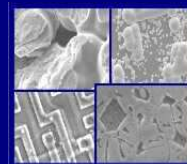




PUCRS

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Achyrocline
satureioides* (LAM) DC. POR ARRASTE A VAPOR: MODELAGEM, ANÁLISE
DO POTENCIAL AROMÁTICO E RETIFICAÇÃO DE COMPOSTOS**

VINÍCIUS PEREIRA PIRES
ENGENHEIRO QUÍMICO

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

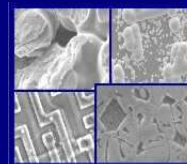
Porto Alegre
Março, 2017



PUCRS

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Achyrocline
satureioides* (LAM) DC. POR ARRASTE A VAPOR: MODELAGEM, ANÁLISE
DO POTENCIAL AROMÁTICO E RETIFICAÇÃO DE COMPOSTOS**

VINÍCIUS PEREIRA PIRES
ENGENHEIRO QUÍMICO

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

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
Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE
ACHYROCLINE SATUREIODES (LAM) DC. POR ARRASTE A
VAPOR: MODELAGEM, ANÁLISE DO POTENCIAL
AROMÁTICO E RETIFICAÇÃO DE COMPOSTOS**

CANDIDATO: VINÍCIUS PEREIRA PIRES

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

Eduardo Casel

DR. EDUARDO CASSEL - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Aline Machado Lucas

DRA. ALINE MACHADO LUCAS - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS

Carlos Alexandre dos Santos

DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

“Meu objetivo é simples. É uma completa compreensão do universo, porque é, como é e porque ele existe em tudo.”
(STEPHEN HAWKING)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida e que estiveram sempre ao meu lado, minha esposa Priscila, meus pais, Oscar e Maritza e meu irmão Ismael.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para construção desta dissertação.

Ao professor Rubem Mário Figueiró Vargas, pela orientação, incentivo e oportunidade de aprendizado desde a graduação.

A equipe do LOPE, por todo apoio durante os experimentos, Aline Machado Lucas, Laurita Pinto Monezzi, Ana Luisa Fianco, Vitor Magalhães Wagner e Rafael Nolibos Almeida.

Aos colegas e professores do PGTEMA pelos novos conhecimentos adquiridos durante a realização do mestrado

A CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Plantas medicinais.....	19
3.2. Aromas	20
3.3. <i>Achyrocline satureioides</i> (Lam) DC.....	21
3.4. Óleos Essenciais (OE)	24
3.5. Processos de extração	27
3.5.1. Arraste a vapor	27
3.5.2. Extração de óleo essencial de <i>Achyrocline satureioides</i>	28
3.6. Modelagem matemática do processo de extração.....	29
3.7. Análises dos extratos	32
3.7.1. Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas	33
3.7.2. Técnicas <i>headspace</i>	34
3.7.3. Técnica de extração em fase sólida por SPME	35
3.7.4. Cromatografia Gasosa/Olfatometria	37
3.8. Análise dos componentes principais	39
3.9. Processo de destilação fracionada	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45

4.1. Material vegetal	45
4.1.1. Determinação da massa específica da <i>Achyrocline satureioides</i>.....	45
4.2. Fluxograma das etapas da metodologia	47
4.3. Extração do óleo essencial por arraste a vapor.....	47
4.4. Modelagem matemática para arraste a vapor.....	49
4.5. Extração dos compostos voláteis por SPME	53
4.6. Análises do óleo essencial e compostos voláteis	54
4.6.1. Análise cromatográfica	54
4.6.2. Análise olfatométrica.....	55
4.7. Análise de Componentes Principais (PCA).....	59
4.8. Destilação fracionada em batelada do óleo essencial.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1. Extração por arraste a vapor.....	62
5.2. Modelagem da extração.....	63
5.3. Análises do óleo essencial de <i>Achyrocline satureioides</i>.....	65
5.3.1. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (CG/EM)	65
5.3.1.1. Análise de Componentes Principais (PCA).....	68
5.3.2. Cromatografia Gasosa/Olfatometria (CG/O).....	70
5.3.2.1. Óleo essencial	70
5.3.2.2. Compostos voláteis (SPME).....	75
5.3.3. Destilação fracionada em batelada	78
6. CONCLUSÕES	82
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Inflorescência de <i>Achyrocline satureioides</i> (Lam) DC.....	22
Figura 3.2 Estrutura de alguns terpenos típicos: (A1, A2, A3, A4) Monoterpenos; (B1, B2) Sesquiterpenos; (C1) Diterpeno; (D1) Triterpeno; (E1) Tetraterpeno.....	26
Figura 3.3 Esquema de um equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto.....	28
Figura 3.4 Funcionamento básico de um cromatógrafo gasoso – [1] cilindro de gás de arraste, [2] e [3] controladores de fluxo de gás, [4] sistema de injeção de amostra, [5] forno para aquecimento da coluna, [6] coluna cromatográfica, [7] detector, [8] sistema de aquisição de dados	34
Figura 3.5 (a) Representação dos componentes de um amostrador e uma fibra empregados em SPME; (b) Técnicas de SPME por “ <i>headspace</i> ” e imersão direta.	37
Figura 3.6 Esquema do CG equipado com o detector olfatométrico.....	38
Figura 3.7 Esquema ampliado da porção final do detector olfatométrico.	38
Figura 3.8 Esquema de destilação fracionada em batelada com a simbologia utilizada no modelo.	41
Figura 3.9 Perfil de composição de topo em função do tempo no processo de destilação fracionada em batelada.	44
Figura 4.1 Fluxograma das etapas da metodologia	47
Figura 4.2 Equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto.....	48
Figura 4.3 Sentido do eixo z.....	51
Figura 4.4 Processo de microextração em fase sólida (SPME). a) Extração e b) dessorção térmica da fibra no cromatógrafo a gás.	54
Figura 4.5 Olfatômetro acoplado ao cromatógrafo a gás.....	57
Figura 4.6 Equipamento híbrido (GC/O) para análises olfatométricas.....	57
Figura 4.7 Roda de descrição dos aromas	58

Figura 4.8 Etapas para simulação do processo de destilação fracionada de óleos essenciais.	60
Figura 5.1 Curvas experimentais e de modelagem do rendimento <i>versus</i> tempo da extração por arraste a vapor do óleo essencial de <i>Achyrocline satureioides</i>	63
Figura 5.2 Comportamento da variação dos compostos do óleo essencial de <i>Achyrocline satureioides</i>	68
Figura 5.3 Comportamento da variação da pressão de extração do óleo essencial de <i>Achyrocline satureioides</i> por arraste a vapor.	69
Figura 5.4 Dendograma de similaridade entre as pressões de extração do óleo essencial de <i>Achyrocline satureioides</i> por arraste a vapor.	70
Figura 5.5 Gráfico dos aromas do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 1,0 bar.	71
Figura 5.6 Gráfico dos aromas do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 1,5 bar.	71
Figura 5.7 Gráfico dos aromas do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 2,0 bar.	72
Figura 5.8 Gráfico dos aromas do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 2,5 bar.	72
Figura 5.9 Gráfico dos aromas do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 3,0 bar.	73
Figura 5.10 Gráfico dos aromas dos compostos voláteis do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 1,0 bar.	76
Figura 5.11 Gráfico dos aromas dos compostos voláteis do óleo essencial de <i>A. satureioides</i> na pressão de 2,5 bar.	76
Figura 5.12 Composição vs. Tempo - Produto de destilação do óleo essencial de <i>A. satureioides</i>	80
Figura 5.13 Perfil de temperatura de topo de coluna para simulação com <i>A. satureioides</i>	80

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1 Dados de massa *versus* tempo, com os respectivos desvios padrão, de OE de *Achyrocline satureioides* extraído por arraste a vapor em 05 diferentes condições de pressão.....62
- Tabela 5.2 Valores dos parâmetros do modelo matemático utilizado para simular a extração por arraste a vapor.64
- Tabela 5.3 Análise cromatográfica CG/EM do óleo essencial de marcela extraído em cinco pressões diferentes.....65
- Tabela 5.4 Compostos identificados por GC/O do óleo essencial de *A. satureioides*.74
- Tabela 5.5 Compostos voláteis do óleo essencial de *A. satureioides* identificados por GC/O.77
- Tabela 5.6 Composições (fração molar) do óleo bruto de *A. satureioides* e dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento. Recuperação em relação à carga inicial do lote.79

LISTA DE SÍMBOLOS

Δh^{vap}	Entalpia de vaporização	<i>kJ/mol</i>
<i>D</i>	Taxa de destilado	<i>mol/s</i>
<i>h</i>	Entalpia	<i>kJ/mol</i>
H_{N+1}	Acúmulo molar no condensador	<i>mol</i>
H_p	Acúmulo molar no estágio $p=1,2..N$	<i>mol</i>
<i>N</i>	número de estágios teóricos	-
n_i	número de mols do componente <i>i</i>	<i>mol</i>
<i>P</i>	pressão total do sistema	<i>kPa</i>
P_i^{sat}	pressão de vapor (saturação) do componente <i>i</i>	<i>kPa</i>
<i>Q</i>	potência fornecida ao refeedor	<i>W</i>
<i>R</i>	razão de refluxo	-
<i>S</i>	acúmulo molar no refeedor	<i>mol</i>
<i>T</i>	temperatura absoluta	<i>K</i>
<i>V</i>	taxa de vapor	<i>mol/s</i>
x_i	fração molar do componente <i>i</i> na fase líquida	-
$x_{i,p}$	fração molar do componente <i>i</i> na fase líquida no estágio $p=1,2..N$	-
y_i	Fração molar do componente <i>i</i> na fase vapor	-
$y_{i,p}$	Fração molar do componente <i>i</i> na fase vapor no estágio $p=1,2..N$	-
$C(z; t)$	Concentração de óleo no vapor	$\text{g}_{\text{óleo}}/\text{m}^3_{\text{vapor}}$
<i>H</i>	Altura do leito	<i>m</i>
<i>K</i>	Constante de equilíbrio entre as fases	$\text{m}^3_{\text{vapor}}/\text{kg}_{\text{leito}}$
k_{TM}	Coefficiente interno de transferência de massa	s^{-1}
$m(z; t)$	Massa de óleo essencial acumulada no tempo	$\text{g}_{\text{óleo}}$
$q(z; t)$	Concentração de óleo no sólido	$\text{g}_{\text{óleo}}/\text{kg}_{\text{leito}}$
$q(z; t)^*$	Concentração de equilíbrio entre as fases	$\text{g}_{\text{óleo}}/\text{kg}_{\text{leito}}$
<i>t</i>	Tempo de extração	<i>min</i>
<i>v</i>	Velocidade intersticial	<i>m/s</i>
m_s	Massa de planta no vaso extrator	<i>kg</i>
A_{st}	Área da seção transversal do leito	m^2

Letras Gregas

ρ_s	Massa específica da planta aromática	kg/m ³
$\rho_{\text{óleo}}$	Massa específica do óleo essencial	g/cm ³
σ	Desvio padrão	-
ε	Porosidade do leito	-
γ_i	Coefficiente de atividade do componente <i>i</i>	-

Siglas

COSMO	<i>Conductor like Screening Model</i>
CG	Cromatógrafo a gás ou cromatografia gasosa
EM	Espectrometria de massa
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation, and Optimization</i>
FID	Detector de ionização de chama
MOPAC	<i>Molecular Orbital Package</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
OE	Óleo Essencial
RI	Índice de retenção
SPME	Microextração em fase sólida

RESUMO

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.** Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os óleos essenciais apresentam grande importância econômica para diversos setores da indústria mundial em função da variada gama de propriedades e por serem uma alternativa frente às substâncias sintéticas existentes no mercado. Uma forma de obtenção desses óleos essenciais é através da técnica de extração por arraste a vapor; processo amplamente utilizado devido à simplicidade e baixo custo. Os objetivos deste trabalho foram obter o óleo essencial da espécie *Achyrocline satureioides* por extração por arraste a vapor em diferentes condições de operação, visando modelar matematicamente esse processo, obter os compostos voláteis presentes no óleo essencial pela técnica de microextração em fase sólida (SPME), analisar o óleo e os compostos voláteis obtidos por métodos cromatográficos/olfatométricos e realizar um estudo teórico de separação dos compostos majoritários do óleo essencial pela técnica de destilação fracionada em batelada. Os resultados obtidos demonstraram que o modelo matemático, baseado no balanço de massa unidimensional nas fases fluido e sólido para representar a extração de óleos essenciais em uma unidade de arraste a vapor em escala piloto, ajustou-se bem aos dados experimentais. Os compostos majoritários obtidos por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/EM) foram E-Cariofileno, α -Pineno, α -Copaeno e α -Humuleno. Além disso, pode-se notar pela cromatografia gasosa/olfatometria (CG/O) que os compostos majoritários, de maiores concentrações, não apresentam as maiores intensidades aromáticas, com exceção do composto α -Pineno que apresentou alta concentração e intensidade aromática. A metodologia aplicada à destilação fracionada do óleo de *A. satureioides* demonstrou potencial no desenvolvimento de processos de fracionamento de óleos essenciais, já que foi obtida uma alta pureza (99,10%) na fração de α -Pineno.

Palavras-chaves: Arraste a vapor, cromatografia/olfatometria, destilação fracionada.

ABSTRACT

PIRES, Vinícius Pereira. **Extraction process of essential oil of *Achyrocline satureioides* (lam) DC. by steam distillation: modeling, analysis of aromatic potential and rectification of compounds.** Porto Alegre. 2017. Masters. Post-Graduations Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

The essential oils are of great economic importance for several sectors of the world industry due to the varied range of properties and for being an alternative to the synthetic substances existing in the market. One way of obtaining these essential oils is through the technique of steam distillation, process widely used due to simplicity and low cost. The goals of this work were to obtain the essential oil of the species *Achyrocline satureioides* by steam distillation in different operating conditions, heading to model this process mathematically, to obtain the volatile compounds present in the essential oil by solid phase microextraction (SPME) technique, to analyze the oil and the volatile compounds accomplished by chromatographic/olfatometric methods and to carry out a theoretical study of the separation of the major compounds of the essential oil by the fractional batch distillation technique. The achieved results demonstrated that the mathematical model, based on the one-dimensional mass balance in the fluid and solid phases to represent the extraction of essential oils in a pilot scale steam distillation unit, fitted well to the experimental data. The major compounds obtained by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) were E-Caryophyllene, α -Pinene, α -Copaene and α -Humulene. In addition, it can be observed by gas chromatography/olfactometry (GC/O) that the major compounds, of higher concentrations, do not present the highest aromatic intensities, except for the α -Pinene compound that presented high concentration and aromatic intensity. The methodology applied to fractional distillation of the *A.satureioides* oil showed potential in the development of essential oil fractioning processes, since a high purity (99.10%) was obtained in the α -Pinene fraction.

Key-words: Steam distillation, chromatography / olfactometry, fractional distillation.

1. INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais apresentam grande importância econômica para diversos setores da indústria mundial. O Brasil possui um dos maiores potenciais para produção de riquezas provenientes da sua biodiversidade e das facilidades territoriais e climáticas existentes em seu território (SARTOR, 2009). Além disso, com o aumento da procura por alternativas a substâncias sintéticas por parte da população, os óleos essenciais e seus constituintes se tornam uma opção interessante devido à sua variada gama de propriedades.

Para o presente trabalho foi selecionada a espécie *Achyrocline satureioides* (Lam) DC., conhecida popularmente como marcela, como matéria-prima para realização de seus estudos em função da disponibilidade do material vegetal na região sul do Brasil e de suas potenciais aplicações. As inflorescências do material vegetal foram processadas pela operação de destilação por arraste a vapor, sendo considerado um dos mais antigos e utilizados na obtenção de óleos essenciais. Segundo Guenther (1976), Cassel e Vargas (2006) a indústria prefere esta técnica devido à sua maior simplicidade e seu menor custo, além de possibilitar o processamento de quantidades significativas de material vegetal de uma única vez.

O aumento de escala de processo (*scale-up*) que ocorre entre experimentos realizados em escala laboratorial e/ou piloto para escala industrial é dependente de um modelo matemático associado à descrição dos fenômenos existentes no sistema. Neste trabalho um modelo baseado nos princípios de transferência de massa acoplado com a condição de variação de porosidade ao longo do tempo foi utilizado para representar os dados obtidos experimentalmente.

Os óleos essenciais extraídos pela técnica de arraste a vapor foram analisados qualitativamente e quantitativamente por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/EM) em conjunto com a cromatografia gasosa/olfatometria (CG/O), já que esta última fornece uma análise sensorial (quantificação das respostas humanas aos estímulos percebidos pelos sentidos da visão, olfato, paladar, tato e audição) (MEILGAARD *et al.*, 1991). Em seguida, os compostos voláteis foram extraídos pela técnica de microextração em fase sólida (SPME) e analisados via CG/EM e CG/O visando avaliar a influência destes no aroma.

Posteriormente, visando um estudo teórico, com a composição do óleo essencial já conhecida foi utilizado um modelo matemático validado (ALMEIDA, 2016) para retificação dos compostos majoritários pela técnica de destilação fracionada em batelada. Justifica-se o estudo deste tipo de processo, pois de acordo com Zhao *et al.* (2016), uma considerável parcela da produção química e uma porção ainda maior em valor de mercado ainda é produzida em plantas industriais de regime descontínuo (processos em batelada), apesar das tentativas de substituição pelos modernos processos contínuos.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos gerais a análise do processo de destilação por arraste a vapor de *Achyrocline satureioides* através da modelagem matemática dos dados obtidos experimentalmente, análise do potencial aromático dos extratos e retificação do óleo essencial.

2.1. Objetivos específicos

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

- Realizar os experimentos de extração de óleo essencial de marcela por arraste a vapor, variando a condição de pressão do sistema;
- Obter dados experimentais das curvas de extração de óleo essencial de marcela, rendimento *versus* tempo;
- Modelar as curvas de rendimento *versus* tempo, utilizando modelos de transferência de massa em que é considerada a variação de porosidade com o tempo de extração;
- Realizar a análise química dos óleos essenciais por CG/EM e CG/O, seguido de um método estatístico por Análise dos Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*) que facilitará a interpretação dos dados obtidos.
- Realizar a extração dos compostos voláteis do óleo essencial por SPME e posterior análise por CG/EM e CG/O;
- Realizar o estudo teórico da separação dos compostos majoritários do óleo essencial por destilação fracionada em batelada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Plantas medicinais

As plantas medicinais vêm sendo cada vez mais utilizadas nas sociedades industrializadas, não somente pelo seu poder curativo, mas também por serem economicamente mais acessíveis. O cultivo de plantas medicinais fornece matéria-prima para tais produtos, justificando o crescente interesse pelo desenvolvimento do conhecimento nesta área.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), 80% das pessoas dos países em desenvolvimento no mundo, dependem da medicina tradicional para as suas necessidades básicas de saúde e cerca de 85% da medicina tradicional envolve o uso de plantas medicinais (OMS, 2013).

