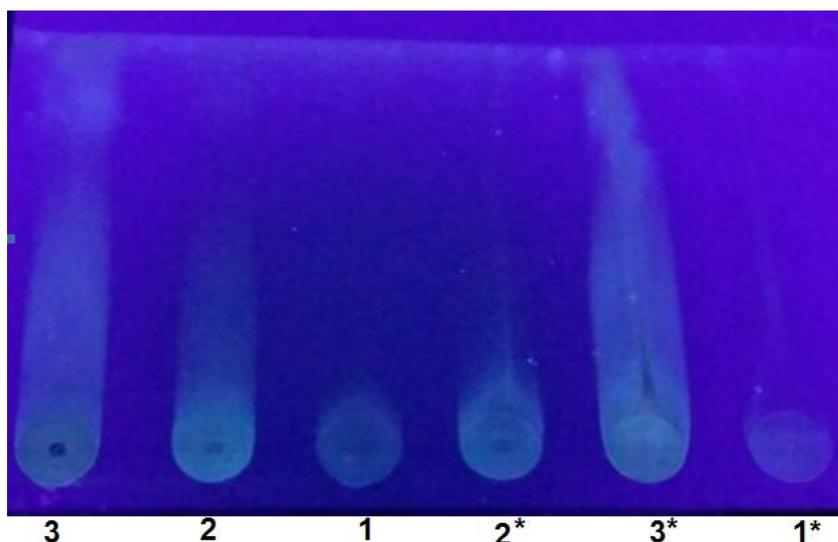


Figura 5.6. CCD do extrato aquoso de *P. desiderabilis* visualizada em lanterna de luz UV. Identificação: **1, 2 e 3** - extratos aquosos gerados nas pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente; **1***, **2*** e **3*** - extratos aquosos gerados na segunda extração para cada uma das pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente.

Analisando a CCD do efluente líquido gerado a partir da extração do óleo essencial da planta aromática utilizada neste estudo, constata-se que o mesmo apresenta potencial atividade antioxidante. Percebe-se, também, que a maior quantidade de compostos se encontram na parte inferior da placa e, principalmente, sobre a linha de partida da análise. Aponta-se com isto, a presença de compostos que, devido a sua polaridade, não foram eluídos com o solvente utilizado (diclorometano).

5.4.1. Análise da atividade antioxidante do óleo essencial e do extrato aquoso

A curva de calibração da solução de DPPH em álcool metílico, juntamente com a equação de ajuste, é expressa através da Figura 5.7.

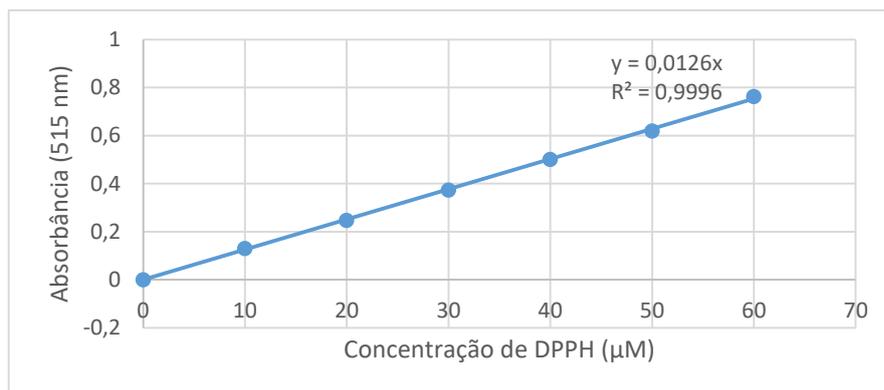


Figura 5.7. Curva de calibração da solução de DPPH preparada para a análise antioxidante.

As soluções de amostras de OE e EA em metanol, com a adição do revelador DPPH, foram armazenadas dentro de um armário durante o tempo de 60 minutos (tempo de equilíbrio obtido através do *software Win-Spec*). Após, foi realizada a avaliação quantitativa da atividade antioxidante de acordo com a metodologia descrita na literatura (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995; RUFINO *et al.*, 2007), na qual o consumo do radical livre DPPH pelas amostras é medido através do decréscimo da absorbância de soluções de diferentes concentrações por espectrofotometria.

A Tabela 5.9 são mostrados os resultados das análises de atividade antioxidante para o óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* extraído por arraste a vapor e para o efluente líquido gerado no processo. Para o cálculo do EC50 foi preciso, além da curva de calibração construída (Figura 5.7), a massa específica experimental média do OE ($\rho_{OE} = 0,84 \text{ g.mL}^{-1}$) e do EA ($\rho_{EA} = 0,96 \text{ g.mL}^{-1}$) obtidas pela Equação 4.2. A massa específica do DPPH• ($\rho_{DPPH} = 1,4 \text{ g.mL}^{-1}$) foi utilizada para a transformação de unidades.

Tabela 5.9. Valores da atividade antioxidante do óleo essencial e do extrato aquoso.

Amostra	Pressão (bar)	EC ₅₀ (g extrato / g DPPH)	EC ₅₀ (µg.mL ⁻¹)
Óleo essencial	1	472,45	4.700,05
Óleo essencial	2	424,70	4.225,02
Óleo essencial	3	413,64	4.114,99
Extrato Aquoso	1	916,56	9.118,17
Extrato Aquoso	2	879,36	8.748,09
Extrato Aquoso	3	786,13	7.820,62

Através da Tabela 5.9 é possível concluir que o óleo essencial obtido no processo extrativo possui uma atividade antioxidante mais alta do que o extrato

aquoso gerado, devido aos menores valores de concentração eficiente do OE. Também é possível observar que, a maiores pressões, a atividade antioxidante do OE e do EA aumentam. No caso do óleo essencial este aumento não possui muita significância, visto que os valores de EC_{50} são próximos para as três pressões. Já em relação ao efluente líquido, tem-se uma maior diferença entre as concentrações eficientes calculadas, demonstrando que a pressão de operação é significativa no resultado da análise antioxidante pelo método DPPH•.

Na literatura consta que o aumento da pressão do sistema implica a um aumento da sua temperatura e, sendo assim, considera-se a ocorrência de um rendimento superior de substâncias com maior estrutura molecular. Dentre estas estão os compostos fenólicos como flavonoides, ácidos fenólicos, entre outros (CASSEL; VARGAS; BRUN, 2008). Os compostos fenólicos, por sua vez, apresentam elevada ação antioxidante devido à estrutura de sua molécula (SIMÕES *et al.*, 2008). Visto que não há diferença na composição química do óleo essencial de *P. desiderabilis* nas três pressões de operação utilizadas nesta pesquisa, pode-se considerar a existência de maiores quantidades de substâncias antioxidantes nas amostras de OE extraídas a pressão de 3 bar.

Quando comparadas com antioxidantes comerciais como o ácido ascórbico ($EC_{50} = 2,15 \mu\text{g mL}^{-1}$) e o BHT ($EC_{50} = 5,37 \mu\text{g mL}^{-1}$) (SILVESTRI *et al.*, 2010), as concentrações calculadas para o óleo essencial e para o extrato aquoso de *P. desiderabilis* são consideradas altas, demonstrando uma baixa atividade antioxidante. Esta, no entanto, pode ser considerada superior a encontrada em outros óleos essenciais, indicando um potencial uso em produtos alimentícios, por exemplo.

Neste sentido, diversos autores avaliaram a atividade antioxidante dos óleos essenciais de algumas espécies vegetais e determinaram os resultados expressos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Resultados de EC_{50} encontrados na literatura para óleos essenciais de diferentes plantas.

Espécie	EC_{50} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Referência
<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb.	1.118,77	Silvestri <i>et al.</i> (2010)
<i>Pelargonium capitatum</i>	6.920	Guerrini <i>et al.</i> (2011)
<i>Hippomarathrum microcarpum</i> (Bieb.)	10.690	Özer <i>et al.</i> (2007)
<i>Chaerophyllum libanoticum</i> Boiss. & Kotschy	> 30.000	Demirci <i>et al.</i> (2007)

Demirci *et al.* (2007) e Guerrini *et al.* (2011) relataram os valores de EC_{50} na unidade mg mL^{-1} . Para facilitar a comparação com os resultados obtidos neste trabalho, todas as concentrações eficientes foram convertidas para $\mu\text{g mL}^{-1}$.