Conforme a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2016), as plantas medicinais podem ser definidas como plantas capazes de tratar ou curar doenças. Estas plantas têm tradição, pois são usadas como remédio por uma população ou comunidade.

O Brasil é um país com grande diversidade biológica e cultural e que conta, por isso, com um acúmulo considerável de conhecimentos e tecnologias tradicionais, entre os quais se destaca o vasto acervo de saberes sobre o manejo e utilização de plantas medicinais. Diversos grupos culturais recorrem às plantas como recurso terapêutico, sendo que, nos últimos anos, intensificou-se o uso como forma alternativa ou complementar aos tratamentos da medicina tradicional (DORIGONI *et al*, 2001)

Segundo Nodari e Guerra (2000) as plantas são fontes importantes de produtos naturais biologicamente ativos, sendo que muitos dos quais se constituem em modelos para síntese de um grande número de fármacos. Alguns dos constituintes isolados de folhas, raízes, flores e frutos (flavonóides, taninos, alcalóides, cumarinas e terpenos) são os principais responsáveis pelas ações analgésicas, antiinflamatórias, antivirais, hipoglicemiantes, antiespasmódicas e antialérgicas das plantas.

Sendo assim, a realização de estudos com o objetivo de desenvolver formas farmacêuticas contendo produtos derivados de plantas medicinais com eficácia, segurança e qualidade constantes e comprovadas, vem ocupando um número crescente de pesquisadores em todo o mundo (OMS, 2013).

3.2. Aromas

Atualmente os compostos com aroma são muitos utilizados na fabricação de alimentos, bebidas, cosméticos, detergentes, produtos químicos e farmacêuticos, entre outros produtos (GUPTA *et al.*, 2015). O crescente mercado de aromas tem o objetivo de influenciar os consumidores em relação às propriedades sensoriais ou simplesmente para que o produto seja facilmente reconhecível (TEIXEIRA *et al.*, 2013).

Com o aumento da conscientização pela saúde e interesse no consumo de produtos naturais, tem havido um acréscimo na procura por fragrâncias obtidas a partir de fontes naturais. Os aromas naturais são substâncias aromatizantes obtidas por processos físicos, enzimáticos ou microbiológicos, oriundas de materiais de origem vegetal ou animal (GUPTA *et al.*, 2015). Esses aromas são normalmente relacionados a misturas complexas de muitos compostos individuais como, por exemplo, o aroma natural de café, que torrado apresenta mais de mil componentes na sua constituição que, em conjunto, conferem um aroma característico (ROWE, 2005). De acordo com Xavier (2016), o mel é outro exemplo, cujo aroma é composto

por mais de 200 aromas individuais, e a maçã que apresenta em seu aroma mais de 130 componentes voláteis.

Segundo Grosch (1994), a contribuição de cada um dos compostos no perfil de aroma global de uma matriz perfumada varia de forma complexa. No entanto, sabe-se que apenas uma pequena parte do grande número de compostos contribui para percepção do seu aroma. Além disso, Rowe (2005) relata que compostos presentes em quantidades mínimas podem ser contribuintes mais importantes do que aqueles presentes em concentrações mais elevadas.

A caracterização do perfil de aroma tem sido interesse de diversos pesquisadores que visam identificar os compostos responsáveis pelo aroma, tais como nas seguintes matrizes: bananas (PINO E FEBLES, 2013), azeite de oliva (KESEN *et al.*, 2013), carnes (STRABER E SCHIEBERLE, 2013), frutas silvestres (KRAUJALYTĖ, 2013), cenoura cozida (BUTTERY E TAKEOKA, 2013), morango (PRAT *et al.* 2013) e mel (XAVIER, 2016).

3.3. *Achyrocline satureioides* (Lam) DC.

Achyrocline satureioides é uma herbácea perene, ereta ou de ramos decumbentes, muito ramificadas, de 60-120 cm de altura, nativa de campos e áreas abertas do sul do Brasil. Suas folhas são simples com revestimento alvo-tomentoso na face inferior (LORENZI e MATOS, 2008).

Segundo Retta *et al.* (2012), as flores da marcela (Figura 3.1) se apresentam na cor amarelo-pálido e reunidas em capítulos agrupados. São protegidas por oito a nove brácteas, sendo as externas mais curtas medindo cerca de 3,0 mm de comprimento por 1,0 mm de largura. As brácteas mais internas medem até 3,5 mm de comprimento por 1,0 mm de largura e apresentam, como as anteriores, coloração amarelo-palha, sendo providas de mancha amarela mais escura na região basal. As flores mais externas do capítulo são menos frequentes e alcançam 3,0

mm de comprimento; enquanto as centrais, geralmente em número de uma a três, alcançam até 3,0 mm de comprimento.



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

Fonte: Adaptado de Retta *et al.*, 2012.

Existem cerca de 40 espécies de *Achyrocline*, a maioria das quais são da América tropical e subtropical (25 foram descritas no Brasil) e algumas da África tropical e Madagascar (DEBLE, 2007). Conforme Lorenzi e Matos (2008) *Achyrocline satureioides*, também conhecida como marcela, macela-da-terra, camomila-nacional, alecrim-de parede, losna do mato e outros pertence à família Asteraceae.

A marcela é nativa do sudeste da América do Sul e cresce em solos arenosos ou pedregosos, em terrenos montanhosos e simples. É comum no Brasil (de Minas Gerais até o Rio Grande do Sul), Uruguai e Argentina (LORENZO *et al.*, 2000; DE SOUZA *et al.*, 2007). Ela também é encontrada na Venezuela, Colômbia, bem como Bolívia, onde ela pode crescer em altitudes de 3900 m acima do nível do mar (GIRAULT, 1984), Paraguai e também Peru (VELASCO NEGUERUELA *et al.*, 1995).

A *A. Satureioides* e seus usos populares são mencionados em vários estudos etnobotânicos onde a planta pode crescer; Gonzáles *et al.* (1993) até referiu a marcela como “uma benção dos índios”.

A origem dos nomes das plantas é relevante do ponto de vista etnobotânico, pois fornecem dicas sobre os usos, tradições e as virtudes de uma planta para uma determinada cultura. No caso da marcela, uma série de aplicações em diferentes lugares já estão indicados. Alguns nomes populares utilizados são: “marcela,” “vira-vira,” “marcela hembra,” “bira-bira,” “marcela del campo,” “juan blanco,” “marcelita,” “marcela blanca,” “alquitrán” (Argentina); “jate’i-caá” (língua Guarani, Paraguai); “alkko wira wira,” “wira-wira” ou “huira huira” (língua Quechua, Bolívia); “macela,” “macelinha,” “macela amarela,” “macela da terra,” “macela do campo,” “chá de lagoa,” “carrapichinho de agulha,” “macela miúda,” “marcela” (Brasil); “yerba del chivo.” (Colômbia); “marcela blanca,” “marcela hembra” (Uruguai); “viravilona” (Venezuela) (RETTA *et al.*, 2012).

Partes aéreas e inflorescências da *Achyrocline satureioides* são tradicionalmente usadas como digestivo, anti-inflamatório, anti-espasmódico, anti-diabético e agentes anti-asmáticos (RATERA e RATERA, 1980; TOURSARKISSIAN, 1980; GARCIA *et al.*, 1990; HEINZEN *et al.*, 2005), sendo também reportadas como um agente antipirético (PARODI, 1979). Esta planta também é utilizada para o tratamento de patologias digestivas, cólicas, diarreia, irregularidades menstruais (LORENZI e MATOS, 2008). Alguns estudos mostraram que a *A. Satureioides* também tem atividade antibacteriana (ZANI *et al.*, 1995), antioxidante (DESMARCHELIER *et al.*, 1998; POLYDORO *et al.*, 2004). O material vegetal macerado em água é utilizado como um agente de emagrecimento (DICKEL *et al.*, 2007), e é também relatado como sedativo e tendo propriedades ansiolíticas (WANNMACHER *et al.*, 1990). Outras aplicações registadas incluem o tratamento da asma brônquica (MANFRED, 1958), para regular a pressão sanguínea, artrite (HIDALGO BAEZ *et al.*, 1999) e para o tratamento de tumores (GUPTA, 1995).

Apesar do uso generalizado da marcela nas regiões do MERCOSUL (Mercado Comum do Sul), as normas europeias proíbem o seu uso em produtos alimentares em conformidade da lei Belga de 2006 (MONITEUR BELGE, 2006; EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2007, 2009). A exclusão da utilização da *Achyrocline satureioides* dos mercados europeus não é compatível com as propriedades toxicológicas já publicadas para a marcela (SIMÕES *et al.*, 1988; CARNEY *et al.*, 2002; GONZÁLEZ *et al.*, 1993; FACHINETTO *et al.*, 2007; FERRARI *et al.*, 1993; RIVERA *et al.*, 2004; POLYDORO *et al.*, 2004; ARREDONDO *et al.*, 2004; VARGAS *et al.*, 1990, 1991). Há ainda alguma preocupação por parte das agências europeias, pois foi observada uma baixa toxicidade *in vivo* e uma toxicidade marginal *in vitro*, em testes utilizando crustáceos da espécie *Artemia salina* (RETTA *et al.*, 2012).

Apesar das preocupações das agências europeias, o uso de marcela é aparentemente muito seguro devido a seu uso generalizado desde os tempos antigos, nunca tendo sido associada à toxicidade ou comprometimento da saúde de qualquer forma. Por essas mesmas razões a *Achyrocline satureioides* pode ser utilizada como um agente aromatizante no âmbito do MERCOSUL (MERCOSUR, 1993) e como droga oficial na Farmacopeia Brasileira (FARMACOPEA BRASILEIRA, 2001).

3.4. Óleos Essenciais (OE)

Óleo essencial de acordo com Rubiolo *et al.*, (2010) é definido como um produto obtido por hidrodestilação, destilação por arraste a vapor, extração supercrítica, ou por um processo mecânico adequado sem aquecimento de uma planta ou de algumas partes dela.

Esses produtos apresentam grande importância econômica para a indústria mundial. Sendo utilizados na indústria alimentícia como aromatizantes, na de cosméticos e perfumaria através da incorporação de novos aromas e também na farmacêutica devido às propriedades medicinais, que são fortemente influenciadas

pelo conhecimento de muitas gerações que fazem uso de plantas na chamada medicina popular (BARROSO, 2011).

De acordo com Simões e Spitzer (2007), a composição química dos óleos essenciais é na grande maioria constituída de derivados fenilpropanoides ou de terpenoides, sendo que estes últimos predominam. Os principais grupos terpênicos são monoterpenos (C10), ou seja, possuem 10 carbonos na sua fórmula química, sesquiterpenos (C15), diterpenos (C20), triterpenos (C30) e tetraterpenos (C40), dos quais os mais frequentes nos óleos essenciais extraídos por arraste a vapor são os monoterpenos e os sesquiterpenos. A Figura 3.2 ilustra alguns tipos de terpenos tipicamente encontrados nos óleos essenciais.

Os monoterpenos podem ser subdivididos em três grupos: acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Em cada um desses subgrupos há ainda outras classificações (quanto à função dos grupamentos): hidrocarbonetos insaturados (por exemplo, o d-limoneno), alcoóis (linalol), aldeídos (geranial) ou cetonas, lactonas e tropolonas. As variações estruturais dos sesquiterpenos são da mesma natureza que as anteriores, podendo ser acíclicos (nerol), monocíclicos ou bicíclicos (β -selineno) ou lactonas sesquiterpênicas (BRUNETON, 2001; SIMÕES E SPITZER, 2000).

De acordo com Vitti e Brito (2003), os óleos essenciais possuem sabor geralmente ácido e picante; são incolores ou amarelados quando recentemente extraídos, com poucas exceções que apresentam cor, como o óleo volátil de camomila, que tem coloração azulada; são instáveis, principalmente na presença de ar, luz, calor, umidades e metais.

Os fatores ambientais são de suma importância nas características dos óleos essenciais podendo afetar a quantidade e a sua composição. Dentre estes fatores estão as condições do solo, a radiação solar, a temperatura e o estresse hídrico. A parte da planta utilizada na extração do óleo, sua idade, o manejo florestal, métodos de amostragem, processos de extração e análise, além da variabilidade genética,

também podem afetar as características dos OE tanto na qualidade quanto na quantidade (CASTRO *et al.*, 2008).

Estudos a respeito da composição do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* foram relatados por Lamaty *et al.* (1991), Labuckas *et al.* (1999), Lorenzo *et al.* (2000) e Cezarotto *et al.* (2011). Outros trabalhos registrados para este óleo essencial incluem o uso como agente repelente para mosquitos (TRONGTOKIT *et al.*, 2005; JAENSON *et al.*, 2006), agente antioxidante (LEAL *et al.*, 2006) e agente antimicrobiano (TEIXEIRA DUARTE *et al.*, 2007).

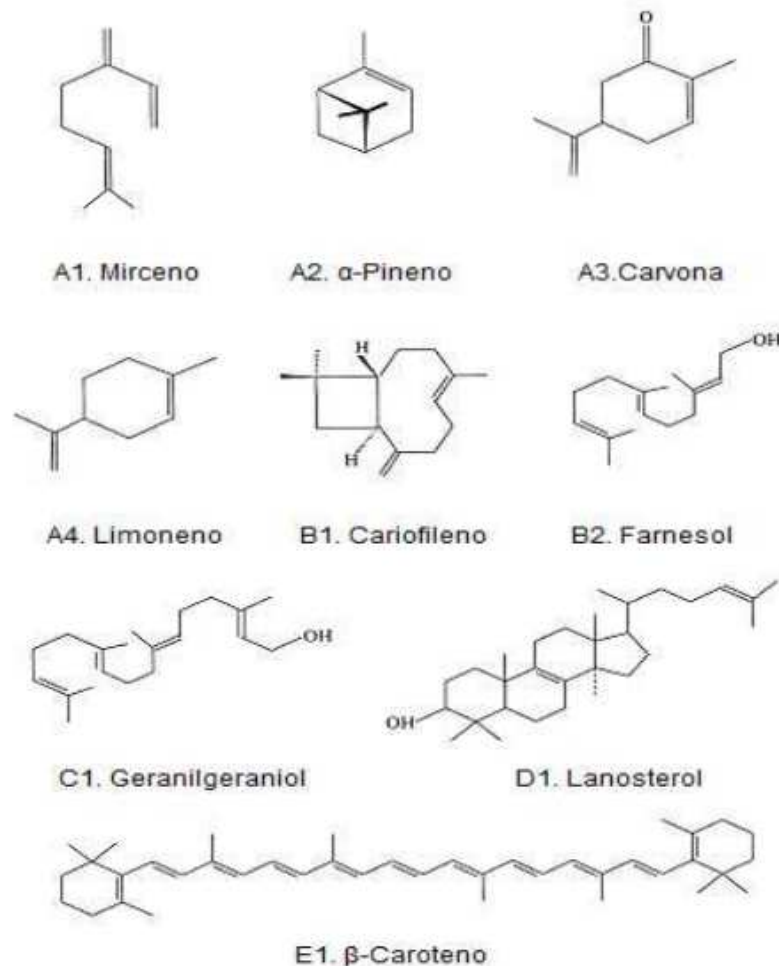


Figura 3.2 Estrutura de alguns terpenos típicos: (A1, A2, A3, A4) Monoterpenos; (B1, B2) Sesquiterpenos; (C1) Diterpeno; (D1) Triterpeno; (E1) Tetraterpeno

Fonte: Marriott *et al.*, 2001.

3.5. Processos de extração

Um grande número de espécies de plantas contêm compostos voláteis que podem ser extraídos na forma de óleo essencial. De acordo com Simões e Spitzer (2007), a extração desses óleos essenciais pode ser feita por diversas técnicas, como por exemplo, a destilação por arraste a vapor, hidrodestilação, extração com CO₂ supercrítico, prensagem a frio, extração com solventes orgânicos, enfloração, entre outros.

As vantagens e as desvantagens de alguns métodos foram discutidas por Cassel e Vargas (2006) que modelaram a extração em escala laboratorial do óleo essencial do *Cymbopogon winterianus* usando um modelo difusivo, promovendo uma boa predição do comportamento da curva rendimento versus tempo, passível de utilização no *scale up* para a escala industrial.

3.5.1. Arraste a vapor

O método de extração por arraste a vapor é um dos mais antigos e utilizados nas operações de extração empregados nos processos associados à indústria, se baseia na diferença de volatilidade de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal. Conforme Guenther (1976), a indústria prefere esta técnica devido à sua maior simplicidade e economia, assim como possibilita o processamento de quantidades significativas de material vegetal de uma única vez. Além disso, esse método é mais barato quando comparado com os métodos tecnológicos mais avançados, a exemplo da extração com fluido supercrítico (CASSEL e VARGAS, 2006).

Ainda de acordo com Cassel *et al.* (2008), o processo de destilação de óleo essencial por arraste a vapor de água consiste em passar vapor de água, por um vaso extrator, o qual contém um leito fixo de plantas aromáticas. A distribuição de matéria prima no extrator deve ser feita de maneira que permita o maior contato superficial entre esta e o vapor. Os compostos voláteis, que possuem uma pressão

de vapor mais elevada que a da água e com o fluxo ascendente de vapor, são arrastados em direção ao topo do vaso, seguindo em direção ao condensador. O condensado, água e óleo essencial emulsionados, são conduzidos ao vaso separador, também conhecido como vaso florentino, onde são separados em duas fases: fase oleosa e fase aquosa. A Figura 3.3 mostra um esquema de um equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto.

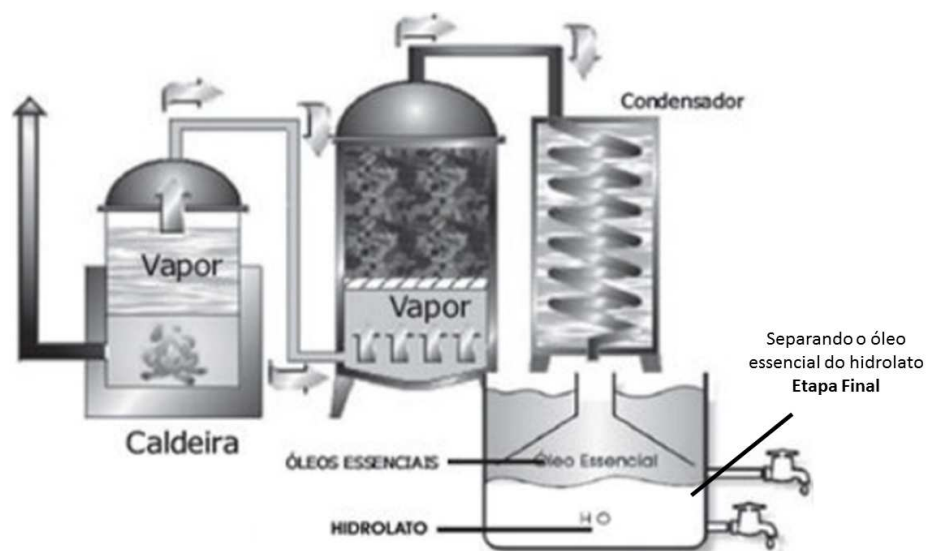


Figura 3.3 Esquema de um equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto

Fonte: adaptado de Torres, 2010.

3.5.2. Extração de óleo essencial de *Achyrocline satureioides*

Segundo Pereira *et al* (2008), a obtenção do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* pode ser realizada por diferentes métodos de extração como, por exemplo, centrifugação em solução alcoólica, hidrodestilação com equipamento tipo *Clevenger*, extração por solvente a baixa pressão (*Low Pressure Solvent Extraction - LPSE*), extração com fluido supercrítico e extração com equipamento de ultrassom. Além disso, Barroso (2011) utiliza ainda o processo de destilação por arraste a vapor para extrair o óleo essencial de *A. satureioides*.

Analisando os rendimentos globais das extrações, de acordo com Pereira *et al* (2008), o processo de LPSE e ultrassom obtêm-se os maiores rendimentos, $11 \pm 3 \%$ e $6,6 \pm 0,8 \%$, respectivamente. Segundo o autor, esses elevados rendimentos são explicados, pois essas duas técnicas não são seletivas a óleos essenciais. Comparando com os rendimentos da hidrodestilação ($0,035 \pm 0,003 \%$) e extração com fluido supercrítico a pressão de 250 bar ($1,84 \pm 0,09 \%$) esses valores são menores, já que esses processos são seletivos a óleos essenciais (PEREIRA *et al*, 2008). No processo de extração por arraste a vapor, Barroso (2011) obtém óleo de *Achyrocline satureioides* com rendimento de 0,215 %.

De acordo com Lorenzo *et al* (2000), os compostos majoritários do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* do Brasil são E-Cariofileno, α -Pinenos, α -Copaeno, δ -Cadineno e α -Humuleno, com composições de 32,4 %, 29,9 %, 3,6 %, 3,0 % e 2,5 %, respectivamente. No estudo de Barroso (2011), as composições médias dos constituintes majoritários do óleo essencial de marcela extraído pela técnica de arraste a vapor são E-Cariofileno (24,6 %), α -Pinenos (26,4%), α -Copaeno (6,5 %), δ -Cadineno (6,3 %) e α -Humuleno (5,8 %). Nos trabalhos mencionados foram encontrados os mesmos componentes majoritários, no entanto, tal situação nem sempre se apresenta quando se trabalha com produtos naturais, visto que a composição do extrato é dependente de muitos fatores tais como local e época da colheita, técnica extrativa, características do solo entre outras.

3.6. Modelagem matemática do processo de extração

A modelagem matemática em unidades industriais é de suma importância para permitir a simulação e otimização desses processos físico-químicos. Sendo assim, a representação matemática apropriada dos fenômenos envolvidos durante a extração de produtos naturais é a ferramenta que permite prever o comportamento das extrações, reduzindo a necessidade de procedimentos experimentais. Segundo Cassel *et al* (2009), a importância da modelagem matemática no processo de destilação por arraste a vapor é permitir estratégias alternativas para o cálculo das condições das variáveis de processo.

Spiro e Selwood (1984) aplicaram em seus estudos modelos baseados na teoria da extração em estado estacionário e relacionaram o coeficiente de difusão da cafeína nas partículas de café como sendo da ordem de $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$. Spiro e Page (1984) avaliaram os aspectos hidrodinâmicos e os mecanismos relevantes da infusão da cafeína do café. Avaliaram a taxa de extração da cafeína em várias velocidades de rotação e verificaram que a etapa determinante era a difusão da cafeína através da partícula da semente com coeficiente de difusão em torno de $2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$.

Benyoussef *et al.* (2002) utilizaram um modelo em frutos de coentro (*Coriandrum sativum* L) que considera a extração como uma dessorção irreversível do óleo essencial em água na planta aromática. Esse modelo possui cinética de primeira ordem com relação ao rompimento das células onde se encontra o óleo retido; a vaporização do óleo é instantânea devido ao equilíbrio de fases formado; a difusão intra-partícula do óleo em água é a etapa controladora, e é desconsiderada a convecção externa. O modelo é separado em duas partes: variação da concentração de óleos nos frutos e no fluido circundante. No entanto, de acordo com Benyoussef *et al.* (2002), esse modelo possui algumas limitações: pode ser aplicado somente a frutos de geometria esferóide, onde o óleo está no interior da planta aromática; a difusão intra-partícula do óleo essencial no vapor se aplica somente quando a matéria prima está moída; o termo empírico que relaciona o equilíbrio entre o óleo da superfície na planta aromática e o vapor é definido como um coeficiente de partição, independente da volatilidade e da solubilidade do óleo no vapor, sem nenhum uso de uma relação termodinâmica.

Sovova e Aleksovski (2006) em seus modelos de hidrodestilação e destilação por arraste a vapor consideram o óleo essencial como um pseudo-componente e assumem que a difusão efetiva controla o processo. Tendo como considerações o tamanho das partículas e a distribuição inicial de soluto iguais em todo o leito, e que o óleo essencial está depositado nas células das plantas aromáticas, protegidas por uma parede celular, a qual é rompida pela passagem de solvente, deixando o óleo

exposto ao fluido. Além disso, a modelagem é descrita para uma situação em que a vazão axial de solvente, representada pela velocidade superficial, atravessa o leito de plantas aromáticas em um cilindro extrator. O solvente é livre de soluto na entrada do extrator e a temperatura e pressão são mantidas constantes durante o processo. O modelo é derivado para dois tipos de partículas: um primeiro tipo com distribuição homogênea de óleo nas partículas e um segundo tipo com óleo depositado em tricomas glandulares que secretam o óleo. O equilíbrio entre o óleo superficial e o vaporizado é estabelecido mediante uma constante de partição, independente da composição das fases, da temperatura e da difusão. De acordo com a análise de Sartor (2009), este modelo é aplicado somente quando a planta aromática está molhada, ou seja, quando todo o óleo essencial se encontra livre na superfície e disponível.

Cassel *et al.* (2009) modelaram a extração de óleo essencial para as espécies alecrim, manjeriço e lavanda utilizando um modelo de transferência de massa na partícula da planta, baseado na segunda Lei de Fick, unidimensional e de geometria retangular. O balanço de massa ocorre na superfície interna da partícula assumindo-se que os componentes a serem extraídos são uniformemente distribuídos no interior da partícula e a resistência superficial é negligenciada. O modelo tem como parâmetro a ser estimado o coeficiente de difusão e variáveis referentes à estrutura e natureza da planta aromática, como a espessura da planta e a quantidade inicial de óleo. Considera-se ainda que todo o óleo presente na planta aromática é extraído. Os valores de difusividade efetiva obtidos para as espécies alecrim, manjeriço e lavanda foram de $4,36 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, $5,96 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ e $3,32 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, respectivamente. Segundo Sartor (2009), em uma unidade de escala laboratorial, este modelo corresponde bem às expectativas. No entanto, no caso de uma unidade industrial, há uma etapa lenta no início da extração, o que causa uma discrepância entre os dados experimentais e os calculados. No período de esgotamento do óleo, o modelo pode mostrar o tempo ótimo de extração.

Cerpa *et al.* (2008) desenvolveram um modelo para extração de óleo essencial com arraste a vapor constituído de três etapas. A primeira está vinculada

ao processo de liberação do óleo que inicialmente está dentro dos tricomas glandulares e com aquecimento flui para fora da planta. Nessa etapa de aquecimento é considerado que o óleo não altera sua composição. Na segunda etapa, a superfície fica saturada do óleo e este é transportado para o fluido com ausência significativa de resistência ao transporte. Na última etapa é considerada a existência de uma resistência ao transporte do óleo na fase vapor.

Xavier *et al.* (2011) adotaram um modelo composto por dois períodos apoiado no conceito de partículas intactas e quebradas para descrever o transporte do óleo mediante o uso de equações diferenciais para as fases fluida e sólida em um leito de extração. A primeira parte da curva de extração está associada à extração do soluto livre presente em células rompidas. Nesta etapa de extração considera-se que a resistência de transferência de massa difusiva é desprezível e o fator limitante quanto à extração é o equilíbrio de fases. O segundo período é controlado pela difusão de soluto a partir de células internas da estrutura vegetal. Este período corresponde à difusão a partir de células intactas.

3.7. Análises dos extratos

Geralmente em estudos com óleos essenciais utiliza-se a técnica de cromatografia gasosa (CG) acoplada à espectrometria de massa (EM) para análise qualitativa, e a um detector de ionização de chama para análise quantitativa. Com isso, a identificação dos compostos pode ser feita através da utilização de uma biblioteca ou índices específicos (BANDONI, 2008). No entanto, somente o uso da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa e a um detector de ionização de chama não é suficiente quando há interesse de uma forma global em fragrâncias e odores de uma amostra.

Segundo Van Ruth (2001), apenas uma pequena parte do grande número de compostos voláteis que ocorrem em uma matriz perfumada contribui para percepção do seu odor. Somado a isso, a contribuição dos compostos não se dá de forma equivalente para o perfil de aroma global de uma amostra. Sendo assim, uma área

grande de pico na cromatografia gasosa, gerada por um detector químico, não necessariamente corresponde a intensidades altas de odor (GROSCH,1994).

Buscando uma solução mais adequada para tais questões utiliza-se a Cromatografia Gasosa/Olfatometria (CG/O), já que a mesma permite a avaliação do odor (componentes ativos de misturas complexas) através da correlação específica com os picos cromatográficos de interesse. Essa abordagem é possível, pois as substâncias eluídas são percebidas simultaneamente por dois detectores, um detector FID (detector por ionização em chama) e um detector olfatométrico (XAVIER, 2011).

3.7.1. Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas

A cromatografia gasosa é um método de separação de compostos presentes em uma determinada amostra. Esta separação ocorre na fase gasosa, logo a técnica também é válida para amostras líquidas e sólidas que vaporizam em determinada faixa de temperatura, normalmente até 300 °C (HARRIS, 2001). O constituinte gasoso é transportado pela coluna por uma fase móvel gasosa chamada gás de arraste. A interação entre os componentes e a fase estacionária leva a uma separação diferencial dos componentes da mistura. No entanto, a cromatografia gasosa tem algumas dificuldades, como a exigência de compostos voláteis e a certeza da natureza dos compostos detectados. Isso ocorre, pois os detectores de CG se baseiam apenas no tempo de retenção na coluna, que muitas vezes pode ser igual para outros compostos (MCMASTER *et al.*,1998).

De acordo com McMaster *et al.* (1998), a espectrometria de massas (EM) 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. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação)

com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade).

Um cromatógrafo a gás funciona basicamente da seguinte maneira (Figura 3.4): um gás inerte (gás de arraste) flui continuamente de um cilindro [1] para a coluna [6] através de um ponto de injeção [4]. A amostra é injetada utilizando uma microseringa no ponto de injeção, devidamente aquecido para que ocorra a vaporização da amostra que será “arrastada” pelo gás de arraste através da coluna. Na análise de óleos essenciais normalmente utilizam-se colunas capilares de 10 a 100 m de comprimento e diâmetro interno de 0,1 a 0,75 mm. Após passar pela coluna, o gás de arraste carregando a amostra passa por um detector [7] que irá gerar um sinal elétrico, registrado em formato de picos, que será enviado a um sistema de dados [8] (MCNAIR E MILLER, 2009).

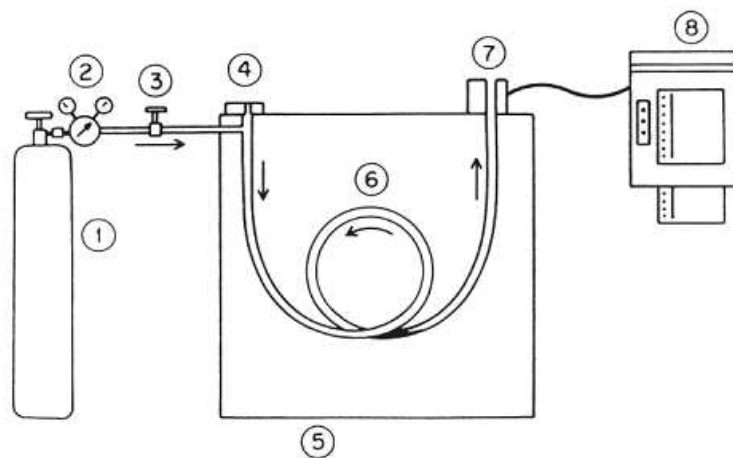


Figura 3.4 Funcionamento básico de um cromatógrafo gasoso – [1] cilindro de gás de arraste, [2] e [3] controladores de fluxo de gás, [4] sistema de injeção de amostra, [5] forno para aquecimento da coluna, [6] coluna cromatográfica, [7] detector, [8] sistema de aquisição de dados

Fonte: McNair e Miller, 2009.

3.7.2. Técnicas *headspace*

As técnicas *headspace* se baseiam na extração dos compostos voláteis da fase vapor que está em equilíbrio com a matriz, visando obter um extrato mais parecido possível com a fração volátil inalada do produto. Existem dois tipos de

técnicas de *headspace*: estático e dinâmico. No tipo estático, a amostra é mantida em um recipiente fechado até que se atinja o equilíbrio termodinâmico dos compostos voláteis entre a fase líquida ou sólida e a fase vapor, geralmente à temperatura ambiente, seguida da injeção de uma alíquota da fase vapor em cromatógrafo a gás. Já na técnica *headspace* dinâmico ou “*purge and trap*” há uma coleta contínua dos compostos voláteis, realizada por um sistema a vácuo ou pela passagem de um gás inerte. Uma armadilha, recheada com material adsorvente, coleta e concentra os compostos voláteis. Nesses sistemas, as condições ótimas de coleta dos compostos voláteis dependem dos tempos de captura, da dimensão e tipo de polímero da armadilha. Posteriormente, os compostos voláteis são desorvidos da armadilha por um solvente orgânico adequado, ou termicamente (FACUNDO, 2009; MUÑOZ, 2011).

Segundo Plutowska e Wardencki (2008), as técnicas *headspace* têm a vantagem de normalmente não causar a perda dos compostos mais voláteis, que muitas vezes têm a maior influência sobre o aroma da amostra.

3.7.3. Técnica de extração em fase sólida por SPME

O princípio básico da técnica de extração por SPME (*Solid Phase Micro Extraction*) é a exposição de uma fibra pré-revestida, normalmente polimérica, em uma matriz para captura de compostos de interesse. O revestimento da superfície exposta adsorve os compostos uma vez que o equilíbrio entre este e a matriz seja atingido. Em seguida, a fibra é transferida para um dispositivo onde ocorre a desorção dos compostos que seguem para um instrumento de medida de detecção (DÓREA *et al.*, 2008; ORLANDO, 2009)

Segundo Orlando *et al.* (2009) na SPME utiliza-se uma fibra de sílica fundida, recoberta com um adsorvente adequado (Figura 3.5a). A fibra se encontra no interior de uma espécie de agulha em um amostrador similar a uma seringa, ficando exposta somente no momento da extração.

O tipo de revestimento das fibras escolhido vai depender dos compostos a serem extraídos e normalmente são feitos de um ou mais polímeros, sendo os mais comuns os de polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), carbowax (CW) e as combinadas polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB), Carboxen-PDMS e Carbowax-DVB. As fibras possuem espessuras que variam entre 7–100 μm e comprimento de aproximadamente 1cm (XAVIER, 2016).

A metodologia de extração por SPME pode ser realizada por imersão da fibra diretamente na matriz líquida ou somente com os vapores do analito liberados da matriz, esse espaço confinante é chamado de *headspace* (Figura 3.5b). A técnica *headspace* é normalmente usada quando existe alguma incompatibilidade entre a fibra e a matriz, sendo bastante empregada na determinação de compostos voláteis por CG. A SPME por *headspace* é usada quase exclusivamente na análise de sabor e aroma de alimentos (JELEN *et al.*, 2012). Já a extração direta é utilizada para compostos menos voláteis. Após a extração pela fibra, o soluto normalmente é dessorvido termicamente no injetor de um cromatógrafo a gás, já que este método de dessorção elimina o uso de solventes orgânicos (BALASUBRAMANIAN e PANIGRAHI, 2011).

De acordo com Xavier (2016), a SPME apresenta vantagens como a economia de tempo e solvente, minimizando o processo de extração em praticamente um único passo. Os custos reduzidos na SPME devem-se, ainda, ao fato das fibras de extração poderem ser utilizadas várias vezes antes do seu descarte (ORLANDO *et al.*, 2009). No entanto, uma desvantagem da SPME é o fato de que o perfil de aroma dos compostos voláteis extraídos depende do tipo, espessura e comprimento da fibra, bem como do tempo e temperatura de amostragem (ROWE, 2005).

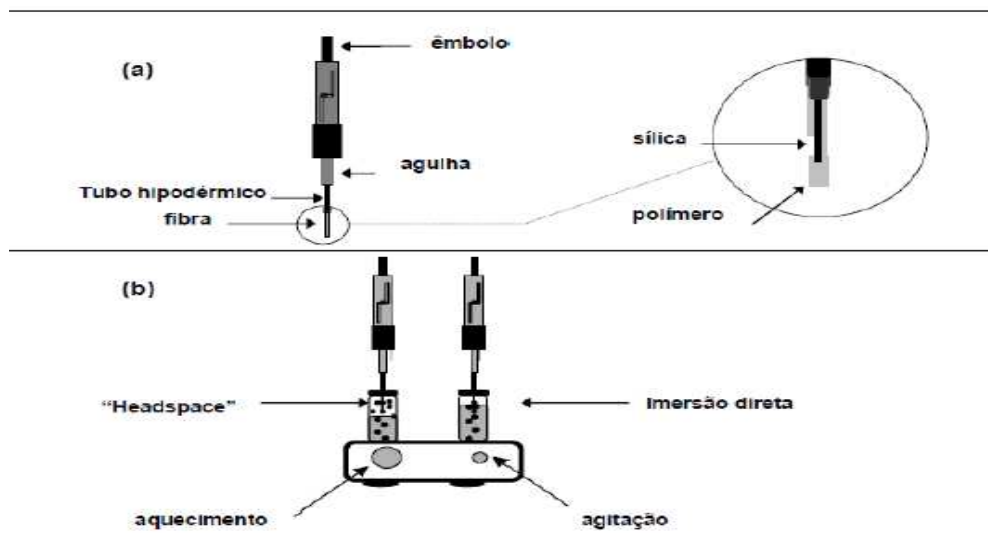


Figura 3.5 (a) Representação dos componentes de um amostrador e uma fibra empregados em SPME; (b) Técnicas de SPME por “headspace” e imersão direta.