As concentrações eficientes calculadas para os extratos aquosos gerados no processo de destilação do óleo essencial de *P. desiderabilis* possuem menores valores, ou seja, dispõem de uma maior atividade antioxidante em comparação aos óleos essenciais extraídos de dois materiais vegetais pesquisados (Tabela 5.10). Visto que o efluente líquido é um resíduo e seria descartado, é plausível a reutilização deste como um antioxidante natural ou até mesmo como um complemento no uso de uma substância com maior capacidade de atividade antioxidante (maior valor agregado), a qual poderá ser utilizada em uma menor concentração e, assim, conseqüentemente, o produto final será mais barato.

É possível afirmar, comparando os valores de EC_{50} (Tabela 5.9) obtidos nesta pesquisa com os disponibilizados na Tabela 5.10, que o óleo essencial e o extrato aquoso de *Pentacalia desiderabilis* apresentaram resultados satisfatórios em relação à atividade antioxidante. Sendo assim, conclui-se que tanto o OE quanto o EA podem ser considerados como potenciais antioxidantes naturais.

5.5. Determinação da Atividade Antimicrobiana

As amostras de óleo essencial e de efluente líquido obtidas na extração da planta aromática *P. desiderabilis* por arraste a vapor foram avaliadas preliminarmente pelo método da bioautografia indireta frente aos microrganismos gram positivo e gram negativo *Staphylococcus aureus* (Figuras 5.8 e 5.9) e *Escherichia coli*, respectivamente.

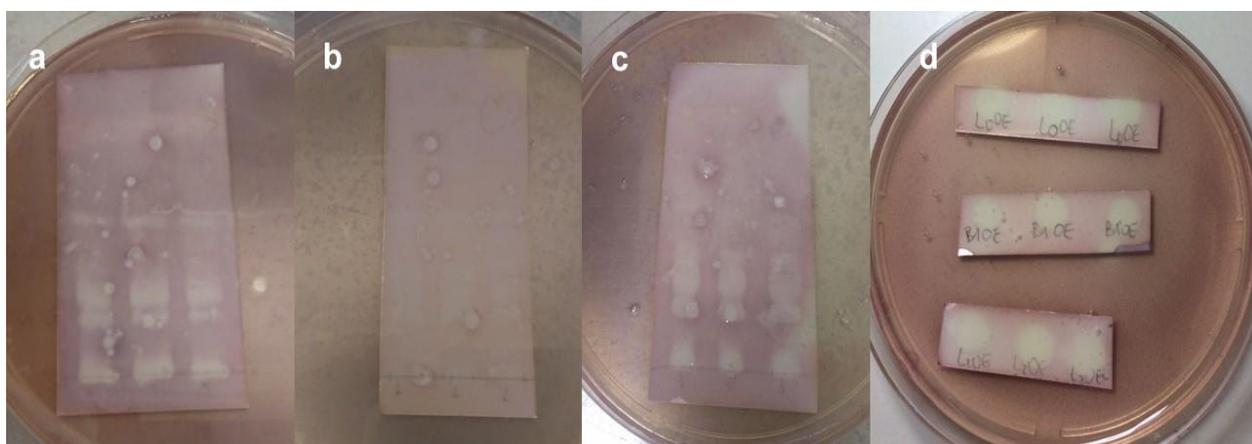


Figura 5.8. Bioautografia dos óleos essenciais obtidos frente à bactéria *S. aureus*, para (a) 1 bar, (b) 2 bar, (c) 3 bar e (d) três pressões, respectivamente, e sem a separação pela cromatografia.

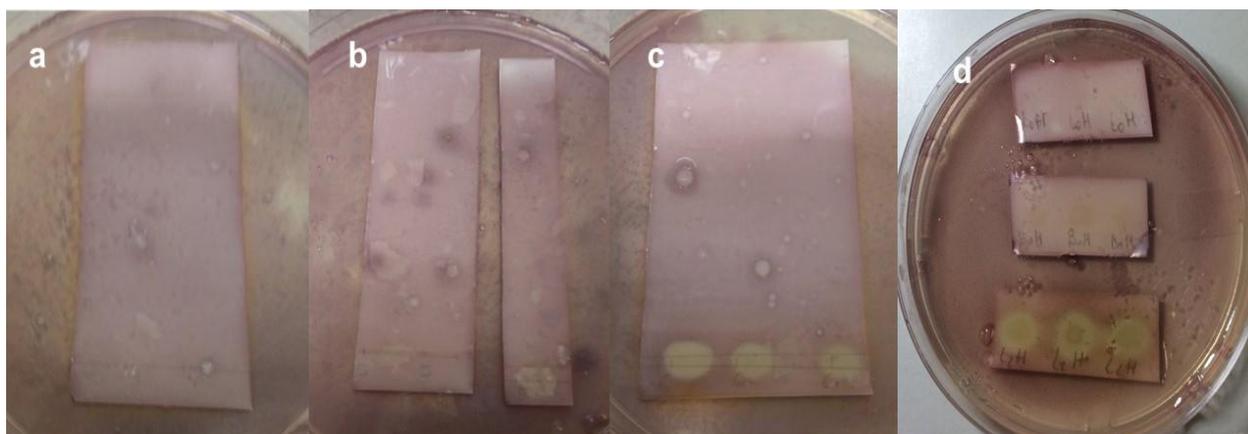


Figura 5.9. Bioautografia dos extratos aquosos obtidos nas três pressões de extração frente à bactéria *S. aureus*, para (a) 1 bar, (b) 2 bar, (c) 3 bar e (d) três pressões, respectivamente, e sem a separação pela cromatografia.

Todos os extratos aquosos e óleos essenciais analisados apresentaram halos de ação inibitória contra a bactéria *S. aureus*, enquanto nenhum apresentou atividade antimicrobiana para o combate do desenvolvimento da *E. coli*. Sendo assim, determinou-se a concentração inibitória mínima apenas para *S. aureus*, conforme se observa nas Figuras 5.10 e 5.11. O controle positivo utilizado (amoxicilina) mostrou-se adequado aos experimentos realizados.

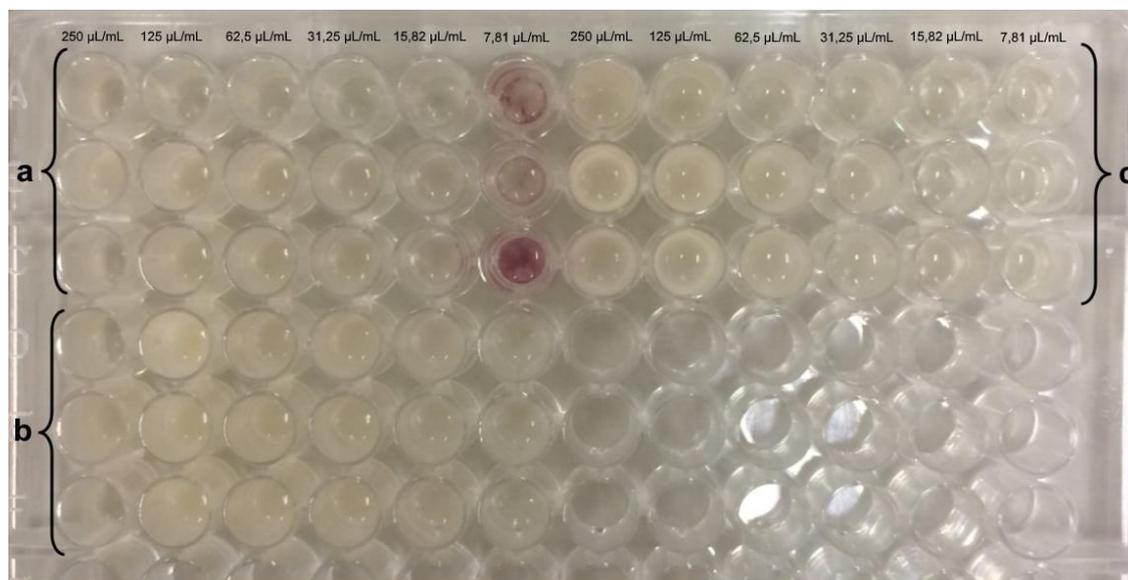


Figura 5.10. Determinação da CIM dos óleos essenciais obtidos nas três diferentes pressões de operação (a – 2 bar; b – 1 bar; c – 3 bar) frente à bactéria *S. aureus*.

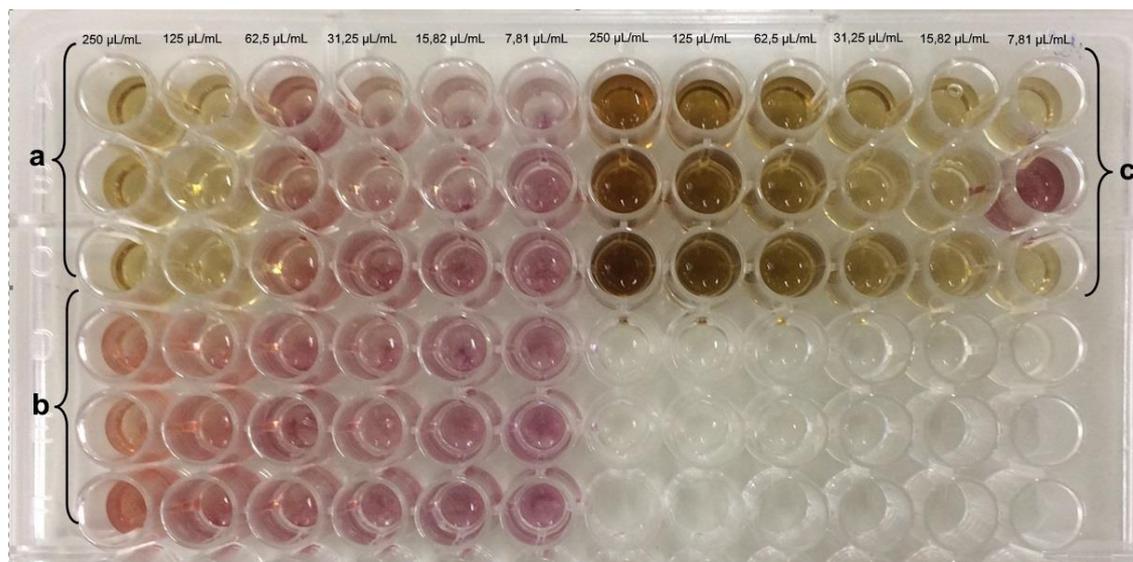


Figura 5.11. Determinação da CIM dos extratos aquosos obtidos nas três diferentes pressões de operação (a – 2 bar; b – 1 bar; c – 3 bar) frente à bactéria *S. aureus*.

Determinou-se que os orifícios das microplacas que apresentaram aspecto vermelho/rosa foram as faixas de concentração onde ocorreu o desenvolvimento da bactéria *S. aureus*, ou seja, onde não houve inibição. A Tabela 5.11 apresenta a menor concentração necessária de amostra para inibir o crescimento do microrganismo-teste.

Tabela 5.11. Concentração inibitória mínima dos óleos essenciais e extratos aquosos de *P. desiderabilis* frente à bactéria *S.aureus*.

Amostras testadas	Pressão (bar)	CIM ($\mu\text{L mL}^{-1}$)
Óleo essencial	1	<7,81
	2	15,62
	3	< 7,81
Extrato aquoso	1	> 250
	2	125
	3	< 7,81

Com os resultados apresentados, conclui-se que, para inibir o crescimento da bactéria *S.aureus*, é necessária uma concentração ínfima tanto do óleo essencial quanto do extrato aquoso (menos de $7,81 \mu\text{L mL}^{-1}$) de *P. desiderabilis* obtido na pressão de operação de 3 bar. Para o OE e o EA gerados na pressão de 2 bar tem-se a CIM de $15,62 \mu\text{L mL}^{-1}$ e $125 \mu\text{L mL}^{-1}$, respectivamente. O efluente líquido gerado na extração a 1 bar carece de uma concentração maior do que $250 \mu\text{L mL}^{-1}$ para que

haja efeito inibitório sobre a bactéria. Em relação ao óleo essencial nesta mesma pressão, constatou-se que é preciso uma concentração menor do que $7,81 \mu\text{L mL}^{-1}$.

Alguns fatores possuem capacidade de interferir nos valores da CIM obtidos por meio de métodos de diluição como, por exemplo, as condições de cultivo (tempo de incubação, temperatura, taxa de oxigênio), o meio de cultura, a concentração das substâncias testadas, a dispersão e a emulsificação dos agentes utilizados na emulsão óleo-água (RIOS; RECIO, 2005).

Com os dados experimentais, percebeu-se que a pressão de operação da extração por arraste a vapor influenciou significativamente nos valores de concentração inibitória mínima frente à *S. aureus*. Em específico, os extratos aquosos obtidos a pressão de 3 bar demonstraram que, para inibir o crescimento da bactéria, necessitam de uma concentração de amostra menor do que os obtidos a 1 e 2 bar. Isto indica, portanto, que a maior pressão de operação utilizada neste estudo é mais adequada quando o objetivo é a obtenção de extratos para fim de combate ao desenvolvimento da *S. aureus*.

Para a comparação dos dados quantitativos obtidos nesta análise, foram pesquisadas algumas concentrações inibitórias mínimas de óleos essenciais extraídos a partir de diferentes espécies vegetais. Os resultados para as CIM's foram encontrados na literatura (HAMMER; CARSON; RILEY, 1999) e estão expressos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Concentrações inibitórias mínimas encontradas na literatura referentes aos óleos essenciais de diferentes plantas.

Espécie	Nome Comum	CIM ($\mu\text{L mL}^{-1}$) ^a
<i>Vetiveria zizanioides</i>	Vetiver	0,6
<i>Origanum vulgare</i>	Orégano	1,2
<i>Cymbopogon nardus</i>	Citronela	2,5
<i>Origanum majorana</i>	Manjerona	5
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Alecrim	10
<i>Citrus aurantium</i>	Laranja	20
<i>Eucalyptus polybractea</i>	Eucalipto	20
<i>Piper nigrum</i>	Pimenta-preta	>20
<i>Cupressus sempervirens</i>	Cipreste	>20

^a – valores relativos a bactéria *S. aureus* (HAMMER; CARSON; RILEY, 1999). Na referência citada, as CIM's foram relatadas na unidade % v/v e utilizando o método de microdiluição. Para facilitar a comparação com os resultados obtidos neste trabalho, todas as concentrações inibitórias mínimas foram convertidas para $\mu\text{L mL}^{-1}$ multiplicando o valor encontrado por 10.

Conforme comparação dos resultados (Tabela 5.11) com a Tabela 5.12, é possível concluir que o EA gerado na pressão de operação de 3 bar demonstrou resultado eficaz em relação ao controle do desenvolvimento da bactéria *Staphylococcus aureus*. Quando comparado aos valores das concentrações inibitórias mínimas encontradas na literatura, as CIM's dos óleos essenciais extraídos por arraste a vapor nas três pressões utilizadas revelaram possuir uma considerável atividade frente ao combate do microrganismo *S. aureus*, sendo que a 1 e a 3 bar esta atividade é mais significativa.

O uso indiscriminado e prolongado de antimicrobianos químicos sintéticos têm levado à seleção de microrganismos patogênicos mutantes resistentes a esses compostos e desta forma, o uso de antimicrobianos de origem natural torna-se uma alternativa eficaz e econômica (CRISAN *et al.*, 1995). Sendo assim, os resultados obtidos sugerem o uso potencial do óleo essencial e do extrato aquoso de *P. desiderabilis* na terapêutica de doenças infecciosas. Maiores estudos, no entanto, deverão ser realizados objetivando testar a inocuidade destes produtos naturais bem como a necessidade de verificar as possibilidades de interferências destes sobre a fisiologia e/ou estruturas das células bacterianas (SILVA *et al.*, 2009).

5.6. Ensaio de Adsorção dos Resíduo Sólidos

5.6.1. Efeito do pH

Os resultados dos ensaios de pH utilizando, como adsorvente, os resíduos sólidos secos provenientes da extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* por arraste a vapor mostram as condições do processo em que se obtiveram os maiores índices de remoção dos poluentes. A Figura 5.12 apresenta o efeito do pH e dos biossorventes B₁, B₂ e B₃ na adsorção do azul de metileno, da cafeína e do cromo.