Fonte: Xavier, 2016.

3.7.4. Cromatografia Gasosa/Olfatometria

Cromatografia Gasosa/Olfatometria é uma técnica que associa o poder de resolução de CG capilar com a seletividade e sensibilidade do nariz humano. Fuller *et al* (1964) descreveu a utilização de um sistema de cromatografia gasosa equipado com um sistema de detecção de condutividade térmica não destrutiva com a saída conectada a uma porta olfatométrica. Em 1971, ar úmido foi adicionado a CG visando evitar que a mucosa nasal secasse (DRAVNIEKS, 1985). Van Baren (2008) introduziu o uso de um tubo Venturi para manter a resolução da coluna capilar e entregar o efluente para o avaliador de uma forma mais ergonômica.

Segundo Plutowska e Wardencki (2008), a determinação dos aromas dos compostos é possível devido à presença de uma porta chamada “*sniffing port*” (porta olfatométrica) ligada em paralelo com um detector convencional, tal como o detector de ionização de chama (FID) ou acoplamento à espectrometria de massas (MS) (Figura 3.6). No equipamento, o fluxo é dividido de tal maneira que os compostos voláteis atingem os dois detectores ao mesmo tempo, permitindo com isso compará-

los. Sendo assim, a combinação do detector de olfatometria com um espectrômetro de massas é particularmente vantajosa, uma vez que torna a identificação dos compostos voláteis com atividade aromática possível.

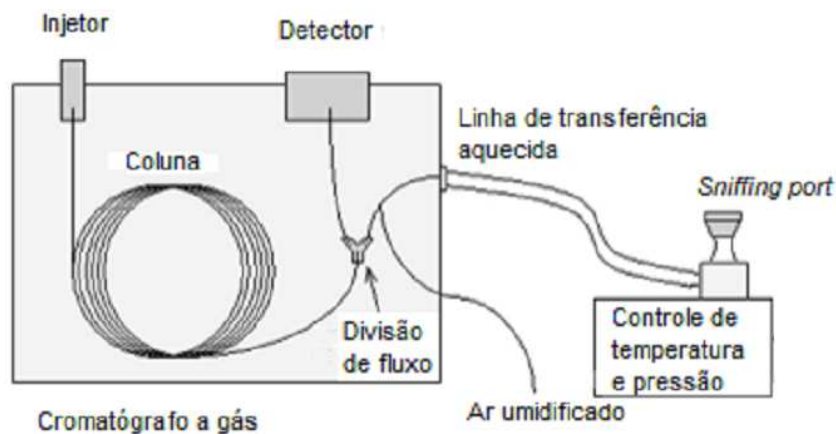


Figura 3.6 Esquema do CG equipado com o detector olfatométrico

Fonte: Adaptado de Plutowska e Wardencki, 2008.

No detector olfatométrico (Figura 3.7) a seção de transferência possui um controle de temperatura visando que cada componente que elua da coluna CG chegue ao cone olfativo sem perdas por condensação sobre as paredes do capilar. O cone olfativo é fabricado normalmente de vidro para assegurar a inalterabilidade dos aromas (PLUTOWSKA E WARDENCKI, 2008).

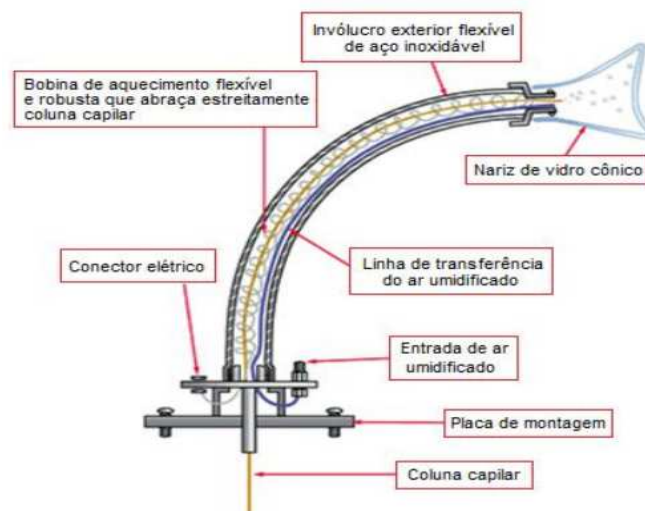


Figura 3.7 Esquema ampliado da porção final do detector olfatométrico.

Fonte: Adaptado de van Baren, 2008.

3.8. Análise dos componentes principais

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é um procedimento matemático que utiliza uma transformação ortogonal para converter um conjunto de variáveis possivelmente correlacionadas em um conjunto de variáveis linearmente descorrelacionadas chamadas componentes principais. Esta técnica visa explicar a estrutura de variância-covariância de um conjunto de variáveis por meio de combinações lineares destas variáveis e, com isso facilitar a interpretação de um grande conjunto de dados (JACKSON, 2003).

A PCA pode ser feita por decomposição em autovalores de uma matriz de covariância, geralmente depois de centralizar (e normalizar ou usar pontuações-Z) a matriz de dados para cada atributo (ABDI e WILLIAMS, 2010). Os resultados da PCA são geralmente discutidos em termos de pontuações de componentes, também chamados de pontuações de fatores, ou seja, o peso pelo qual cada variável normalizada original deve ser multiplicada para se obter a pontuação do componente (SHAW, 2003)

Segundo Jackson (2003), o procedimento de cálculo baseia-se na álgebra matricial, na qual a matriz de covariância pode ser reduzida a uma matriz diagonal através da pré-multiplicação e pós-multiplicação por uma matriz ortonormal. Os elementos da diagonal da matriz diagonal são chamados de raízes características ou autovalores e as colunas da matriz ortogonal são chamadas de vetores característicos ou autovetores. Sendo assim, a soma dos autovalores dos componentes gerados resulta na variância total da amostra, enquanto que os autovetores indicam a direção dos vetores no gráfico. Geometricamente, este procedimento realiza a rotação dos eixos originais (cada variável representa um eixo) sobre as suas médias.

3.9. Processo de destilação fracionada

A destilação fracionada é um processo que tem como objetivo básico a separação de dois ou mais líquidos de uma mistura utilizando o princípio de volatilidade relativa. Quanto maior a diferença entre as volatilidades, mais fácil se dá o processo de separação. Sendo assim, o processo requer a produção de vapor pelo aquecimento da mistura em um vaso (refervedor) e a sua retirada através de um condensador. Devido às diferenças de volatilidade e temperaturas de ebulição, o vapor se torna rico em compostos leves e o líquido em compostos pesados (KISTER, 1992).

O processo de destilação pode ser realizado de forma contínua ou em batelada. No processo de destilação contínua, a mistura líquida a ser separada é continuamente alimentada na coluna em um ou mais pratos. Dada uma alimentação e condições operacionais fixas, uma vez atingido o estado estacionário, as retiradas de líquido e vapor serão constantes, assim como suas composições. Já na destilação em batelada uma carga líquida da mistura inicial é adicionada à coluna e durante o processo é continuamente vaporizada. O vapor de topo é condensado e removido da coluna. Desta forma, a mistura inicial vai sendo consumida dinamicamente e as composições ao longo da coluna mudam conforme o consumo de cada componente. Alterações de composição alteram o equilíbrio e conseqüentemente a temperatura em cada estágio (MUJTABA, 2004; ALMEIDA, 2016).

A modelagem matemática do processo de destilação de óleos essenciais é um passo fundamental no projeto de plantas industriais com boas condições de operação. A utilização de modelos matemáticos reduz a necessidade de procedimentos experimentais para prever o comportamento do processo de retificação (MUJTABA, 2004).

Almeida (2016) utiliza um modelo para retificação de óleos essenciais composto basicamente pelos balanços de massa do sistema e suas relações de

equilíbrio. Esse modelo matemático tem como considerações fundamentais o acúmulo molar constante de líquido nos pratos e acúmulo de vapor negligenciável. Essa é uma simplificação pertinente, considerando que em baixas pressões existe uma relação da ordem de mil vezes entre a massa específica do líquido e do vapor. Essas considerações geram vazões internas constantes não sendo necessário o emprego de correlações de hidrodinâmica entre os pratos. A taxa de vaporização é determinada em função das entalpias de vaporização e da composição da carga no refeedor. Nesse modelo o perfil de temperatura é calculado como consequência do equilíbrio termodinâmico. Além disso, outras considerações importantes são: equilíbrio entre as fases, operação adiabática, mistura perfeita nos pratos, refeedor e condensador; condensação total e sem sub-resfriamento no condensador. A Figura 3.8 mostra um esquema de destilação fracionada em batelada com a simbologia utilizada no modelo.

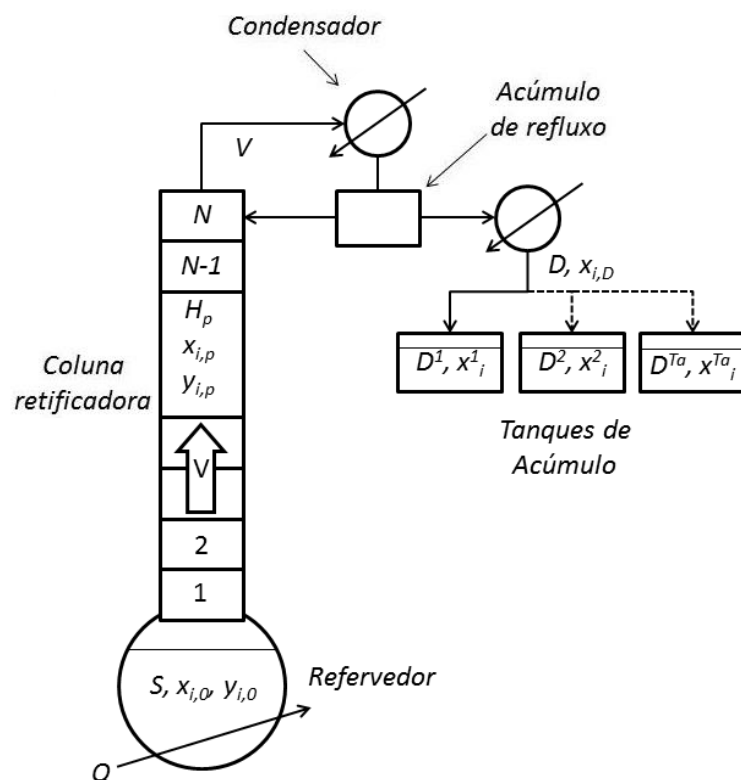


Figura 3.8 Esquema de destilação fracionada em batelada com a simbologia utilizada no modelo.

Fonte: Almeida, 2016.

Para uma coluna com N pratos, o balanço para o componente genérico i no condensador, pode ser escrito (ALMEIDA, 2016):

$$\frac{dx_{i,N+1}}{dt} = \frac{V}{H_{N+1}} (y_{i,N} - x_{i,N+1}) \quad (3.1)$$

onde V é a taxa de vaporização, H_{N+1} é o acúmulo molar de líquido no condensador e y_i e x_i são as composições de vapor e de líquido, respectivamente. Para os pratos de $p=1, 2, \dots, N$, o balanço de massa é dado por (ALMEIDA, 2016):

$$\frac{dx_{i,p}}{dt} = \frac{V}{H_p} \left[y_{i,p-1} - y_{i,p} + \frac{R}{R+1} (x_{i,p+1} - x_{i,p}) \right] \quad (3.2)$$

onde H_p é o acúmulo molar de líquido no prato p e R é a razão de refluxo. Para o refeedor temos (ALMEIDA, 2016):

$$\frac{dx_{i,0}}{dt} = \frac{V}{S} \left[x_{i,0} - y_{i,0} + \frac{R}{R+1} (x_{i,1} - x_{i,0}) \right] \quad (3.3)$$

E o balanço total de massa, onde S é a quantidade de mols do refeedor em cada instante de tempo:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{V}{R+1} \quad (3.4)$$

$$D = \frac{V}{R+1} \quad (3.5)$$

A taxa de vapor V que percorre a coluna é constante, pois não há acúmulo na fase vapor, e é determinada de acordo com a potência Q fornecida ao sistema:

$$V = \frac{Q}{\sum_{i=1}^n x_{i,0} \Delta h_i^{vap}} \quad (3.6)$$

O modelo ainda incorpora a relação de equilíbrio termodinâmico e as restrições quanto aos somatórios das composições em cada estágio, tanto na fase vapor quanto no líquido:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.7)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{i,p} = 1 \quad (3.8)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{i,p} = 1 \quad (3.9)$$

onde x_i e y_i são as frações molares da substância i no líquido e no vapor, respectivamente, P é a pressão do sistema, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na mistura e P_i^{sat} é a pressão de vapor (saturação) do componente i .

As entalpias de vaporização de cada substância são obtidas diretamente através da relação de Clausius válida para pressões moderadas e comportamento da fase vapor como gás ideal, uma vez que a pressão de vapor é conhecida no intervalo de temperatura desejado.

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = -\frac{P^{sat} \Delta h^{vap}}{RT^2} \quad (4.0)$$

Esse modelo utilizado por Almeida (2016) também foi utilizado para as simulações do presente trabalho.

De acordo com Almeida (2016), a utilização da destilação fracionada em batelada tem como objetivo a obtenção de diferentes frações de uma determinada mistura com apenas uma operação unitária. No processo em batelada, a composição de topo varia com o tempo e uma série de “cortes” é feita, tornando o processo dinâmico. A Figura 3.9 apresenta curvas que representam as variações de composição em um processo hipotético, assim como os números correspondem a cortes hipotéticos, segundo a composição de destilado. As frações de interesse são chamadas de *main-cuts*, enquanto as outras são conhecidas como *off-cuts* e podem ser recicladas em outras bateladas.

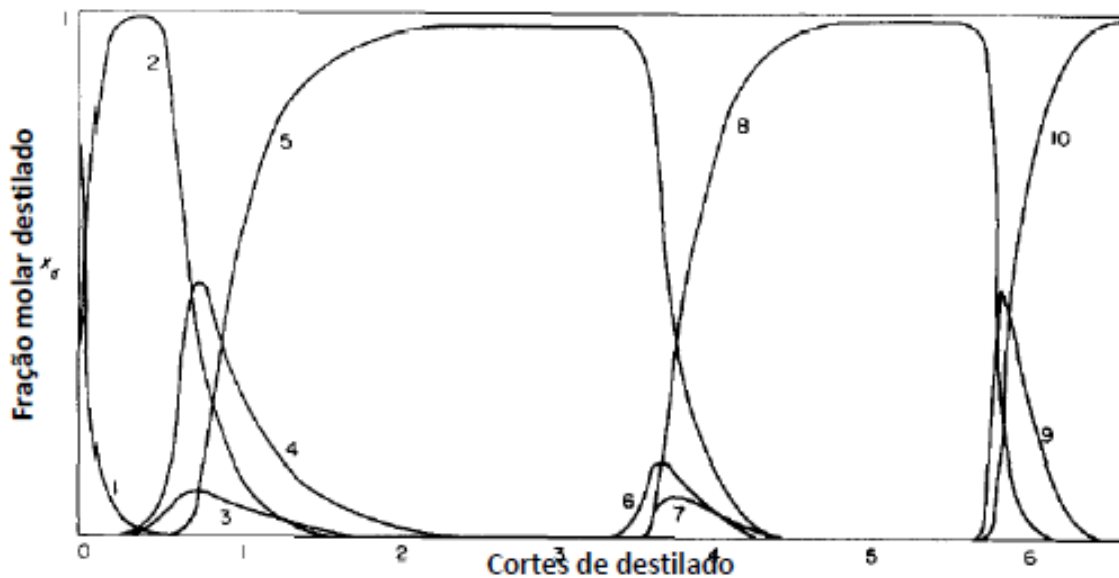


Figura 3.9 Perfil de composição de topo em função do tempo no processo de destilação fracionada em batelada.

Fonte: Almeida, 2016.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material vegetal

O material vegetal utilizado nos experimentos foi adquirido de um fornecedor da cidade de Santo Antônio da Patrulha no estado do Rio Grande do Sul. A matéria-prima consiste das partes aéreas secas de *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. composta de inflorescências e ramificações. O material ficou condicionado em sacos plásticos na temperatura de 22 °C a 25 °C no Laboratório de Operações Unitárias da Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (LOPE). Para o processo de extração por arraste a vapor foram utilizadas somente as inflorescências do material vegetal.

4.1.1. Determinação da massa específica da *Achyrocline satureioides*

Para determinação da massa específica *Achyrocline satureioides* foi inicialmente determinada a massa da amostra que se deseja conhecer o volume. O volume real de cada amostra foi determinado a partir da utilização da técnica de picnometria a gás (OPPENHEIME *et al.*, 1997; RUGGIERI *et al.*, 2009) com o uso de multipicnômetro (Quantachrome). O gás recomendado é o hidrogênio, por ser um gás inerte e de pequeno tamanho molecular, porém nitrogênio também pode ser utilizado sem haver mudanças significativas. Para este experimento foi utilizado o gás nitrogênio.

A amostra pesada foi introduzida na célula de análise e esta foi colocada na câmara de reservatório de gás. Após, a válvula que conecta as duas câmaras foi aberta, deixando o sistema à pressão atmosférica. Logo após, a câmara de

expansão é pressurizada com N₂ até 17 psig ($\pm 0,001$ psi) (P_1). Em seguida, a válvula de expansão é aberta e o gás passa da câmara de expansão para a câmara de reservatório de gás, conseqüentemente sofrendo uma redução no seu valor de pressão (P_2). 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 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 do material sólido (ρ_s) pela Equação 4.2. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_S} \quad (4.2)$$

Para determinação da massa específica média do óleo extraído ($\rho_{ÓLEO}$) foi pesada a massa de um determinado volume de amostra de óleo e aplicada a equação 4.3. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

$$\rho_{ÓLEO} = \frac{m_{ÓLEO}}{V_{ÓLEO}} \quad (4.3)$$

4.2. Fluxograma das etapas da metodologia

A Figura 4.1 representa o fluxograma das etapas da metodologia a serem seguidas nesse trabalho.