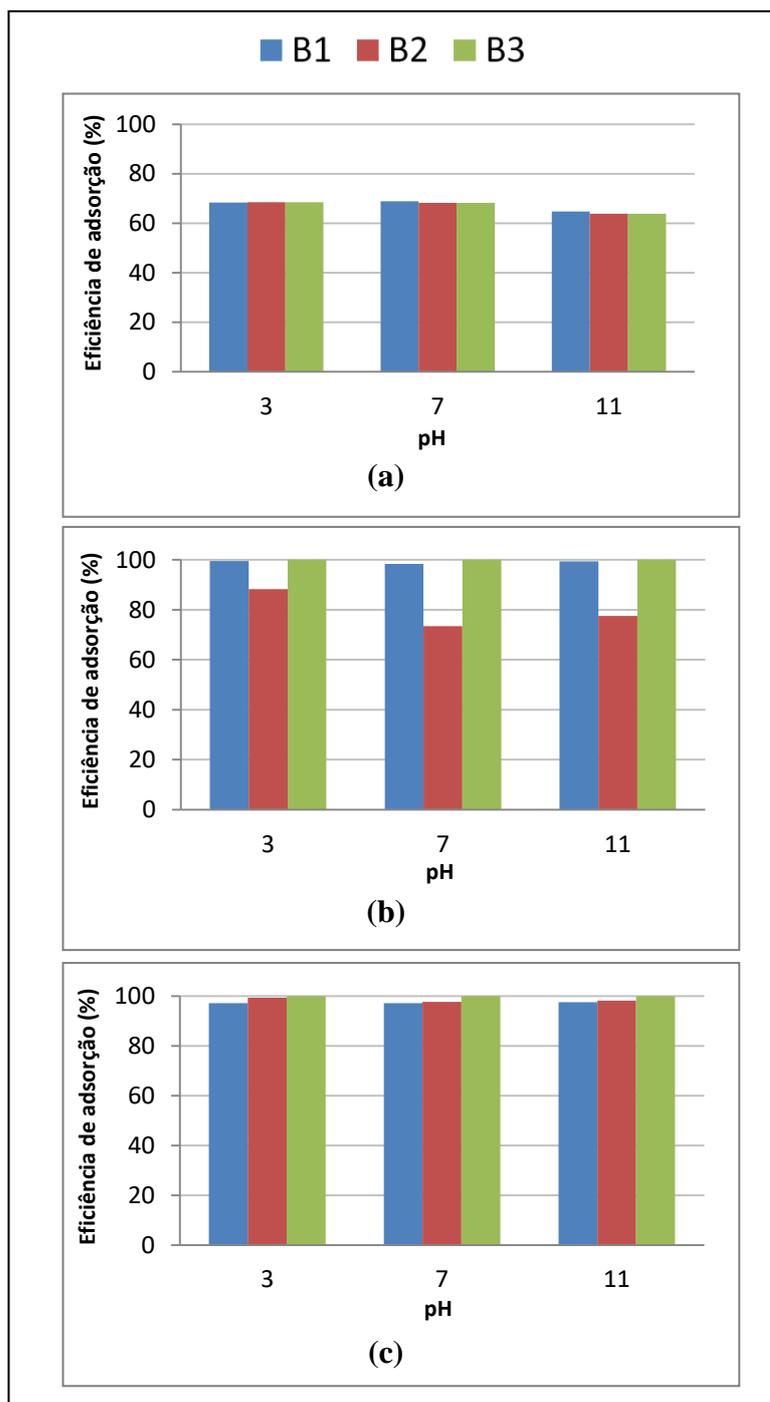


Figura 5.12. Eficiência de adsorção em diferentes pHs e diferentes bioissorventes B₁, B₂ e B₃ para: (a) azul de metileno, (b) cafeína e (c) cromo. Parâmetros: 100 mL de solução 20 mg L⁻¹; 1 g de bioissorvente; tempo de adsorção de 3 horas

Observa-se, pela Figura 5.12, que os bioissorventes avaliados atingiram eficiências de remoção maiores que 60% para os três compostos analisados. Para o corante azul de metileno (Figura 5.12-a) não houve diferença entre os bioissorventes e entre os pHs, sendo que a eficiência de remoção atingiu 68%.

Em relação à cafeína (Figura 5.12-b), observa-se uma diferença entre os biossorventes na eficiência de remoção. Os adsorventes B₁ e B₃ atingiram as maiores eficiências, enquanto B₂ mostrou um menor resultado. O pH não apresentou diferença relevante e a eficiência de remoção atingiu o máximo de 100%. São necessários maiores estudos para a identificação do motivo destas diferenças no resultado da cafeína e se estas são significativas.

De acordo com a Figura 5.12-c, o cromo atingiu a máxima remoção (100%) sendo que a variação do pH e dos biossorventes não tiveram diferença significativa.

Com base nos dados apresentados, conclui-se que, os resíduos utilizados como adsorvente no presente estudo foram capazes de adsorver todos os compostos analisados quase que na sua totalidade. Comparando as eficiências atingidas com as encontradas na literatura (FUNGARO; BRUNO, 2009, FRANÇOIS *et al.*, 2016 e HAYASHI, 2001, OLIVEIRA, 2013), pode-se concluir que a planta aromática *Pentacalia desiderabilis* possui uma alta capacidade de remoção de azul de metileno, cromo e cafeína, sendo um potencial adsorvente alternativo ao carvão ativado comercial para o processo de adsorção. É perceptível, ao analisar todos os gráficos, que em nenhum dos casos o pH influenciou significativamente na porcentagem de remoção dos contaminantes. O pH final de todos os experimentos se diferencia dos seus valores de pH inicial, chegando a um valor médio de 4,7 (ácido)

5.6.2. Efeito da concentração de sólido adsorvente

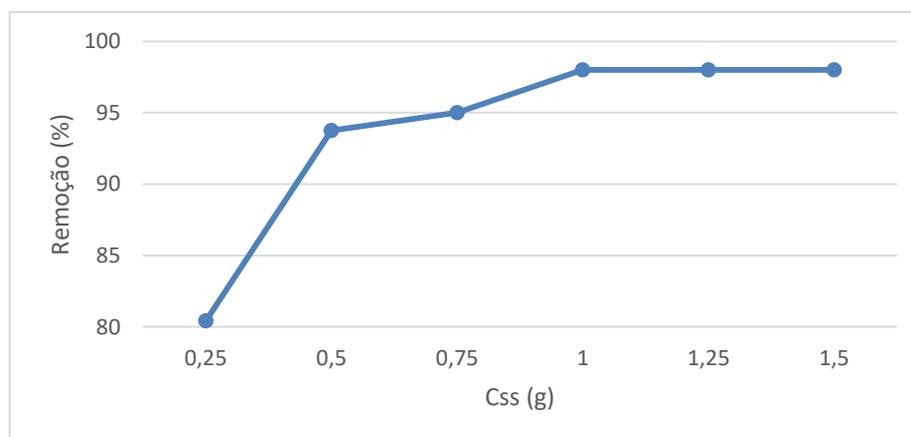
Escolheu-se o cromo para o seguimento do estudo das melhores condições de adsorção, visto que este contaminante foi totalmente removido através do processo adsorativo com a utilização dos biossorventes utilizados (resíduos sólidos do processo de extração do óleo essencial de *P. desiderabilis* gerados nas três pressões de operação).

A quantidade de adsorvente em solução é um parâmetro importante de se determinar uma vez que estabelece a eficiência de cada adsorvente em remover uma concentração inicial fixa, neste caso de um metal. Para concentrações maiores que 5 mg L⁻¹, a literatura sugere que a remoção de cromo trivalente sobre óxidos de ferro é resultado da adsorção e precipitação superficial (FARLEY; DZOMBAK; MOREL, 1985; MANCEAU *et al.*, 1992). Como não foram encontradas diferenças significativas em

relação aos três resíduos testados, optou-se pelo uso do sólido B₃ para a continuação dos ensaios.

A dependência da adsorção com a dose de sólido adsorvente em solução foi estudada variando a quantidade do biossorvente segundo a Tabela 4.4 e mantendo-se os outros parâmetros (pH, concentração de cromo na solução e tempo de agitação) constantes. Como citado anteriormente, ao se trabalhar com o cromo, é necessário aplicar-se a metodologia disposta na NBR 13738, na qual o pH é ajustado para um valor ácido (aproximadamente 1,0). Isto, aliado ao fato da variação do pH não ter apresentado influência no rendimento do processo adsortivo, justifica a escolha da utilização do pH 3 nesta etapa. Já o tempo de contato utilizado foi de 30 minutos. A Figura 5.13 demonstra o efeito da concentração do sólido adsorvente (C_{ss}) no percentual de remoção do contaminante cromo, utilizando como adsorvente o resíduo sólido seco de *P. desiderabilis* (Figura 4.15).

Figura 5.13. Concentração de sólido adsorvente versus remoção percentual de cromo.



Com base na visualização do gráfico da Figura 5.13, é perceptível que a eficiência na remoção de cromo aumenta gradativamente com o aumento da concentração de adsorvente no sistema e, quando a concentração de sólido adsorvente atinge 10 g L⁻¹, a remoção alcança o valor máximo de 99%. A partir deste ponto, é possível observar que a utilização de quantidades crescentes do biossorvente no sistema não causa mudança aparente na eficiência do processo, pois o mesmo tende ao equilíbrio. Isto sugere que, com a concentração de 10 g L⁻¹, a maioria das moléculas de cromo esteja ocupando a superfície do sólido.

Pode-se explicar os dados obtidos através da avaliação do comportamento da área total de adsorção. Com o aumento da quantidade de sólido adsorvente no sistema, há o aumento da área de adsorção e, desta maneira, o teor de cromo na solução residual é reduzido.

Sendo assim, determinou-se neste trabalho que a concentração ótima de sólido sorvente foi de 10 g L^{-1} . Os resultados demonstraram a alta eficiência do resíduo sólido da extração do óleo essencial de *P. desiderabilis* como bioadsorvente na adsorção do contaminante em questão. É possível verificar isto devido ao fato de que, quando se compara com a literatura, encontra-se a mesma concentração ótima de carvão ativado (adsorvente mais utilizado no processo de adsorção) de 10 g L^{-1} para a remoção de cromo (OLIVEIRA, 2013).

5.6.3. Determinação do tempo de residência

Após a determinação da concentração de sólido adsorvente ótima, o próximo parâmetro analisado foi o tempo de contato. Este estudo foi realizado de acordo com os tempos expressos na Tabela 4.5, com o objetivo de determinar o tempo ótimo de residência para a adsorção de Cr em solução aquosa. Foram consideradas as condições de processo predeterminadas de pH 3 e concentração de sólido adsorvente 10 g L^{-1} .

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam qualitativamente os resultados obtidos. Especificamente, a Figura 5.14 demonstra a solução de cromo após cada tempo de agitação predeterminado para o processo de adsorção com o bioadsorvente B₃, que foi filtrado.

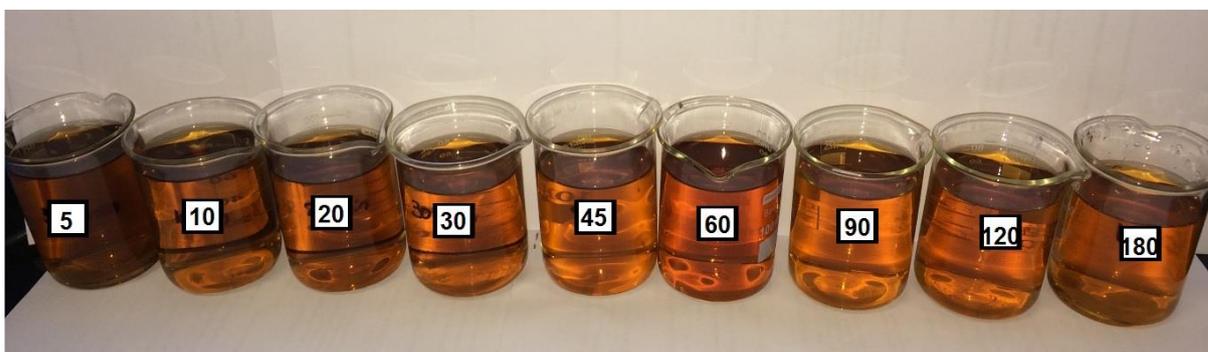


Figura 5.14. Soluções de 20 mg L^{-1} de Cr filtradas após os tempos predeterminados para o processo de adsorção.

Já a Figura 5.15 apresenta a solução obtida na Figura 5.14, porém após a metodologia da análise de calorimetria por uma reação em solução ácida com difenilcarbazida (NBR 13738), a qual permite a visualização da presença de cromo através da cor rosa.

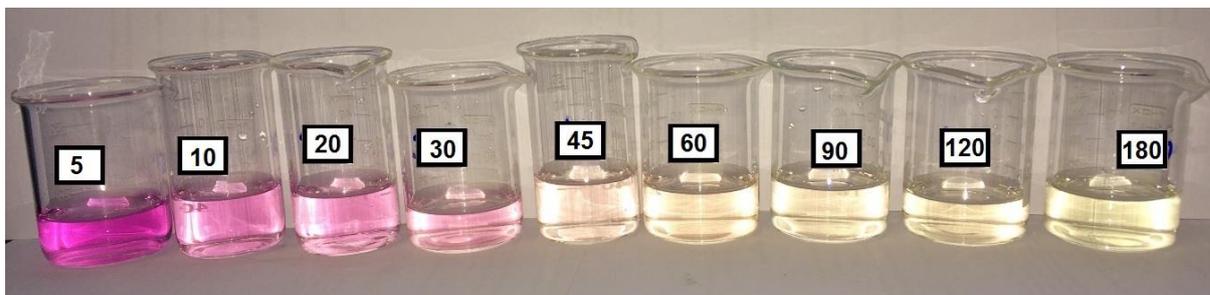
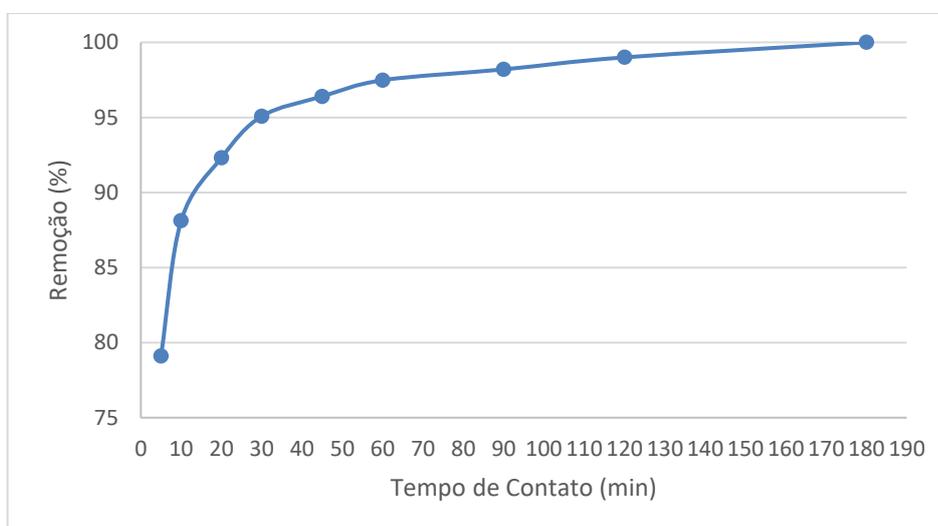


Figura 5.15. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção da solução de 20 mg L^{-1} de Cr.

A partir da Figura 5.15 já se pode concluir que, no tempo de 60 min, restam apenas resquícios de cromo na solução aquosa ou até mesmo ocorreu a completa remoção do contaminante, devido ao fato de não ser possível detectar visualmente a cor rosa.

As absorvâncias finais das soluções contidas na Figura 5.15 foram determinadas através da leitura em espectrofotômetro, que possibilitou a análise quantitativa da remoção de cromo em relação ao tempo de contato. O gráfico da Figura 5.16 apresenta a remoção percentual de remoção de Cr na solução aquosa em função do tempo.

Figura 5.16. Remoção percentual de Cr versus tempo de contato



Com o gráfico da Figura 5.16 se pode observar que, em 5 minutos, ocorre uma queda súbita da concentração residual de cromo atingindo 79% da remoção. A partir de 5 minutos, a remoção dos íons em solução ocorre de forma gradual, chegando a uma remoção de 100% de cromo em solução aquosa. Este fenômeno ocorre em razão dos sítios ativos na superfície do biossorvente utilizado que, em um primeiro momento, por apresentar total disponibilidade de adsorver os íons de cromo, resulta em um período de rápida adsorção. Após este tempo, os íons vão ocupando os sítios ativos gradativamente.

Babel e Kurniavan (2004) estudaram o efeito do tempo de contato na adsorção de Cr (VI) com carvão ativado mantendo as condições ótimas de pH e concentração de sólido adsorvente determinadas por eles. A variação de tempo de contato estudado foi entre 15 e 120 minutos e a concentração inicial da solução foi de 20 mg L⁻¹. Os autores observaram que o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos, com quase completa remoção de cromo. Oliveira (2013) estudou a influência do tempo de contato na remoção de Cr (VI) variando-o de 3 a 180 minutos e concluindo que o tempo de equilíbrio foi de 50 minutos.

Com base na literatura encontrada, observa-se que o resíduo sólido avaliado neste estudo possui ótimo potencial como biossorvente na adsorção do contaminante cromo.