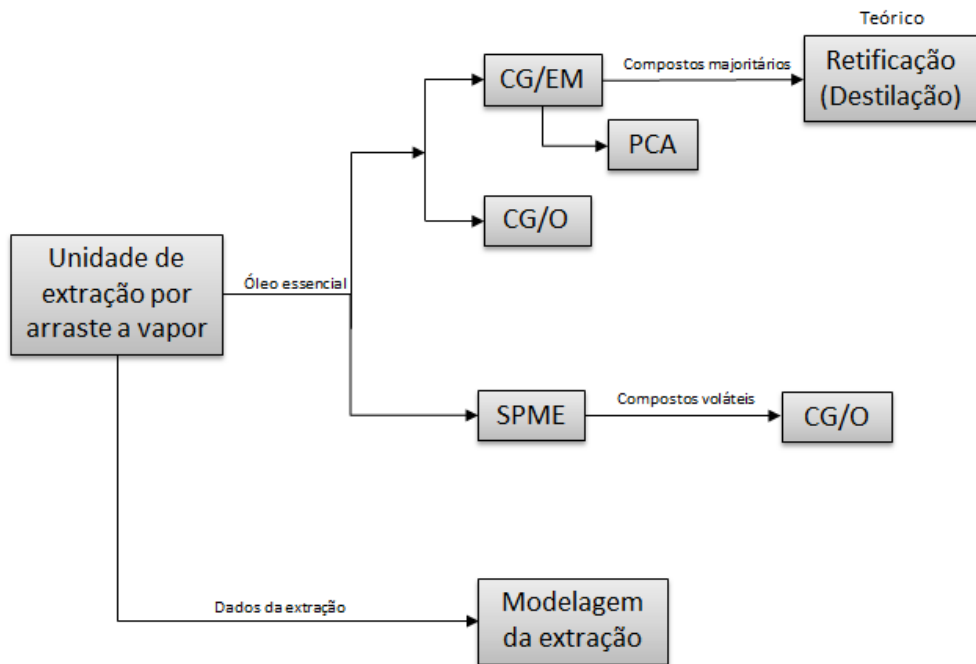


Figura 4.1 Fluxograma das etapas da metodologia

4.3. Extração do óleo essencial por arraste a vapor

As extrações dos óleos essenciais da *Achyrocline satureioides* foram realizadas no equipamento em escala piloto instalado no LOPE. O equipamento piloto de extração por arraste a vapor (Figura 4.2) possui uma caldeira com capacidade para 20 litros de solvente (água), com sensores de níveis (superior e inferior), pressão e temperatura. O vapor é gerado a partir da ebulição da água aquecida por um resistor elétrico com potência de 2 kW. O vaso extrator, onde é acondicionado o material vegetal, tem capacidade volumétrica de 10 litros, com sensores de temperatura e pressão. O condensador é multitubular casco-tubo refrigerado com água a aproximadamente 1°C. O processo é controlado por um sistema supervísório computacional. As extrações foram realizadas em triplicata em cinco diferentes pressões absolutas: 1 bar, 1,5 bar, 2 bar, 2,5 bar e 3,0 bar.

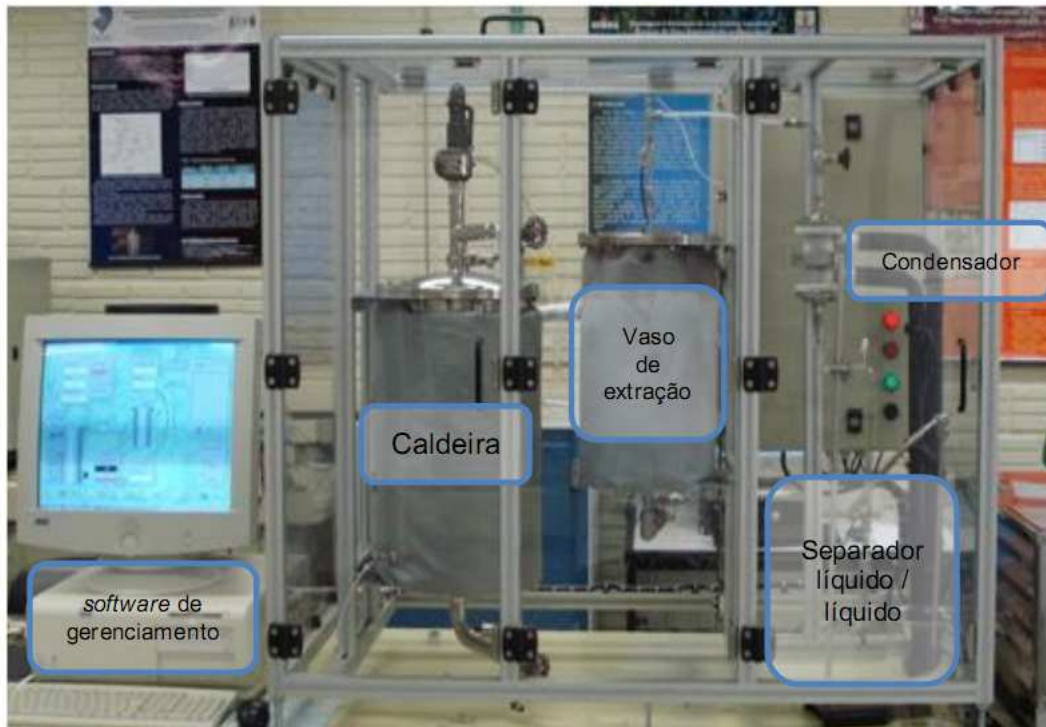


Figura 4.2 Equipamento de extração por arraste a vapor em escala piloto

As inflorescências de *A. saturoioides* foram colocadas no interior do vaso de extração, constituindo um leito através do qual o vapor d'água passa, promovendo a extração dos compostos voláteis presentes no material. A massa de material vegetal utilizada em todas as extrações foi de 600 g.

O processo extrativo é dividido em duas etapas: a primeira etapa tem por objetivo gerar vapor saturado na pressão previamente definida e aquecer o sistema, enquanto a segunda etapa consiste da extração propriamente dita. As medições de óleo extraído foram realizadas em intervalos de 5 min. A etapa de extração é encerrada quando a variação de volume de óleo essencial no separador não é observada mediante três medições consecutivas. Os dados em volumes foram transformados em massa por meio da determinação experimental de massa específica.

4.4. Modelagem matemática para arraste a vapor

Os modelos baseados na integração do balanço de massa diferencial ao longo de um leito de extração são muito utilizados para descrever o comportamento da extração em leitos fixos através dos quais um determinado solvente trafega. Os modelos de balanço de massa propostos na literatura estudada foram desenvolvidos considerando a dispersão axial desprezível, a densidade e a vazão do solvente constantes ao longo do leito e, ainda, considerando que o óleo essencial pode ser modelado como um composto único.

Reverchon (1996) propôs um modelo para o caso da extração supercrítica de óleos essenciais de folhas. O modelo foi baseado em duas equações diferenciais de balanço de massa ao longo do leito de extração, e em uma relação de equilíbrio linear, considerando a geometria e a proporção entre o volume e a superfície da partícula como parâmetros importantes na modelagem. A difusividade do soluto no interior sólido foi o único parâmetro ajustável neste modelo.

De acordo com Reverchon (1997), diferentes modelos têm sido propostos para descrever as principais características da extração por fluido supercrítico, sendo que se pode extrapolar os modelos para representar a extração por arraste a vapor. No entanto a validade deles varia de acordo com a estrutura do material vegetal utilizado. Além disso, a composição dos extratos obtidos no processo de extração de óleos essenciais varia com a pressão e a temperatura de extração, sendo necessária uma otimização preliminar das condições de extração. Nesse caso, tenta-se manter as condições de operação constantes durante as extrações.

Reverchon (1996) afirma ainda que "a fração de óleo livre disponível na superfície das partículas não é significativa no caso de extração de óleos de folhas". Baseado nessa consideração, a transferência de massa do óleo facilmente disponível na superfície do sólido foi considerada desprezível. Além disto, como a resistência à transferência de massa oferecida pela fase sólida é muito maior do que

a da fase fluida considerou-se que o fenômeno é controlado apenas pela transferência na fase sólida.

Usando o modelo proposto por Reverchon (1996) para a extração supercrítica com os balanços materiais realizados para um leito fixo, adotou-se a mesma estratégia de Sartor (2009) para modelar a extração por arraste a vapor. Este modelo matemático dinâmico descreve o processo industrial por arraste a vapor, obedecendo às seguintes considerações:

- O óleo extraído é constituído de vários compostos, mas considerou-se como sendo representado por um pseudo-componente;
- O vapor d'água é uniformemente distribuído nas seções radiais do extrator e sua velocidade é considerada constante;
- O equilíbrio de fases é dado por uma relação linear da concentração do soluto;
- As concentrações de óleo no vapor e no sólido dependem do tempo de extração e da coordenada axial;
- A dispersão axial foi negligenciada;
- A temperatura e pressão são consideradas constantes durante a extração.

Reverchon (1996) considera no seu modelo que a porosidade do leito não é afetada pela compactação do leito que ocorre durante o processo de extração. No entanto, neste trabalho foi considerada uma variação linear da altura do leito devido à sua compactação.

A Figura 4.3 apresenta o sentido convencional para a direção z utilizado no presente trabalho. Todas as equações apresentadas seguem esta mesma orientação.

A distribuição do pseudo-componente nas fases fluida e sólida é obtida através do balanço de massa na coluna. Negligenciando a dispersão radial ao longo do vaso de extração, tem-se apenas duas variáveis independentes, o tempo (t) e a

altura do leito fixo (z). Assume-se que no início do processo a concentração de óleo nas plantas aromáticas é homogênea e igualmente dispersa em todo o leito. Baseado nas suposições listadas acima, o balanço de massa nas fases sólido e fluido é apresentado a seguir (Equações 4.4 e 4.5).

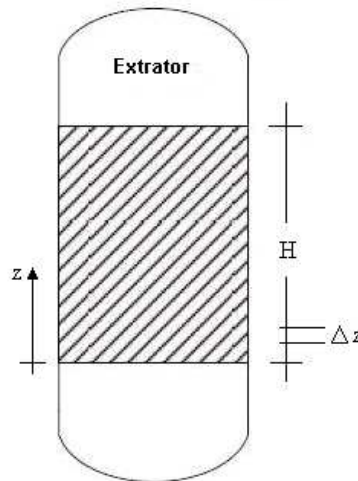


Figura 4.3 Sentido do eixo z

Fonte: Sartor, 2009.

Balanço de massa na fase vapor:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -v \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q(z,t)}{\partial t} \quad (4.4)$$

Balanço de massa na fase sólida:

$$\frac{\partial q(z,t)}{\partial t} = -k_{TM} [q(z,t) - q(z,t)^*] \quad (4.5)$$

onde $C(z,t)$ é a concentração de óleo na fase vapor; $q(z,t)$ é a concentração de óleo na planta aromática; v é a velocidade intersticial do vapor; ε é a porosidade do leito; k_{TM} é o coeficiente interno de transferência de massa; ρ_s é a massa específica

da planta aromática. A relação de equilíbrio entre as fases, $q(z,t)^*$, é descrita pela seguinte relação linear:

$$q(z,t)^* = KC(z,t) \quad (4.6)$$

onde K é a constante de equilíbrio entre as fases.

A resolução do modelo segue ainda as seguintes condições iniciais e de contorno:

Condições iniciais:

para $t = 0 \rightarrow C(z,t) = 0$; $q(z,t) = q_0$ em todo z

Condição de contorno:

para $z = 0 \rightarrow C(z,t) = 0$ em todo t

No modelo proposto, foi considerado uma variação linear na altura do leito ($H(t)$) devido a sua compactação. Sendo assim, considerou-se no cálculo da porosidade $\varepsilon(t)$ a altura do leito ao final da extração.

$$\varepsilon(t) = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{V_s}{V_t} = 1 - \frac{\frac{m_s}{\rho_s}}{A_{st}H(t)} \quad (4.7)$$

onde V_v é o volume de vazios no leito, V_s é o volume de sólidos no leito, V_t é o volume total do vaso de extração, m_s é a massa de sólidos no leito, ρ_s é a massa específica da planta e A_{st} é a área da seção transversal do leito.

Muitos autores modelaram a extração de óleos essenciais utilizando fluido supercrítico, onde os modelos da fase fluida são parecidos entre si, sendo que a diferença reside no termo da transferência de massa na fase sólida (SOVOVA, 1994; REVERCHON, 1996; ZIZOVIC *et al.*, 2005). Em função do comportamento

das curvas de extração para ambos os processos ser semelhante, pode-se utilizar o conhecimento associado à extração supercrítica para representar a destilação por arraste a vapor, desde que as propriedades do solvente supercrítico não sejam fatores relevantes na resposta do modelo matemático (SARTOR, 2009).

A simulação do processo de extração da *Achyrocline satureioides* foi realizada no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) que é orientado a equações e adequado para simulações dinâmicas. O coeficiente interno de transferência de massa, k_{TM} , e a constante de equilíbrio, K , foram estimados por mínimos quadrados. Segundo Sartor (2009), este simulador é capaz de resolver o sistema de equações por diferentes integradores numéricos selecionando o método de integração de passos múltiplos implementado no software.

4.5. Extração dos compostos voláteis por SPME

Os compostos voláteis do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* foram extraídos pela técnica de microextração em fase sólida (SPME) pelo modo *headspace*. Foram realizadas análises com os voláteis dos óleos essenciais extraídos nas cinco pressões (1 bar, 1,5 bar, 2 bar, 2,5 bar e 3,0 bar) já desidratados pela adição de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e diluídos em ciclo-hexano (Merk P.A.) na proporção 1:10 em volume. A fibra utilizada foi a DVB / CAR / PDMS (*divinylbenzene / carboxen / polydimethylsiloxane*) baseada na literatura (MANYILOH *et al.*, 2011; XAVIER, 2016). Não foi realizado agitação, pois, segundo Xavier (2016), esta ação não apresentou interferência positiva na extração. Nos experimentos foi utilizado um tempo de equilíbrio de 30 minutos. A temperatura utilizada tanto no período de equilíbrio quanto no período de extração foi de 70°C. Após o sistema entrar em equilíbrio no *headspace*, o amostrador de SPME foi inserido no frasco e a fibra foi exposta para adsorver os compostos presentes na fase de vapor. O tempo de exposição foi de 30 minutos. Terminado o período de adsorção dos compostos voláteis na fibra, ela foi recolhida e inserida no injetor do cromatógrafo, onde foi exposta novamente para dessorção térmica dos compostos

voláteis na coluna cromatográfica. O tempo de dessorção foi de 2 minutos. Para a determinação dos tempos de equilíbrio, exposição e dessorção e a temperatura de adsorção foram realizados testes tendo como ponto de partida os tempos e a temperatura utilizados na literatura (SORIA *et al.*, 2003; XAVIER, 2016). O esquema do procedimento experimental utilizado é apresentado na Figura 4.4.

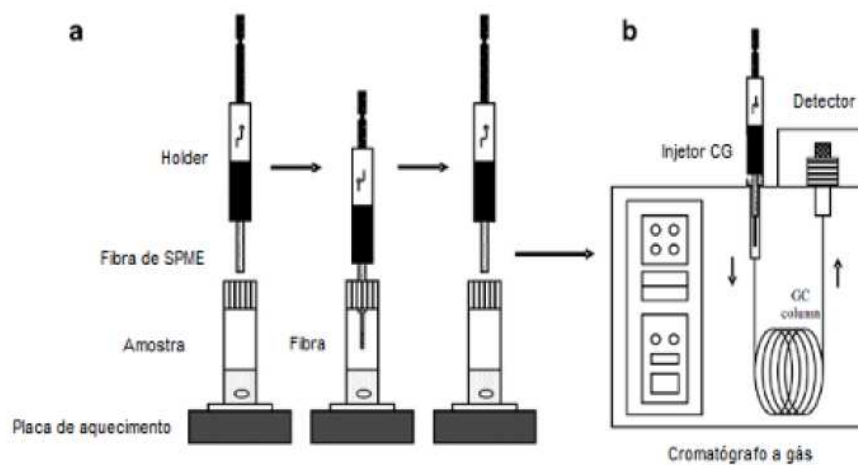


Figura 4.4 Processo de microextração em fase sólida (SPME). a) Extração e b) dessorção térmica da fibra no cromatógrafo a gás.

Fonte: Xavier, 2016.

4.6. Análises do óleo essencial e compostos voláteis

4.6.1. Análise cromatográfica

As amostras de óleo essencial extraído por arraste a vapor primeiramente passaram por um pré-tratamento de desidratação pela adição de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e diluído em ciclo-hexano (Merk P.A.) na proporção 1:10 em volume.

Para a identificação da composição das amostras do óleo essencial e dos compostos voláteis foram realizadas análises em um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM) da marca

Agilent 5975C. A coluna analítica foi uma coluna capilar de sílica HP-5MS com fase estacionária de 5% de fenil e 95% de metil siloxano (30 m X 0,25 mm, 0,25µm).

As condições do cromatógrafo utilizadas para análises do óleo essencial foram as seguintes: temperatura da coluna no forno, 60 °C durante 8 minutos, aumentando para 180 °C a 3 °C/min, de 180 °C a 250°C a 20 °C/min, então em 250 °C por 10 minutos; temperatura do injetor, 250 °C; modo de injeção *split*, razão de *split* 1:55; volume injetado, 0,2 µL; o gás de arraste foi hélio com vazão 0,8 mL/min; a temperatura da interface, 280°C; modo MS EI; tensão de EI, 70eV; intervalo de massas de aquisição, m/z 40-450 (XAVIER, 2016).

A identificação dos compostos foi realizada pela 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. Para a confirmação da identidade dos compostos também foi realizada uma comparação dos espectros de massas (ADAMS, 2007). A Equação 4.8 foi utilizada para cálculo do índice de retenção (ADAMS, 2007):

$$RI = 100n + 100 \frac{t_R - t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad (4.8)$$

onde: RI = índice de retenção; n = número de átomos de carbono de cada alceno normal da mistura; t_R = tempo de retenção ajustado do composto x; t_n e t_{n+1} = tempos de retenção ajustados de alcanos de cadeia normal, sendo que t_R é intermediário a t_n e t_{n+1} .