6. CONCLUSÃO

Em vista dos resultados obtidos para a extração da planta aromática catião-trepador (*Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec.) nas diferentes condições, concluiu-se que:

- A extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* por arraste a vapor obteve os rendimentos máximos de 0,95 mL, 1,10 mL e 1,20 mL para as pressões de 1, 2 e 3 bar, respectivamente, empregando uma massa de planta de 600 g.
- Todos os modelos matemáticos utilizados visando à simulação do processo experimental ajustaram-se bem aos dados da extração e forneceram valores de parâmetros capazes de possibilitar a previsão em outras condições de processo sem a necessidade de realização de novos experimentos. Isto foi comprovado pelos R^2 obtidos, todos maiores que 0,97. Devido ao menor erro médio quadrático (MSE), concluiu-se que o modelo mais adequado aos dados da extração consiste no modelo difusivo unidimensional para geometria retangular (Modelo 3).
- A análise da composição química dos óleos essenciais mostrou que a condição de pressão que promoveu a extração de um maior número de compostos foi a 3 bar. Através da análise do óleo essencial por CG-EM, foi possível a identificação de mais de 90% dos elementos detectados e observou-se a majoritariedade de 8 compostos, sendo eles: β -Felandreno, β -Pineno, Mirceno, Sabineno, α -Pineno, γ -Muuroleno, δ -Selineno e δ -Cadineno. Concluiu-se que, à maiores pressões, ocorre a maior solubilidade

de compostos não voláteis do OE no vapor d'água, justificando assim o motivo da identificação de alguns compostos apenas à pressão de 3 bar como, por exemplo, o Orto-Cimeno e o Trideceno<1->.

- A análise por CG-O permitiu a identificação de 8 aromas com FM maior ou igual a 40. Com os resultados obtidos, determinou-se que os compostos de maior intensidade aromática não correspondem aos de maiores concentrações, visto que os compostos majoritários (determinados por CG/MS) não apresentaram as maiores frequências modificadas. Isto valida a importância da existência das duas análises (cromatográfica e olfatométrica), devido à diferença de intensidade entre elas.
- As amostras de óleo essencial e extrato aquoso apresentaram conclusões satisfatórias de atividade antioxidante quando relacionadas a estudos com outras plantas. A concentração eficiente do EA revelou um poder antioxidante menor do que o óleo essencial de *P. desiderabilis*. Os valores de EC₅₀ calculados para o efluente líquido, no entanto, indicaram uma maior atividade antioxidante em relação aos óleos extraídos de outros materiais vegetais, o que não era esperado. Os melhores resultados foram obtidos com as amostras produzidas a partir das maiores pressões de operação, estando de acordo com a literatura.
- O óleo essencial e o extrato aquoso de *P. desiderabilis* apresentaram potencial atividade antimicrobiana frente à bactéria *Staphylococcus aureus*, sendo necessárias, para inibi-la, pequenas concentrações da amostra. O mesmo, no entanto, não foi efetivo frente ao desenvolvimento da bactéria *Escherichia coli*, que foi constatado. A pressão de operação da extração por arraste a vapor influenciou no resultado da análise e a 3 bar se tem a maior atividade antimicrobiana do OE e do EA frente à *S. aureus*, na qual há necessidade de se utilizar concentrações menores que 7,8 µL/mL para ocorrerem halos de inibição.

- O resíduo sólido gerado, ou seja, a planta aromática remanescente da extração demonstrou ótima eficiência como biossorventes na adsorção dos contaminantes azul de metileno, cafeína e cromo, sendo este último removido em sua totalidade. Não houve diferença significativa entre B₁, B₂ e B₃ nos ensaios, isto é, o resíduo sólido não se modificou com as diferentes pressões de operação utilizadas. A variação do pH não apresentou ser um parâmetro influenciador no rendimento do processo adsorativo. Os resultados mostraram que os maiores índices de remoção da solução de 20 mg L⁻¹ de cromo foram encontrados em pH sem ajuste, uma concentração de sólido adsorvente de 10 g L⁻¹ e tempo de contato de 60 min. Por ser um resíduo, a sua utilização como adsorvente é uma alternativa (ao carvão ativado) atrativa, viável e sustentável.

Logo, todos os experimentos realizados confirmam a importância da espécie *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. como objeto de pesquisa na busca de novas fontes de princípios ativos para diferentes aplicações.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Para que os estudos com a *P. desiderabilis* possam ser aprofundados, já que esta espécie apresentou resultados satisfatórios em relação a atividade antimicrobiana, sugere-se a realização de mais diluições para a verificação exata da quantidade de óleo essencial e de extrato aquoso necessária para inibir a bactéria *S.aureus*.
- Para uma melhor conclusão e identificação de quais os compostos que conferem a atividade antioxidante encontrada no óleo essencial e no extrato aquoso, sugere-se realizar mais estudos. Um exemplo seria a utilização da metodologia de partição líquido-líquido e o uso da análise HPLC para a determinação dos compostos que conferiram a atividade antioxidante encontrada para o óleo essencial e o para o hidrolato de *P. desiderabilis*.
- Dar sequência a este estudo, empregando diferentes técnicas de extração para a *P. desiderabilis* visando a obtenção de extratos e frações com diferentes atividades biológicas a partir da mesma matéria-prima. Com isso, se investigaria todas as possibilidades e características associadas a esta planta.
- Poderia ser realizada uma avaliação de custo-benefício para verificar se o processo de extração a vapor é o mais adequado, dentre os existentes. Realizar estudos mais específicos sobre a utilização do óleo essencial e dos resíduos como produtos e subprodutos específicos e determinar se é viável economicamente para a utilização em alguma empresa.

- Determinar as isotermas de adsorção (ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich) a partir dos dados obtidos no processo adsorptivo de remoção do contaminante cromo, realizado nesta dissertação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. NBR ISO 14.001: 1996, seção 3.4. e 3.2.

ABNT. NBR 13738: **Água - Determinação de cromo hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida**, 1996

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

ALMEIDA, R.N. *et al.* Supercritical extraction of *Hypericum caprifoliatum* using carbon dioxide and ethanol+ water as co-solvent. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 70, p. 95-102, 2013.

ALVES, A.L.F. **ECO INDÚSTRIA: Construção de site para auxiliar a sustentabilidade ambiental de empresas do extremo-oeste por meio do gerenciamento de resíduos sólidos**. Monografia (Especialização em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia, Universidade do Oeste de Santa Catarina – Campus de São Miguel do Oeste, SC. 2014

ARAÚJO, J.C.L.V. de. *et al.* Ação antimicrobiana de óleos essenciais sobre microrganismos potencialmente causadores de infecções oportunistas. **Revista de Patologia Tropical**, v. 33, n. 1, p. 55-64, 2004.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, p. 951-967, 2004.

BALUNAS, M.J.; KINGHORN, A.D. Drug discovery from medicinal plants. **Life sciences**, v. 78, n. 5, p. 431-441, 2005.

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

BARROS, A.R.B., **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**, Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFSC 2001.

BERETTA, M. E. *et al.* A família Asteraceae no Parque Estadual de Itapuã, Viamão, Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 6, n. 3, p. 189-216, 2008.

BIASI, L.A., DESCHAMPS, C. **Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial**. Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora, 160p. 2009.

BIDILACK, W.R. *et al.* **Phytochemicals as Bioactive Agents**. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc, 2000. 274p.

BIZZO, H.R. Óleos essenciais: uma fonte de divisas a ser mais explorada no Brasil. **Revista A Lavoura**, n. 599, p. 48-53, 2013.

BOTTERWERCK, A.A.M. *et al.* Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands cohort study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 599-605, 2000.

BRANDÃO, S.L; LIMA, S.C. pH e condutividade elétrica em solução do solo, em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (MG). **Caminhos de geografia (Online)**, v. 3, n. 6, p. 46-56, 2002.

BRAND-WILIAMS, W., CUVELIER, M.E., BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30, 1994.

BREMER, K. **Asteraceae: Cladistics & Classification**. Portland, Timber Press. 1994. 752p.

BÜRING, M.A.; MEDEIROS, F.L.F. de. **Reflexões Sobre Direito Ambiental e Sustentabilidade**. Porto Alegre, RS: Editora Fi, 311 p.2017.

CABRERA, A.L., KLEIN, R.M. Compostas. **Tribo Senecioneae**. In Flora Ilustrada Catarinense (R. Reitz, ed.). Herbário Barbosa Rodrigues, Itajaí, p.1-98, 1975.

CADEMARTORI, D. M.L. de; CADEMARTORI, S. U. de. Diálogos sobre democracia e ambiente a partir dos enfoques procedimental e substancial da democracia. **Pensar-Revista de Ciências Jurídicas**, v. 20, n. 2, p. 327-354, 2015.

CASSEL, E. *et al.* Steam distillation modeling for essential oil extraction process. **Industrial crops and products**, v. 29, n. 1, p. 171-176, 2009.

CASSEL, E. ; VARGAS, R.M.F. **Proceso industrial de destilación por arrastre a vapor de aceite esencial de romero**. Revista de investigacion, v. 01, p. 11-18, 2008.

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

CASSEL, E; VARGAS, R.M.F.; BRUN, G.W. Supercritical extraction of essential oil from *Ilex paraguariensis* leaves. **Natural Product Communications**, v. 3, n. 3, p. 373-378, 2008.

CIOLA. R, **Fundamentos da Catálise**. Ed 1, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução n.º 357 de 18 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução n.º 430 de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Padrões de Lançamento de Efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília. 2011.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. **Resolução n.º 128 de 24 de novembro de 2006.** Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <www.sema.rs.gov.br>. Acesso em: 20 ago. 2014.

COSTABEBER, J.A.; MOYANO, E. **Transição agroecológica e ação social coletiva. Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável;** Porto Alegre: v. 1, n. 4, p. 50-60, out./dez. 2000.

COZZI, R. *et al.* Ascorbic acid and b-carotene as modulators of oxidative damage. **Carcinogenesis**, v. 18, p. 223-228, 1997.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia.** 1º ed. São Paulo: editora da UNICAMP, 2007. 456p.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion.** 2 ed. Nova York: Oxford university press, 1975.

CRISAN, I. *et al.* Natural propolis extract NIVCRISOL in the treatment of acute and chronic rhinopharyngitis in children. **Romanian journal of virology**, v.46, n.3-4, p.115-33, 1995.

CUNHA, B dos S. **Utilização de Biossorventes Alternativos na Remoção de Corantes Têxteis.** 2014. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Medianeira, 2014.

CUNHA, A.P.; NOGUEIRA, M.T.; ROQUE, O.R. **Plantas aromáticas e óleos essenciais: composição e aplicações.** Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2012.

DEANS, S.G.; WATERMAN, P.G. **Biological Activity of Volatile Oils.** In: Hay RKM, Waterman GP (Ed). Volatile oil crops: their biology, biochemistry and production. Londres: John Willey & Sons, 1993.

DEMIRCI, B. *et al.* Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil of *Chaerophyllum libanoticum* Boiss. et Kotschy. **Food chemistry**, v. 105, n. 4, p. 1512-1517, 2007.

DEUSCHLE, R.A.N. *et al.* Fracionamento do extrato diclorometânico de *Senecio desiderabilis* Vellozo e avaliação da atividade antimicrobiana. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 17, n. 2, p. 220-223, 2007.

DRAVNIIEKS, A. **Atlas of odor character profiles**, data series DS 61. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1985.

DUARTE-ALMEIDA, J.M. *et al.* Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26(2), p. 446-52, 2006.

ELOFF, J.N.A. Sensitive and quick microplate method to determine the minimal inhibitory concentration of plant extracts for bacteria. **Planta Med.** 1998;64:711–3

FARLEY, K. L., DZOMBAK, D. A., MOREL, F. M. M., A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides, **Journal of Colloid and Interface Science**, 106, 226-242 (1985).

FIANCO, A.L.B.*et al.* Determinação da atividade antimicrobiana e teor de polifenóis totais de extratos etanólicos de própolis das abelhas sem ferrão *Tetragonisca angustula* (Jataí) e *Scaptotrigona bipunctata* (Tubuna). **Revista Liberato**, v. 14, n. 21, p. 21-28, 2013.

FERREIRA, M.J.P. **Estudo fitoquímico e avaliação das atividades biológicas de *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec.** Universidade Presbiteriana Mackenzie: São Paulo, 2014.

FIGUEIREDO, A.C.; PEDRO, L.G.; BARROSO, J.G. Plantas aromáticas e medicinais: óleos essenciais e voláteis. **Revista da Associação Portuguesa de Horticultura**, v. 114, n. 3, p. 29–33, 2014.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004. 81 p.

FRANÇOIS, L.L. *et al.* Remoção de Cafeína por Adsorção em Carvão Ativado. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 64-68, 2016.

FRANZENER, G. *et al.* Atividades antibacteriana, antifúngica e indutora de fitoalexinas de hidrolatos de plantas medicinais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, 2007.

FUNGARO, D.A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital the Electronic Journal of Chemistry [Internet]**, v. 1, n. 1, p. 49-63, 2009.

GOMIDE, R. **Operações unitárias.** São Paulo. 293p. 1983

GOMES, A.N. **O novo consumidor de produtos naturais**: consumindo conceitos muito mais do que produtos. 2009. PDF. Disponível em: <http://www2.espm.br/sites/default/files/o_novo_consumidor_de_produtos_naturais.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2018.

GOULART, C.M. *et al.* **Estudo da remoção de metais pesados utilizando como biossorventes resíduos agrícolas**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Barbacena. Barbacena, 2002.

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

GUERRINI, A. *et al.* Chemical Characterization (CG-MS and NMR Fingerprinting) and Bioactivities of South-African *Pelargonium capitatum* (L.) L'Her. (Geraniaceae) Essential Oil. **Chemistry & biodiversity**, v. 8, n. 4, p. 624-642, 2011.

HAMMER, K.A.; CARSON, C.F.; RILEY, T.V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of applied microbiology**, v. 86, n. 6, p. 985-990, 1999.

HART, C.A.; WINSTANLEY, C. What makes a pathogen? **Microbiology Today**, v. 28, p. 4-6, 2001.

HASSAN, W. *et al.* Potential biosorbent, Haloxylon recurvum plant stems, for the removal of methylene blue dye. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1512-S1522, 2017.

HIND, D.J.N. A checklist of the Brazilian Senecioneae (Compositae). **Kew Bulletin** 48: 279-295. 1993

HONORATO, A.C. *et al.* Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande-PB**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

JEFFREY, C. The Tribe Senecioneae (Compositae) in the Mascarene Islands with an annotated world check-list of the genera of the tribe. **Notes on Compositae**: VI. Kew Bulletin 47: 49-109. 1992.

KIELING, A.G.; MORAES, C.A.M.; BREHM, F.A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 5, n. 3, p. 351-362, 2009.

LAGARIAS, J.C. *et al.* Convergence properties of the Nelder--Mead simplex method in low dimensions. **SIAM Journal on optimization**, v. 9, n. 1, p. 112-147, 1998.

LAVABRE, M. **Aromaterapia**: a cura pelos óleos essenciais. Rio de Janeiro: Record. 1993

LUCAS, A. M. **Estudos sistemáticos de obtenção e impregnação supercrítica de extratos de baccharis**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MANCEAU, A. *et al.* **Sorption and Speciation of Heavy Metals on Hydrous Fe and Mn Oxides, From Microscopic to Macroscopic**, Applied Clay Science, 7, 201-223 (1992).

MARÇAL, M. da P.V. **Educação ambiental e representações sociais de meio ambiente**: uma análise da prática pedagógica no ensino fundamental em Patos de Minas – MG (2003- 2004). Uberlândia, 2005.

MARTINI, L.C. de; FIGUEIREDO, M.A.G. de; GUSMÃO, A.C.F. de. **Redução de resíduos industriais**: Como produzir mais com menos. Rio de Janeiro: Aquarius, 2005. 198 p.

MARTINS, W.A. *et al.* Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96-102, 2015.

MARKETS INSIDER. Global Essential Oils Market 2017-2022 by Product Type, Method of Extraction, Application. **PRESS RELEASE PR Newswire**, Dublin, Julho, 2017. Disponível em: <<http://markets.businessinsider.com/news/stocks/global-essential-oils-market-2017-2022-by-product-type-method-of-extraction-application-1002199137>>. Acesso em: 02 jun 2018

MATZENBACHER, N.I. O complexo “Senecionoide” (Asteraceae-Senecioneae) no Rio Grande do Sul, Brasil. **Porto Alegre: UFRGS**, 1998.

MCMMASTER, C.; MCMMASTER, M. **CG-MS: A Pratical User’s Guide**. Wiley Online Library, EUA, 1998.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007

MORAIS, T.R. *et al.* Anti-malarial, anti-trypanosomal, and anti-leishmanial activities of jacaranone isolated from *Pentacalia desiderabilis* (Velloso) Cuatrec. (Asteraceae). **Parasitology research**, v. 110, n. 1, p. 95-101, 2012.

MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. Dissertação. Estrutura, Superfícies e Interfaces. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre. 2010.

NASCIMENTO, É.M. **Avaliação do efeito anti-helmíntico do hidrolato de *Mentha villosa* Huds. (Lamiaceae) em nematóides gastrintestinais de bovinos**. Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Juiz de Fora, MG. 2008.