4.6.2. Análise olfatométrica

As análises do perfil olfatométrico das amostras de óleos essenciais e dos compostos voláteis foram realizadas utilizando-se o cromatógrafo a gás equipado com um sistema de detecção por ionização de chama (FID) da Perkin Elmer Auto System e o olfatômetro desenvolvido por Xavier (2016) (Figuras 4.5 e 4.6). No

equipamento foi utilizada a mesma coluna empregada para as análises por CG/EM, permitindo assim relacionar o resultado da análise sensorial com a composição química do óleo essencial e dos compostos voláteis.

Para as análises do óleo essencial foram injetados 1 µL de óleo previamente desidratado por sulfato de sódio anidro e diluído em ciclo-hexano (Merk P.A.) na proporção 1:10 em volume. As amostras de óleo essencial e as fibras contendo os compostos voláteis obtidos por SPME foram inseridas no GC/FID diretamente no injetor. As condições do cromatógrafo utilizadas foram as seguintes: temperatura da coluna no forno, 60°C durante 4 minutos, aumentando a 5 °C/min até 180 °C, a 20 °C/min até 250 °C, e a 250 °C por 5 min; temperatura do injetor, 250 °C; modo de injeção, *split*; razão de *split* 1:55; o gás de arraste foi o nitrogênio com vazão de 1,0 mL/min; o detector olfatométrico foi mantido em 250°C durante toda a análise (XAVIER, 2016).

Para a realização da análise olfatométrica (GC/O) foram selecionados quatro avaliadores para os óleos essenciais de *Achyrocline satureioides*. Cada um dos avaliadores relatou as seguintes informações sobre os aromas durante a análise (VAN BAREN, 2008; XAVIER, 2016):

- a) tempo, em relação ao início da análise, em que sentiu um determinado aroma;
- b) descrição do aroma de acordo com a roda de descrição dos aromas descrita por McGinley *et al.* (2000) (Figura 4.7);
- c) intensidade do aroma, em uma escala de números inteiros, de 1 a 5, sendo 1 a menor intensidade e 5 a maior intensidade.



Figura 4.5 Olfatômetro acoplado ao cromatógrafo a gás.

Fonte: Xavier, 2016.



Figura 4.6 Equipamento híbrido (GC/O) para análises olfatométricas.

Fonte: Xavier, 2016.

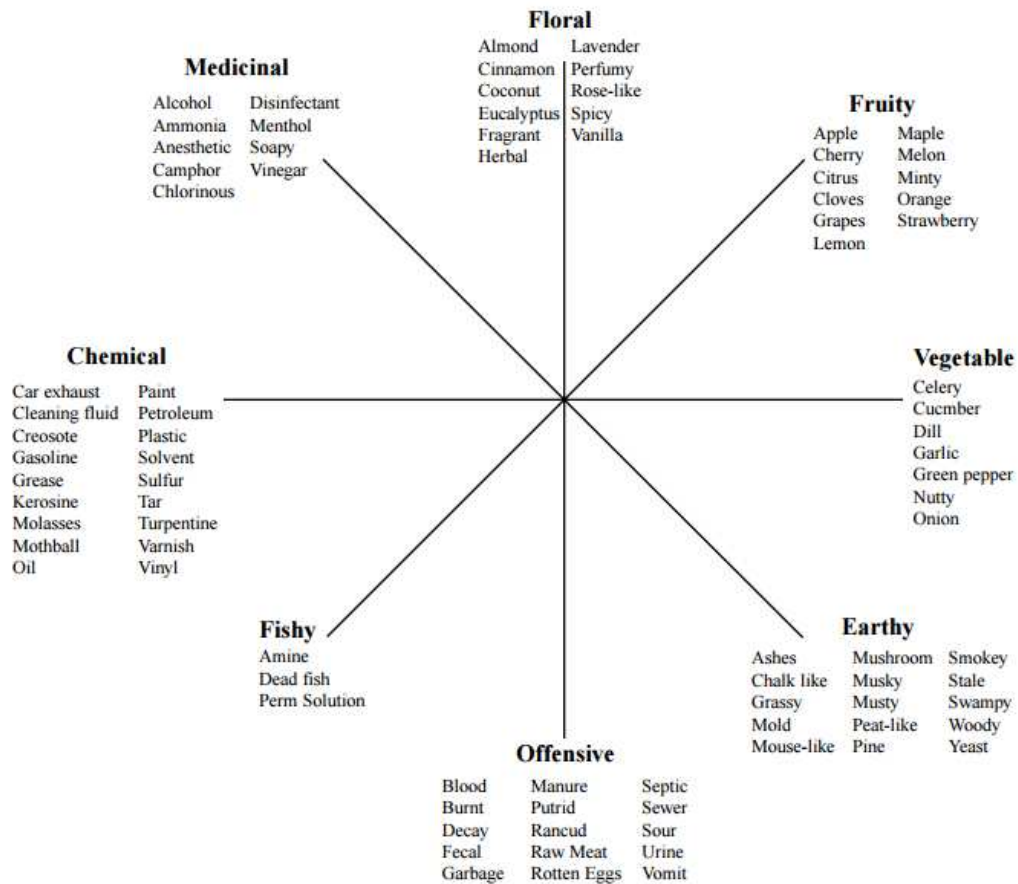


Figura 4.7 Roda de descrição dos aromas

Fonte: McGinley *et al.*, 2000.

A partir dos dados fornecidos pelos avaliadores é possível calcular a Frequência Modificada (*FM*) (Equação 4.9). 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.

$$FM(\%) = \sqrt{F(\%)I(\%)} \quad (4.9)$$

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 100% correspondendo a média 5. Se um aroma possui 100% de *FM* significa que o mesmo foi detectado por todos os avaliadores e com a máxima intensidade.

4.7. Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) foi a técnica estatística multivariada selecionada para as combinações lineares não correlacionadas das variáveis em um espaço de várias dimensões. Por meio do uso da PCA tornou-se possível reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados das amostras. O objetivo do uso PCA é comparar as composições dos óleos essenciais de *Achyrocline satureioides* extraídos em diferentes pressões por destilação em arraste a vapor.

O *software* utilizado para realizar a análise estatística foi o MINITAB 16. Os dados foram inseridos no programa em forma de matriz, sendo as linhas compostas pelas 05 pressões de operação do sistema de extração e as colunas pelos compostos identificados em cada análise. Os valores foram dados em percentual de área, com estes dados o *software* calcula a matriz de covariância e, a partir dessa, calcula as novas variáveis, chamadas de componentes principais.

Segundo a definição do cálculo do PCA, o total das novas variáveis será, impreterivelmente, o número de casos (linhas) utilizados menos um. No trabalho em questão foram analisados 05 casos, referentes às cinco pressões de extração por arraste a vapor do óleo essencial, então o número de componentes principais foi 04. Estas 04 novas variáveis representam a variância total das variáveis originais e cada um tem um percentual representativo. O primeiro é o que possui percentual mais alto, ou seja, é o mais representativo da variação dos dados, e a partir dele o percentual diminui até chegar ao último componente, totalizando 100% da variância.

4.8. Destilação fracionada em batelada do óleo essencial

Para realizar a retificação dos compostos majoritários presentes no óleo de *Achyrocline satureioides* foi utilizada a metodologia de destilação fracionada em batelada abordada por Almeida (2016) na qual envolve uma série de etapas que podem ser resumidas graficamente na Figura 4.8.



Figura 4.8 Etapas para simulação do processo de destilação fracionada de óleos essenciais.

Fonte: Almeida, 2016.

Para simulação do processo de destilação foi necessário o cálculo de pressão de vapor dos compostos de interesse. O método utilizado foi o CSGC-PRV proposto por Li *et al* (1994) baseado nas propriedades críticas, obtidas através da contribuição de cada grupo funcional. O coeficiente de atividade foi considerado unitário, pois, segundo Almeida (2016), como a maioria dos componentes de óleos essenciais são terpenóides, com diferentes tamanhos de cadeia, conferindo diferenças significativas em suas pressões de vapor, mas ainda preservando uma alta afinidade química e, conseqüentemente, valores dos coeficientes de atividade bem próximos da unidade.

O *software* Avogadro (HANWELL *et al.*, 2012) foi utilizado para a criação das moléculas presentes nos compostos do OEs. Esse *software* envia um arquivo com as coordenadas espaciais dos átomos para um pacote semiempírico de química quântica MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*) (STEWART, 1990) que interpreta os dados recebidos criando uma malha correspondente à distribuição de cargas na superfície molecular. Esta distribuição é descrita estatisticamente como um histograma de área em função de densidade de carga, conhecido como perfis- σ .

O modelo dinâmico foi implementado no simulador genérico de processos EMSO (SOARES; SECCHI, 2003) em conjunto com o pacote termodinâmico do simulador de processos industriais iiSE da empresa VR Tech.

As variáveis utilizadas na simulação do processo de destilação foram as mesmas usadas por Almeida (2016), 18 estágios de equilíbrio, *holdup* total de coluna (quantidade de material que se acumula na coluna) de 5%, razão de refluxo constante igual a 8, carga inicial de óleo essencial no refeedor é de 10 mols, com uma potência de aquecimento de 200 W. A pressão do sistema é ajustada como 75 mmHg ou 10 kPa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Extração por arraste a vapor

Os valores experimentais médios das extrações realizadas nas cinco pressões escolhidas são apresentados na Tabela 5.1, sendo que para cada pressão foram realizados experimentos em triplicata. Primeiramente obtiveram-se os volumes do óleo essencial (mL) correspondentes ao tempo de extração (min). Em seguida, foram transformados em massa (g), através da massa específica experimental média do óleo essencial ($\rho_{\text{óleo}} = 0,78 \text{ g/cm}^3$) e finalmente determinados os seus valores médios com seus respectivos desvios padrões. A massa específica da *Achyrocline satureioides* obtida pelo método de pictometria a gás foi de $1,29 \text{ g/cm}^3$.

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

tempo (min)	Massa de óleo (g)				
	1,0 bar ^a	1,5 bar	2,0 bar	2,5 bar	3,0 bar
0	0,000 ± 0,00	0,000 ± 0,00	0,000 ± 0,00	0,000 ± 0,00	0,000 ± 0,00
5	0,078 ± 0,08	0,078 ± 0,00	0,052 ± 0,05	0,052 ± 0,05	0,078 ± 0,00
10	0,182 ± 0,09	0,156 ± 0,00	0,130 ± 0,05	0,130 ± 0,05	0,104 ± 0,05
15	0,260 ± 0,09	0,182 ± 0,05	0,182 ± 0,05	0,208 ± 0,05	0,156 ± 0,00
20	0,286 ± 0,05	0,234 ± 0,00	0,234 ± 0,08	0,234 ± 0,08	0,156 ± 0,00
25	0,312 ± 0,08	0,234 ± 0,00	0,312 ± 0,08	0,286 ± 0,09	0,182 ± 0,05
30	0,364 ± 0,12	0,286 ± 0,05	0,338 ± 0,05	0,312 ± 0,08	0,208 ± 0,05
35	0,390 ± 0,08	0,312 ± 0,00	0,338 ± 0,05	0,364 ± 0,09	0,234 ± 0,00
40	0,416 ± 0,09	0,312 ± 0,00	0,364 ± 0,05	0,364 ± 0,09	0,260 ± 0,05
45	0,468 ± 0,08	0,338 ± 0,05	0,390 ± 0,08	0,390 ± 0,08	0,286 ± 0,05
50	0,468 ± 0,08	0,364 ± 0,05	0,416 ± 0,05	0,442 ± 0,09	0,338 ± 0,05
55	0,494 ± 0,05	0,364 ± 0,05	0,416 ± 0,05	0,442 ± 0,09	0,338 ± 0,05
60	0,494 ± 0,05	0,364 ± 0,05	0,416 ± 0,05	0,442 ± 0,09	0,338 ± 0,05

^a As pressões da tabela são pressões absolutas.

5.2. Modelagem da extração

Utilizando os dados de massa obtidos foram realizadas as modelagens matemáticas inicialmente para a pressão de 1,0 bar com e sem a variação da porosidade do leito. O erro absoluto máximo existente entre os valores de rendimento dessa modelagem com e sem variação da porosidade foi de apenas 0,000208 %. Devido a isso, considerou-se que a variação da porosidade do leito durante a extração não afeta significativamente a modelagem da extração de óleo essencial de *Achyrocline satureioides* e, por tanto, pode ser desconsiderada; fato que minimiza a exigência computacional. Para as pressões de 1,5 bar, 2,0 bar, 2,5 bar e 3,0 bar foram realizadas apenas as modelagens sem a variação da porosidade. A Figura 5.1 apresenta os rendimentos do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* obtidos experimentalmente na extração por arraste a vapor e as curvas relativas aos modelos sem variação da porosidade.

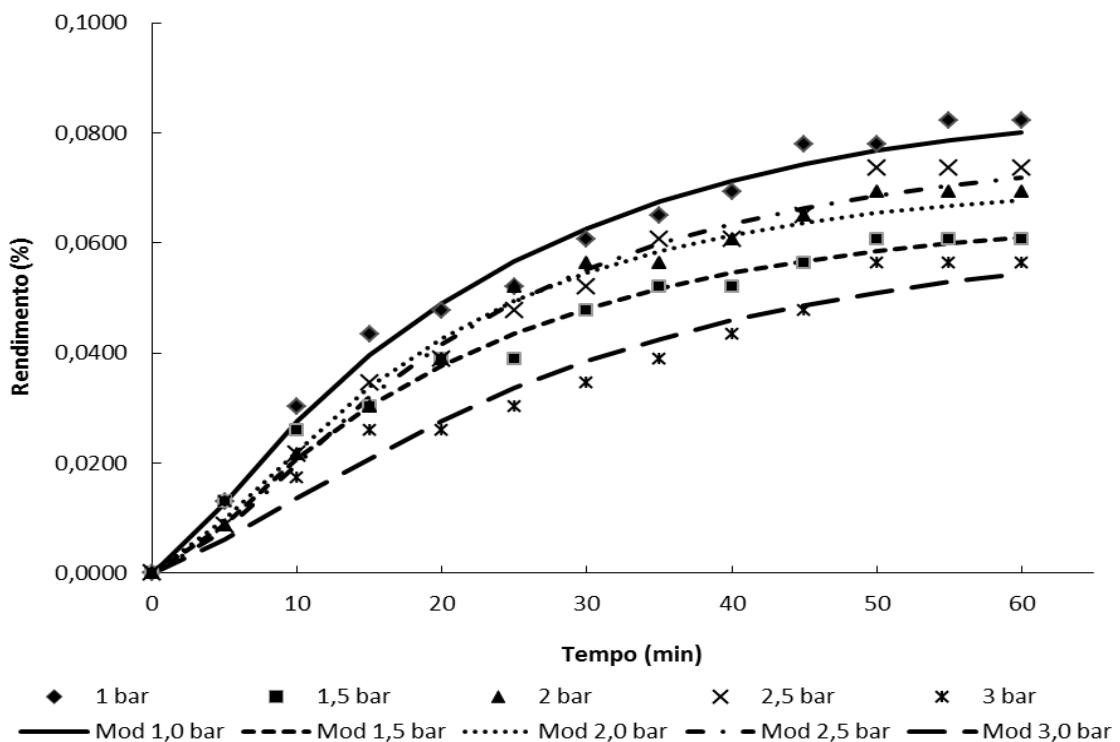


Figura 5.1 Curvas experimentais e de modelagem do rendimento *versus* tempo da extração por arraste a vapor do óleo essencial de *Achyrocline satureioides*.

Os valores dos parâmetros estimados, juntamente com a correlação dos parâmetros e o coeficiente de determinação (R^2) para cada pressão do sistema de extração são apresentados na Tabela 5.2.

Os parâmetros K e k_{TM} foram estimados através do *software* EMSO pela minimização da soma dos quadrados dos erros entre os dados experimentais e os dados do modelo matemático. Os parâmetros K e k_{TM} estão associados com o equilíbrio de fase e com o coeficiente de transferência de massa interna, respectivamente, conforme as Equações 4.5 e 4.6.

A correlação entre os parâmetros estimados é obtida a partir da matriz de covariância e, como representa a dependência interna dos parâmetros estimados, é um bom critério de parada de simulação. Os valores de correlação variam de -1 a 1 e os resultados devem estar tão distantes quanto possível desses limites de intervalo, indicando parâmetros menos dependentes (Schwaab e Pinto, 2007). A correlação de parâmetros está diretamente relacionada à significância estatística do valor estimado e seu intervalo de confiança. O coeficiente de determinação representa a adesão do modelo aos dados experimentais. Para ambos os parâmetros estatísticos, as simulações são adequadas e representativas dos procedimentos experimentais.

Tabela 5.2 Valores dos parâmetros do modelo matemático utilizado para simular a extração por arraste a vapor.

Pressão (bar)	Rendimento (%)	K (m^3/kg) $\cdot 10^4$	k_{TM} (s^{-1}) $\cdot 10^4$	Correlação	R^2
1,0	0,080	$0,972 \pm 0,174$	$7,613 \pm 0,667$	0,811	0,988
1,5	0,061	$2,065 \pm 0,366$	$8,152 \pm 0,752$	0,690	0,984
2,0	0,068	$5,427 \pm 0,906$	$9,148 \pm 0,910$	0,558	0,990
2,5	0,072	$8,810 \pm 1,170$	$8,166 \pm 1,003$	0,590	0,988
3,0	0,054	$8,289 \pm 5,840$	$6,455 \pm 1,512$	-0,943	0,943

5.3. Análises do óleo essencial de *Achyrocline satureioides*

5.3.1. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (CG/EM)

A análise cromatográfica dos compostos voláteis presentes no óleo essencial de *Achyrocline satureioides*, extraídos pela destilação por arraste a vapor em escala piloto em cinco pressões (1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 bar), foi realizada por CG/EM. Como as extrações foram realizadas em triplicata para cada pressão, a Tabela 5.3 apresenta o valor médio da análise cromatográfica e os respectivos desvios padrões.