NATARO J.P.; KAPER, J. Diarrheagenic *Escherichia coli*. **Clinical Microbiology Reviews**, v.11, p. 142-201, 1998.

NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The computer journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.

OLIVEIRA, F.C.M. de. **Caracterização dos resíduos industriais gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de *Materiais* – Escola de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS. 2015.

OLIVEIRA, R.F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

OLIVEIRA, S.M.M., JOSE, V.L.A. **Processos de extração de óleos essenciais**. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR. Paraná, 2007. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAg7qYAC/processos-extracao-oleos-essenciais>>. Acesso em: ago 2017.

OSTROSKY, E.A. *et al.* Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 301-307, 2008.

OZCELIK, B.; LEE, J.H.; MIN, D.B. Effects of Light, Oxygen, and pH on the Absorbance of 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 2, p. 487-490, 2003.

ÖZER, Hakan *et al.* Chemical composition and antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and methanol extract of *Hippomarathrum microcarpum* (Bieb.) from Turkey. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 3, p. 937-942, 2007.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, New York: Washington, v. 15, p. 59-64, 1976.

PEREIRA, M.A.A. **Estudo da atividade antimicrobiana de óleos essenciais extraídos por destilação por arraste a vapor e por extração supercrítica**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Porto Alegre (RS): Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; 2010.

PERPETUO, E.A. Parâmetros de caracterização da qualidade das águas e efluentes industriais. **São Paulo: CEPEMA-USP**, 2014.

PINTO, A.C. *et al.* **Produtos Naturais: Atualidades, Desafios e Perspectivas**. **Química Nova**, 25, Supl 1: 45-61, 2002.

PINTO, G.A.S. *et al.* Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.

PIRES, Vinícius Pereira. **Processo de extração de óleo essencial de *Achyrocline satureioides* (LAM) DC. por arraste a vapor: modelagem, análise do potencial aromático e retificação de compostos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Escola de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS. 2017.

PLUTOWSKA, B.; Wardencki, W. Application of gas chromatography-olfactometry (CG-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review. **Food Chemistry**, V. 107, p. 449-463, 2008.

RAMALHO, R.S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes.** New York, 1977.

RIO GRANDE DO SUL. Ministério Público do Estado do. Centro de Apoio Operacional de Defesa do Meio Ambiente. **Resíduos Sólidos.** Porto Alegre: Procuradoria de Justiça, 2002.

RIOS, J.L.; RECIO, M.C. Medicinal plants and antimicrobial activity. **Journal of ethnopharmacology**, v. 100, n. 1-2, p. 80-84, 2005.

REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. **AIChE Journal**, Nova York, v. 42, n. 6, p. 1765- 17771, Jun 1996.

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

RODRIGUES, M. dos S. *et al.* Atividade fungitóxica de hidrolatos de plantas medicinais. **Cadernos de Agroecologia**, [S.l.], v. 6, n. 2, nov. 2011a. Disponível em: <<http://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/cad/article/view/12458>>. Acesso em: 21 jun 2018.

RODRIGUES, M. dos S. *et al.* **Efeito do óleo essencial e do hidrolato de *Eugenia caryophyllata* thunb no controle de *Colletotrichum gloeosporioides* em manga.** VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar CESUMAR–Centro Universitário de Maringá. ed. CESUMAR. Maringá, Paraná, 2011b.

RODRIGUES, V.H.S.; XAVIER, V.B.; CASSEL, E. **Análise cromatográfica/olfatométrica (CG-O) de compostos voláteis de mel extraídos por SPME.** XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, São Paulo. 2015

RODRIGUES, R. *Staphylococcus aureus*: visitando uma cepa de importância hospitalar. **Revista Análises Clínicas**, v. 1, n. 1, p. 21-32, 2017.

ROGINSKY, V.; LISSI, E.A.; Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chem.** 2005, 92, 235.

ROMOFF, P. **Avaliação da atividade inibidora da enzima acetilcolinesterásica de extratos vegetais**. Universidade Presbiteriana Mackenzie: São Paulo. VII Jornada de Iniciação Científica – 2011

ROZWALKA, L.C. **Controle alternativo da antracnose em frutos de goiabeira, em laboratório**. 2003. Dissertação (Mestrado). Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.

RUFINO, M.D.S.M. *et al.* Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS^{o+}. **Embrapa Agroindústria Tropical-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2007.

RUGGIERI, L. *et al.* Bioresource Technology Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: A review and a correlation analysis. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 10, p. 2655–2666, 2009.

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23, p. 2959-2972, 2010.

SAKA, M.N.; LOMBARDI, J.A. Florística vascular não arbórea em uma Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN) na Floresta Atlântica de São Paulo, Brasil. **Rodriguésia-Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, v. 67, n. 1, p. 001-017, 2016.

SARTOR, R.B. **Modelagem, simulação e otimização de uma unidade industrial de extração de óleos essenciais por arraste a vapor**. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2009.

SCHERER, R.; GODOY, H.T. Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method., **Food Chemistry** v. 112, n. 3, p. 654-658, 2009.

SERAFINI, L.A.; BARROS, N.M.; AZEVEDO, J.L. **Biotechnologia na agricultura e na agroindústria**. Guaíba: Agropecuária, 2001.

SGARBI, V.S *et al.* **Os Jargões da Sustentabilidade**: uma Discussão a partir da Produção Científica Nacional. São Paulo: ENGEMA, 2008.

SILVA, C.G.F. *et al.* Sequential processing of *Psidium guajava* L. leaves: steam distillation and supercritical fluid extraction. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo. No prelo.

SILVA, M.T.N. *et al.* Atividade antibacteriana de óleos essenciais de plantas frente a linhagens de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* isoladas de casos clínicos humanos. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, p. 257-262, 2009.

SILVESTRI, J.D.F. *et al.* Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Ceres**, v. 57, n. 5, 2015.

SIMÕES, C.M.O. *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6.ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS: Florianópolis: Editora da UFSC, 2010. 1104p.

SOUSA, C.M.M. *et al.* Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, 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. 35-52, 2005.

STAVRI, M. *et al.* Antibacterial diterpenes from *Plectranthus ernstii*. **Journal of natural products**, v. 72, n. 6, p. 1191-1194, 2009.

STEFFENS, A.H. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Escola de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS. 2010.

TEIXEIRA, A. **O que as águas florais podem fazer pela sua pele?** São Paulo, 2018. Disponível em: <<http://belezadeaz.com.br/index.php/2018/03/07/aguas-florais>>. Acesso em: 02 jun 2018.

TESKE, M.; TRENTINI, A.M.M. **Herbarium - compêndio de fitoterapia**. Curitiba: Herbarium Laboratório Botânico, 1997.

TRABULSI L.R. *et al.* Typical and atypical enteropathogenic *Escherichia coli*. **Emerging Infectious Diseases**, v. 8, p. 508-513, 2002.

VALGAS, C. **Avaliação de método de triagem para determinação de atividade antibacteriana de produtos naturais**. Dissertação (Mestrado em Farmácia) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

VALGAS, C. *et al.* A. Screening methods to determine antibacterial activity of natural products. **Braz. J. Microbiol.** 38(2): 369 - 380. 2007.

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

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

VARGAS, R.M.F. *et al.* Supercritical extraction of carqueja essential oil: experiments and modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23(3), p. 375-382, 2006.

VARGAS, R.M.F. *et al.* Natural products obtained by subcritical and supercritical fluid extraction from *Achyrocline satureioides* (Lam) D.C. using CO₂. **Industrial crops and products**, v. 50, p. 430-435, 2013.

VIEGAS JR, C. *et al.* Os produtos naturais e a química medicinal moderna. **Química Nova**, p. 326-337, 2006.

VITTI, A.M.S.; BRITO, J.O. **Óleo essencial de eucalipto**. Documentos florestais. Nº17, p. 1-26, 2003.

WITTER, S. *et al.* **As abelhas e a agricultura [recurso eletrônico]**. Dados eletrônicos: EDIPUCRS, 143 p. Modo de Acesso: ISBN 978-85-397-0658-7, 2014.

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

XAVIER, V.B. **Investigação sobre compostos voláteis de espécies de *Baccharis* nativas do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil. Porto Alegre, 2011. 104 p.

XAVIER, V.B. *et al.* Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 599-604, 2011.

XAVIER, V.B. **Análise cromatográfica/olfatométrica do potencial aromático de extratos naturais livres e incorporados a materiais pela impregnação supercrítica**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil. Porto Alegre, 2016. 160 p.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br