Tabela 5.3 Análise cromatográfica CG/EM do óleo essencial de marcela extraído em cinco pressões diferentes

Composto ^a	IR ^b	%Área ^c					
		1,0 bar ^d	1,5bar	2,0 bar	2,5 bar	3,0 bar	
α -Pinoeno	933	23,59 \pm 0,24	9,63 \pm 0,90	11,73 \pm 0,67	10,07 \pm 1,90	7,04 \pm 0,90	
Camfeno	946	0,07 \pm 0,03	0,17 \pm 0,15	0,31 \pm 0,03	0,24 \pm 0,11	0,13 \pm 0,13	
β -Pinoeno	974	0,36 \pm 0,50	0,38 \pm 0,33	0,49 \pm 0,03	0,45 \pm 0,21	0,24 \pm 0,21	
Mirceno	991	-	0,12 \pm 0,11	0,14 \pm 0,03	0,13 \pm 0,07	0,09 \pm 0,09	
α -Terpineno	1016	-	0,03 \pm 0,03	-	0,02 \pm 0,03	0,03 \pm 0,03	
o-Cimeno	1024	-	0,17 \pm 0,15	0,21 \pm 0,07	0,15 \pm 0,05	0,12 \pm 0,11	
Limoneno	1029	1,17 \pm 0,85	0,98 \pm 0,89	1,63 \pm 0,41	0,98 \pm 0,22	1,13 \pm 0,40	
1,8-Cineol	1031	-	0,10 \pm 0,13	0,21 \pm 0,09	0,17 \pm 0,21	0,34 \pm 0,38	
(Z) β -Ocimeno	1041	0,38 \pm 0,65	1,57 \pm 1,36	1,60 \pm 0,37	1,62 \pm 0,84	1,79 \pm 0,78	
(E) β -Ocimeno	1050	-	0,14 \pm 0,12	0,14 \pm 0,04	0,13 \pm 0,07	0,68 \pm 0,86	
γ -TerPinoeno	1059	-	0,12 \pm 0,11	0,16 \pm 0,04	0,14 \pm 0,05	0,10 \pm 0,09	
Terpinoleno	1088	-	0,16 \pm 0,14	0,23 \pm 0,06	0,18 \pm 0,03	0,16 \pm 0,15	
n-Nonanal	1105	-	0,04 \pm 0,04	0,09 \pm 0,08	-	0,01 \pm 0,02	
endo-Fenchol	1113	-	0,08 \pm 0,07	0,11 \pm 0,03	0,08 \pm 0,01	0,07 \pm 0,06	
Campholenal	1126	-	0,07 \pm 0,07	0,04 \pm 0,04	0,03 \pm 0,03	0,03 \pm 0,03	
allo-Ocimeno	1130	-	0,04 \pm 0,03	0,06 \pm 0,05	0,03 \pm 0,03	0,03 \pm 0,03	
trans-Pinocarveol	1138	-	0,05 \pm 0,04	0,07 \pm 0,06	0,03 \pm 0,03	0,03 \pm 0,03	
neo allo-Ocimeno	1142	-	0,05 \pm 0,05	0,02 \pm 0,03	0,06 \pm 0,02	0,06 \pm 0,05	

Canfeno hidrato	1147	-	0,04 ± 0,04	-	-	0,01 ± 0,02
Pinocarvona	1162	-	0,09 ± 0,09	0,05 ± 0,05	-	0,01 ± 0,02
Borneol	1165	-	0,08 ± 0,09	0,21 ± 0,08	0,14 ± 0,02	0,11 ± 0,10
Terpinen-4-ol	1177	-	0,07 ± 0,07	-	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,04
α-Terpineol	1191	-	0,07 ± 0,07	0,17 ± 0,06	0,12 ± 0,02	0,09 ± 0,08
n-Decanal	1207	-	0,02 ± 0,03	-	0,01 ± 0,02	0,03 ± 0,03
Metill mirtenato	1297	-	0,02 ± 0,04	-	-	0,03 ± 0,02
Isoledeno	1373	-	0,18 ± 0,15	0,26 ± 0,04	0,28 ± 0,03	0,23 ± 0,20
α-Copaeno	1379	6,64 ± 1,32	8,81 ± 0,59	7,76 ± 0,35	6,56 ± 0,79	8,36 ± 1,08
Sativeno	1390	-	0,10 ± 0,08	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0,03	0,09 ± 0,08
Z-Cariofileno	1407	0,06 ± 0,11	0,15 ± 0,14	0,25 ± 0,04	0,20 ± 0,03	0,06 ± 0,11
α-Gurjuneno	1410	-	0,33 ± 0,29	0,45 ± 0,03	0,34 ± 0,17	0,46 ± 0,41
E-Cariofileno	1428	29,70 ± 3,10	31,06 ± 2,30	26,60 ± 1,52	26,49 ± 2,83	28,91 ± 3,12
β-Gurjeneno	1431	-	0,21 ± 0,18	0,18 ± 0,15	0,17 ± 0,15	0,27 ± 0,19
Aromadendreno	1442	1,23 ± 0,61	1,25 ± 1,09	1,74 ± 0,33	1,60 ± 0,47	2,44 ± 0,55
α-Humuleno	1457	5,06 ± 1,31	4,79 ± 0,77	4,48 ± 0,84	7,25 ± 1,76	7,11 ± 0,36
E-β-Farneseno	1460	-	0,13 ± 0,22	-	-	-
9-epi-E-Cariofileno	1463	1,20 ± 0,15	1,50 ± 0,13	1,46 ± 0,19	1,29 ± 0,34	1,72 ± 0,19
4,5-di-epi-Aristolocheno	1470	-	0,02 ± 0,03	0,30 ± 0,21	0,11 ± 0,04	0,08 ± 0,07
trans-Cadina-1(6),4-dieno	1475	-	0,40 ± 0,40	1,33 ± 0,64	0,20 ± 0,34	-
γ-Muuroleno	1479	1,99 ± 0,37	2,13 ± 0,35	0,82 ± 1,09	2,45 ± 0,39	2,76 ± 0,60
α-Amorpheno	1482	0,08 ± 0,14	0,16 ± 0,14	0,25 ± 0,25	0,26 ± 0,03	0,19 ± 0,17
β-Selineno	1488	1,09 ± 0,98	0,75 ± 0,67	1,08 ± 0,37	2,30 ± 0,69	1,74 ± 1,54
δ-Selineno	1493	-	0,13 ± 0,13	0,17 ± 0,04	0,14 ± 0,12	0,10 ± 0,18
Vidifloreno	1497	1,57 ± 0,64	1,64 ± 0,45	1,45 ± 0,48	2,48 ± 0,42	2,92 ± 0,65
α-Muuroleno	1503	1,86 ± 0,27	2,12 ± 0,35	1,81 ± 0,17	1,77 ± 0,27	1,97 ± 0,26
α-Bulneseno	1508	-	0,04 ± 0,07	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,19 ± 0,14
γ-Cadineno	1517	2,01 ± 0,38	2,24 ± 0,30	2,01 ± 0,17	2,14 ± 0,20	2,32 ± 0,13
δ-Cadineno	1524	7,70 ± 1,46	3,51 ± 1,08	-	-	-
Calameno	1530	-	5,84 ± 5,16	8,12 ± 0,5	7,47 ± 1,23	5,58 ± 4,88
trans-Cadina-1,4-diene	1536	0,27 ± 0,47	0,65 ± 0,63	0,64 ± 0,22	0,55 ± 0,18	0,50 ± 0,45
α-Calacoreno	1541	0,66 ± 0,12	0,42 ± 0,36	0,60 ± 0,04	0,55 ± 0,05	3,88 ± 1,67
Selina-3,7(11)-dieno	1546	0,64 ± 1,11	0,88 ± 0,78	1,25 ± 0,21	1,36 ± 0,18	1,14 ± 1,00

Silphiperfol-5-en-3-ol A	1555	0,67 ± 1,17	0,69 ± 0,60	1,21 ± 0,19	1,08 ± 0,14	0,58 ± 0,50
β-Calacoreno	1565	-	0,02 ± 0,03	-	-	0,03 ± 0,03
Álcool de Cariofileno	1573	0,82 ± 1,43	1,37 ± 0,62	1,25 ± 0,06	1,08 ± 0,16	0,68 ± 0,59
Óxido de Cariofileno	1588	3,21 ± 2,80	3,47 ± 0,54	3,07 ± 0,09	1,83 ± 0,99	1,87 ± 1,63
Viridiflorol	1594	0,19 ± 0,34	0,12 ± 0,10	0,16 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Cubeban-11-ol	1596	-	0,15 ± 0,13	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,08	0,23 ± 0,23
Humuleno epoxido II	1611	0,44 ± 0,08	0,22 ± 0,19	0,33 ± 0,05	0,49 ± 0,09	0,32 ± 0,29
1,10-di-epi-Cubenol	1620	0,51 ± 0,89	0,61 ± 0,53	0,99 ± 0,13	1,07 ± 0,12	0,66 ± 0,57
1-epi-Cubenol	1632	0,84 ± 1,46	1,46 ± 0,31	1,35 ± 0,10	1,26 ± 0,23	0,81 ± 0,70
epi-α-Cadinol	1645	0,82 ± 1,41	0,81 ± 0,71	1,27 ± 0,22	1,27 ± 0,24	0,88 ± 0,76
α-Muurolol	1650	0,22 ± 0,39	0,21 ± 0,18	0,30 ± 0,02	0,26 ± 0,06	0,17 ± 0,15
α-Eudesmol	1653	-	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,06	0,16 ± 0,01	0,13 ± 0,11
α-Cadinol	1658	0,34 ± 0,58	0,39 ± 0,34	0,54 ± 0,20	0,73 ± 0,14	0,48 ± 0,42
Cadaleno	1677	0,27 ± 0,47	0,25 ± 0,21	0,30 ± 0,07	0,21 ± 0,03	0,13 ± 0,11
Total identificado		95,69	93,52	91,86	90,75	92,33

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

Os compostos majoritários obtidos na análise cromatográfica do óleo essencial de marcela para as pressões de 1,0 bar, 1,5 bar, 2,0 bar, 2,5 bar e 3,0 bar respectivamente são: E-Cariofileno (29,70%; 31,06%; 26,60%. 26,49% e 28,91%), α-Pineno (23,59%; 9,63%; 11,73%; 10,07% e 7,04%), α-Copaeno (6,64%; 8,81%; 7,76%; 6,56% e 8,36%) e α-Humuleno (5,06%; 4,79%; 4,48%; 7,25% e 7,11%). A identificação dos compostos representa, nas respectivas pressões, 95,69%; 93,52%; 91,86%; 90,75% e 92,33% do total de compostos detectados. Esses constituintes majoritários encontrados para o óleo essencial de *Achyrocline satureioides* estão em concordância com os encontrados nos estudos realizados por Lorenzo *et al* (2000) e Barroso (2011).

A avaliação de diferentes pressões de extração visou identificar o rendimento do óleo essencial extraído e sua variação de composição, partindo do pressuposto

que quanto maior a pressão do sistema, maior será a temperatura de extração. O fato de utilizarmos pressões e temperaturas mais elevadas na extração poderia aumentar a solubilidade dos compostos voláteis do óleo essencial no vapor d'água e, com isso, aumentar o rendimento do processo. No caso do óleo essencial de *Achyrocline satureioides*, a pressão de extração influenciou na composição do óleo essencial, mas não de forma proporcional com o aumento da pressão.

5.3.1.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

Pela análise estatística por PCA 74,02 % da variância total dos dados foram representados pelos dois principais componentes. Na Figura 5.2 observou-se que quatro compostos se destacaram dos demais, α -Pineno, Calameno, δ -Cadileno e E-Cariofileno. Como os constituintes α -Pineno e E-Cariofileno são os majoritários a covariância destes com os demais é grande. Os compostos Calameno e δ -Cadileno apesar de não serem os majoritários possuem um percentual de área intermediário no CG/EM e em algumas pressões de extração não são identificados; fato que influencia na covariância entre os demais compostos, já que possuem um elevado desvio padrão.

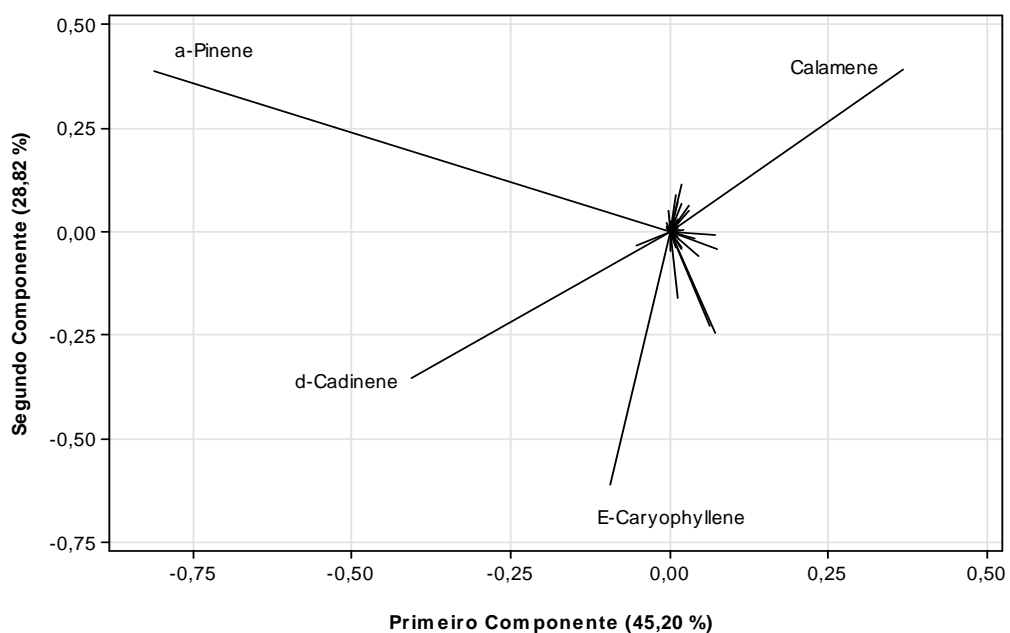


Figura 5.2 Comportamento da variação dos compostos do óleo essencial de *Achyrocline satureioides*.

Na Figura 5.3, que representa o comportamento da variação da pressão de extração do óleo de *A. saturoioides* por arraste a vapor, pode-se observar a formação de 3 grupos distintos: um primeiro representado pela pressão de 1,0 bar, um segundo, que possui as pressões de 1,5 bar e 3,0 bar, e um terceiro grupo que representa as pressões de 2,0 bar e 2,5 bar. Essa nítida divisão dos grupos é atribuída à semelhança da área percentual obtida por CG/EM dos compostos. Pode-se perceber na Tabela 5.3 que muitos compostos minoritários na pressão de 1,0 bar não são identificados, esse fato é determinante para que essa pressão se distancie das demais no gráfico apresentado abaixo.

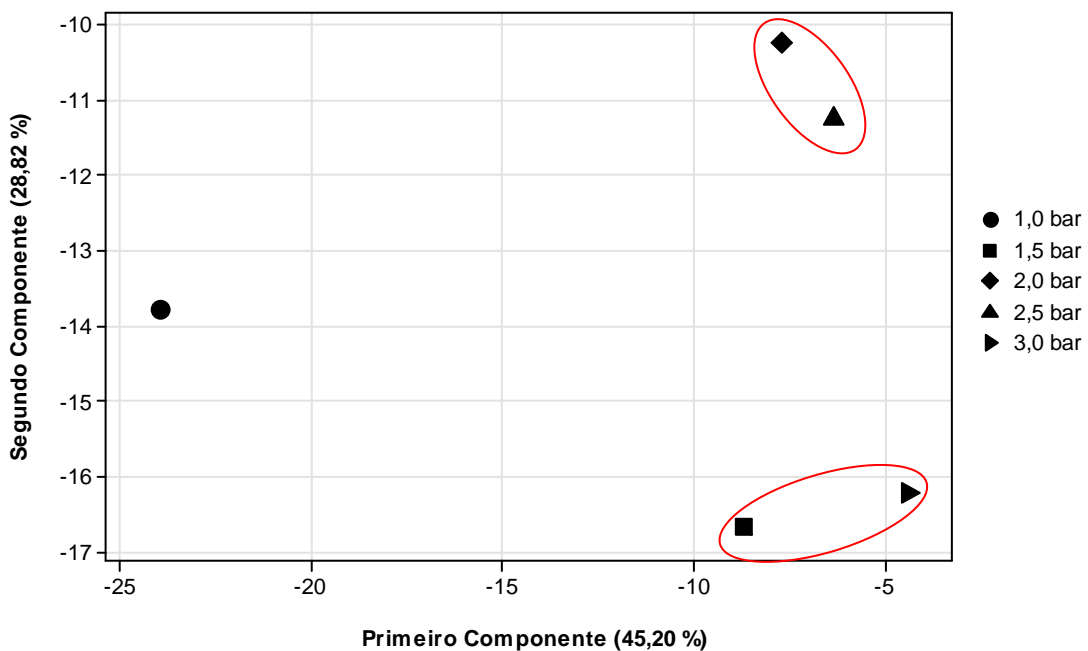


Figura 5.3 Comportamento da variação da pressão de extração do óleo essencial de *Achyrocline saturoioides* por arraste a vapor.

Essa divisão em três grupos distintos também pode ser analisada no formato de um dendograma (Figura 5.4). Este gráfico mostra pelo cálculo da Distância Euclidiana as diferenças e semelhanças entre as pressões de extração do óleo de *A. saturoioides*. Nesse tipo de análise gráfica quanto maior o bloco mais distante

está das demais variáveis. No gráfico observa-se uma similaridade entre as pressões de 1,5 bar e 3,0 bar, bem como nas pressões de 2,0 bar e 2,5 bar. Já na pressão de 1,0 bar o bloco é consideravelmente maior o que demonstra a pouca similaridade com as outras pressões de extração. Essa diferença existente em maior proporção entre a pressão de 1,0 bar com as demais pressões de extração se deve à solubilidade de diferentes compostos no vapor d'água na pressão 1,0 bar. Isso ocorre, pois quanto menor a pressão menor será a temperatura durante a extração e, com isso, somente os compostos mais voláteis são retirados nesta condição e, conseqüentemente, fornecendo extratos mais ricos nestes compostos.

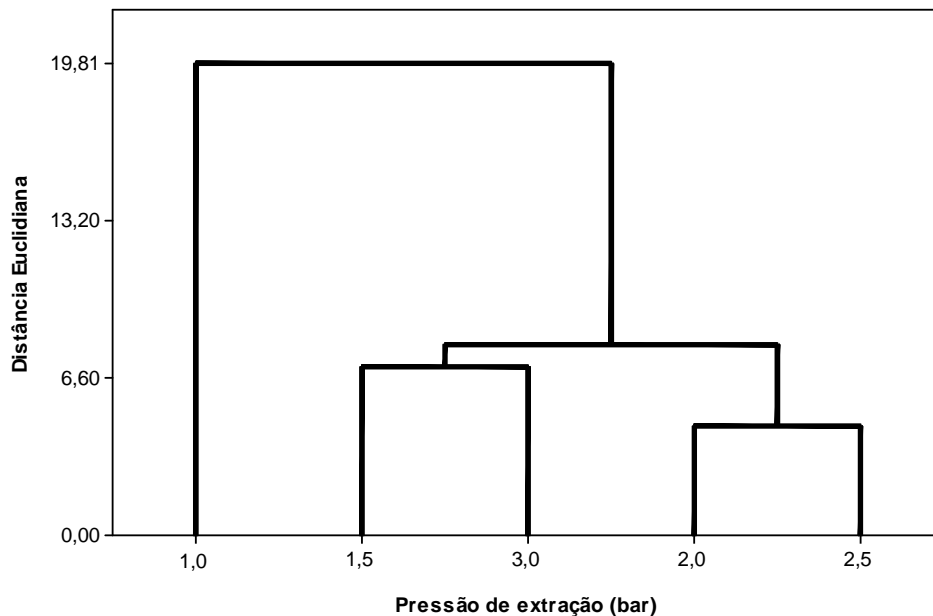


Figura 5.4 Dendrograma de similaridade entre as pressões de extração do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* por arraste a vapor.

5.3.2. Cromatografia Gasosa/Olfatometria (CG/O)

5.3.2.1. Óleo essencial

A análise por cromatografia gasosa/olfatometria (GC/O) identificou uma grande quantidade de aromas no óleo essencial *Achyrocline satureioides*. Segundo a literatura (VAN BAREN, 2008; XAVIER, 2016) Frequências Modificadas (FM)

abaixo de 40 refletem aromas com baixa intensidade e/ou avaliadores com menor sensibilidade olfativa que outros. Sendo assim, as Figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam os aromas com FM maior ou igual a 40 para as pressões de 1,0 bar, 1,5 bar, 2,0 bar, 2,5 bar e 3,0 bar, respectivamente.

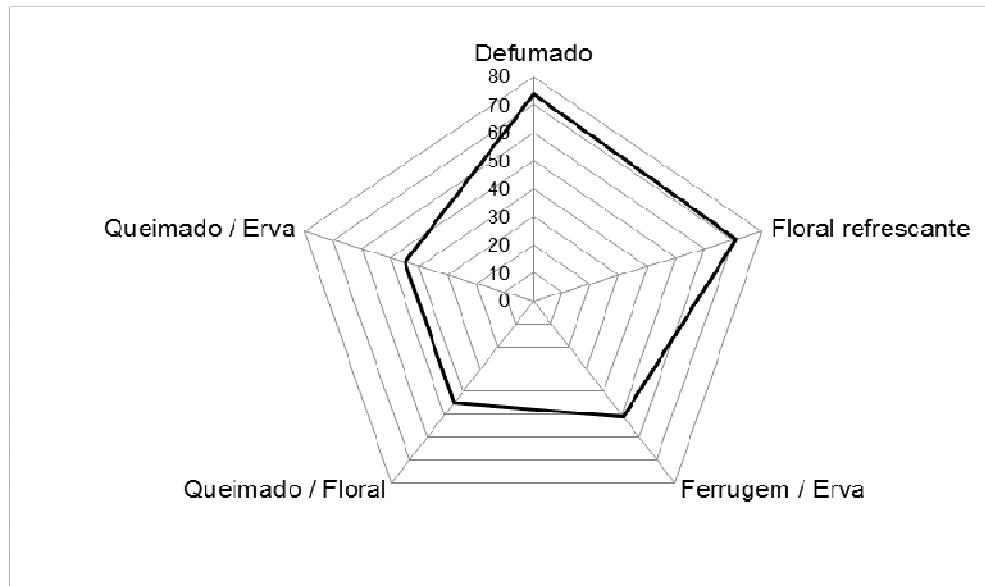


Figura 5.5 Gráfico dos aromas do óleo essencial de *A. saturoioides* na pressão de 1,0 bar.

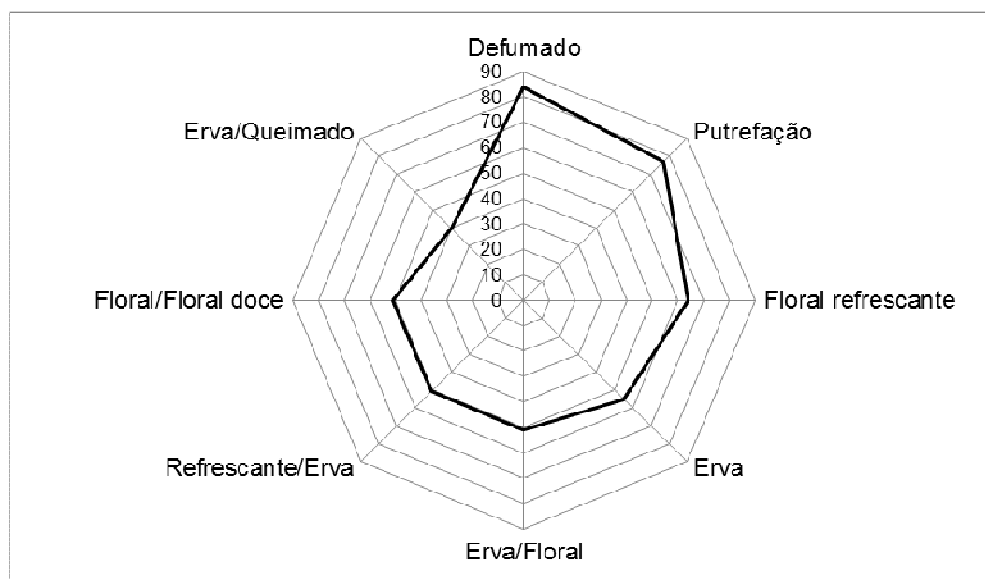


Figura 5.6 Gráfico dos aromas do óleo essencial de *A. saturoioides* na pressão de 1,5 bar.

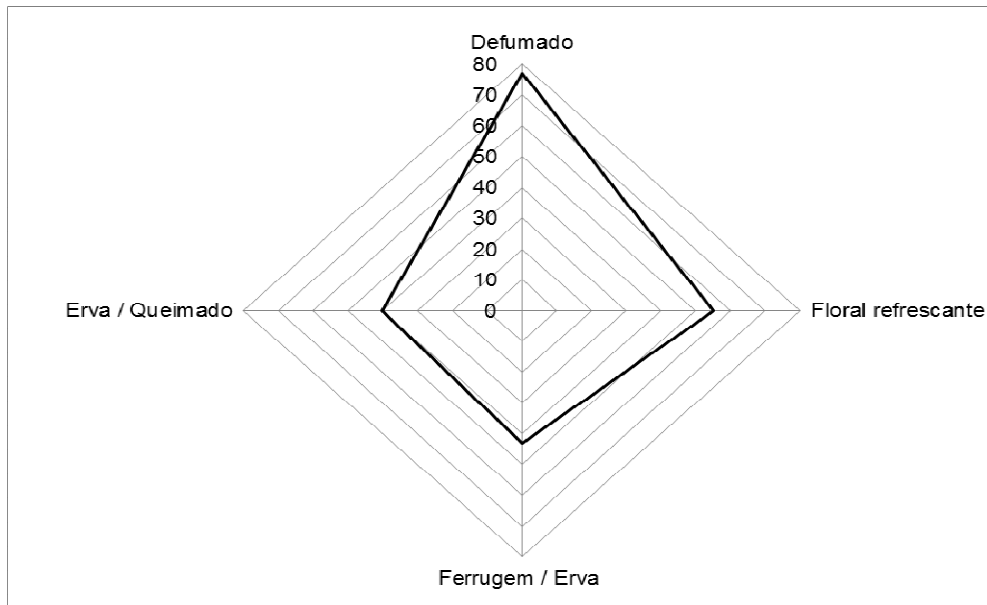


Figura 5.7 Gráfico dos aromas do óleo essencial de *A. satureioides* na pressão de 2,0 bar.

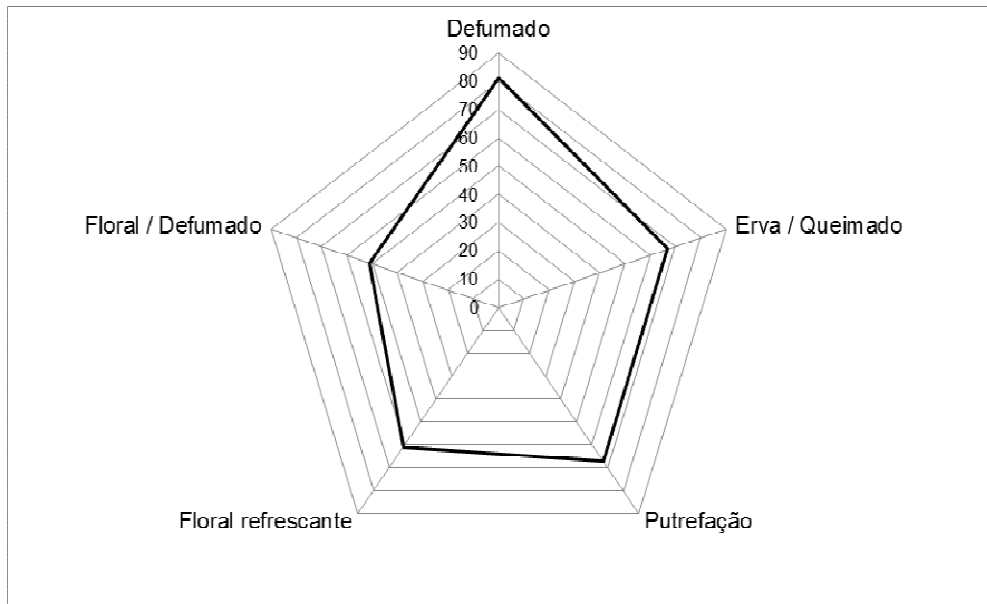


Figura 5.8 Gráfico dos aromas do óleo essencial de *A. satureioides* na pressão de 2,5 bar.

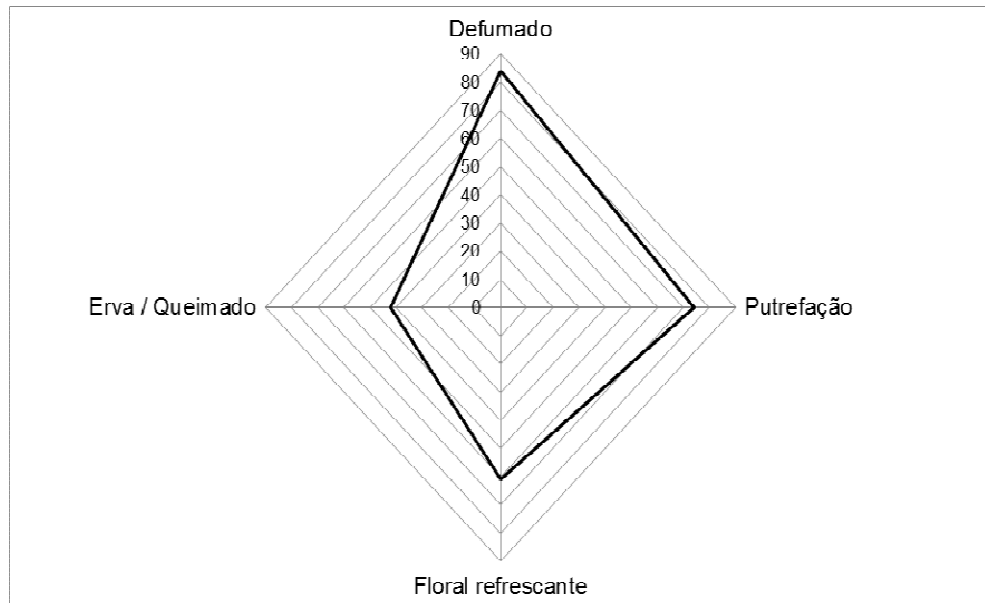


Figura 5.9 Gráfico dos aromas do óleo essencial de *A. saturoioides* na pressão de 3,0 bar.

As análises de cromatografia gasosa/olfatometria (CG/O) com óleo essencial identificaram um total de 26 aromas com FM maior ou igual a 40, sendo que 5 aromas foram na amostra de 1,0 bar, 8 na de 1,5 bar, 4 na de 2,0 bar, 5 na de 2,5 bar e 4 na de 3,0 bar, conforme mostra a Tabela 5.4. Podem-se destacar os aromas, Defumado e Floral refrescante, que foram identificados nas cinco pressões, o aroma Putrefação que foi detectado em três pressões, e o aroma Ferrugem/Erva/Floral identificado em duas pressões. Com relação à pressão de extração, observa-se que a pressão de 1,5 bar foi a condição que apresentou o maior número de aromas detectados. Xavier (2016) também observou nessa condição, de 1,5 bar, a maior detecção de aromas para o óleo essencial de pitangueira. Nesse contexto, fica nítido que a pressão de extração influenciou na quantidade de aromas identificados, mas não de forma proporcional com o aumento da pressão.

Tabela 5.4 Compostos identificados por GC/O do óleo essencial de *A. saturoioides*.

Pressão	RI	Composto	% Área	Aroma ^b	FM (%)
1,0 bar	855	- ^a	-	Defumado	74
	933	α -Pineno	23,59	Floral refrescante	71
	985	-	-	Ferrugem/Erva/Floral	51
	1260	-	-	Queimado/Floral	45
	1530	Calameno	-	Queimado/Erva	45
1,5 bar	806	-	-	Erva/Queimado	40
	855	-	-	Defumado	84
	894	-	-	Erva/Floral	51
	933	α -Pineno	9,63	Floral refrescante	64
	1191	α -Terpineol	0,07	Refrescante/Queimado/Erva	51
	1211	-	-	Putrefação	77
	1356	-	-	Floral/Floral doce	51
	1375	α -Copaeno	8,81	Erva	55
2,0 bar	855	-	-	Defumado	77
	933	α -Pineno	11,73	Floral refrescante	55
	985	-	-	Ferrugem/Erva/Floral	43
	1373	Isoledene	0,26	Erva/Queimado	40
2,5 bar	806	-	-	Erva/Queimado	67
	855	-	-	Defumado	81
	933	α -Pineno	10,07	Floral refrescante	61
	1211	-	-	Putrefação	67
	1394	-	-	Floral/Defumado	51
3,0 bar	806	-	-	Erva/Queimado	42
	855	-	-	Defumado	84
	933	α -Pineno	7,04	Floral refrescante	61
	1211	-	-	Putrefação	74

^aAroma detectado na GC/O, mas não foi identificado na CG/EM; ^bAroma detectado na GC/O.

Comparando a identificação por CG/EM e CG/O observa-se que apenas quatro compostos, α -Pineno, α -Terpineol, α -Copaeno e Isoledene, foram detectados por ambos os métodos. Esse resultado demonstra que nem todos os compostos majoritários detectados na CG/EM são obtidos na análise sensorial com FM maior ou igual a 40. Apenas o composto α -Pineno é majoritário em ambos os métodos. Esse comportamento confirma a literatura (GROSCH, 1994; VAN RUTH, 2001; XAVIER 2016) que descreve que os compostos não contribuem de forma igual para

o perfil de aroma de uma amostra, ou seja, alta concentração relativa de um composto identificado por um cromatógrafo, não necessariamente corresponde a alta intensidade de aroma. Além disso, Rowe (2005) cita que os constituintes presentes em quantidades mínimas podem ser mais relevantes que aqueles presentes em concentrações mais elevadas.

5.3.2.2. Compostos voláteis (SPME)

A análise por cromatografia gasosa/olfatometria (GC/O) dos compostos voláteis obtidos por SPME identificaram uma quantidade menor de aromas quando comparado com o número de aromas oriundos diretamente do óleo essencial. Nessa análise com compostos voláteis também foi considerado apenas aromas com valor de Frequência Modificada (FM) maior ou igual a 40, pois segundo a literatura (VAN BAREN, 2008; XAVIER, 2016) Frequências Modificadas abaixo de 40 refletem aromas com baixa intensidade e/ou avaliadores com menor sensibilidade olfativa que outros.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os aromas com FM maior ou igual a 40 para as pressões de 1,0 bar e 2,5 bar, respectivamente. Para as pressões de 1,5 bar, 2,0 bar e 3,0 bar foram detectados apenas de um a dois aromas, fato que não justifica a apresentação na forma gráfica.

As análises de cromatografia gasosa/olfatometria (CG/O) com os compostos voláteis identificaram um total de 15 aromas com FM maior ou igual a 40, sendo que 5 aromas foram na amostra de 1,0 bar, 1 na de 1,5 bar, 2 na de 2,0 bar, 6 na de 2,5 bar e 1 na de 3,0 bar, conforme mostra a Tabela 5.5.

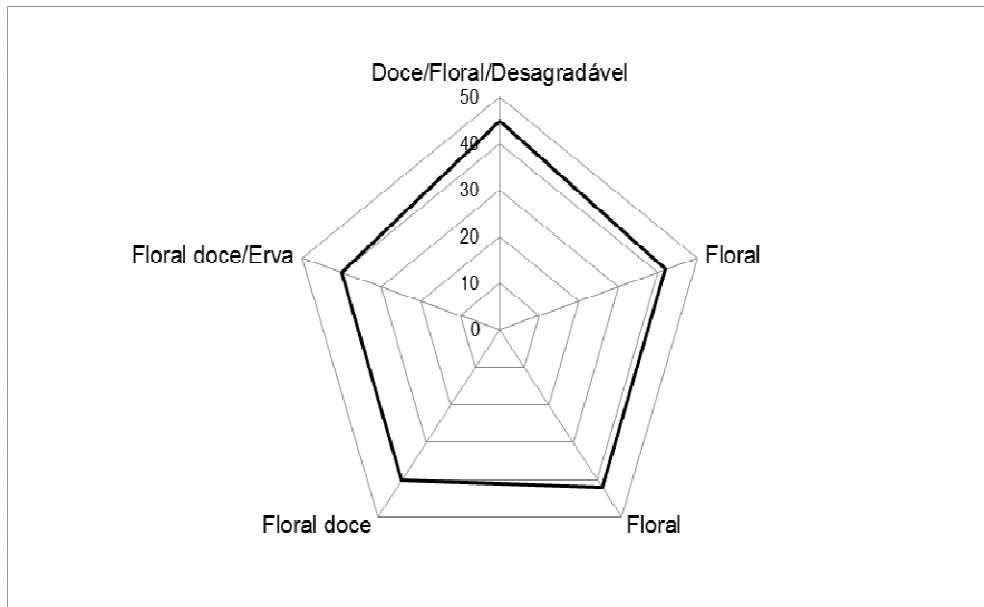


Figura 5.10 Gráfico dos aromas dos compostos voláteis do óleo essencial de *A. saturoioides* na pressão de 1,0 bar.

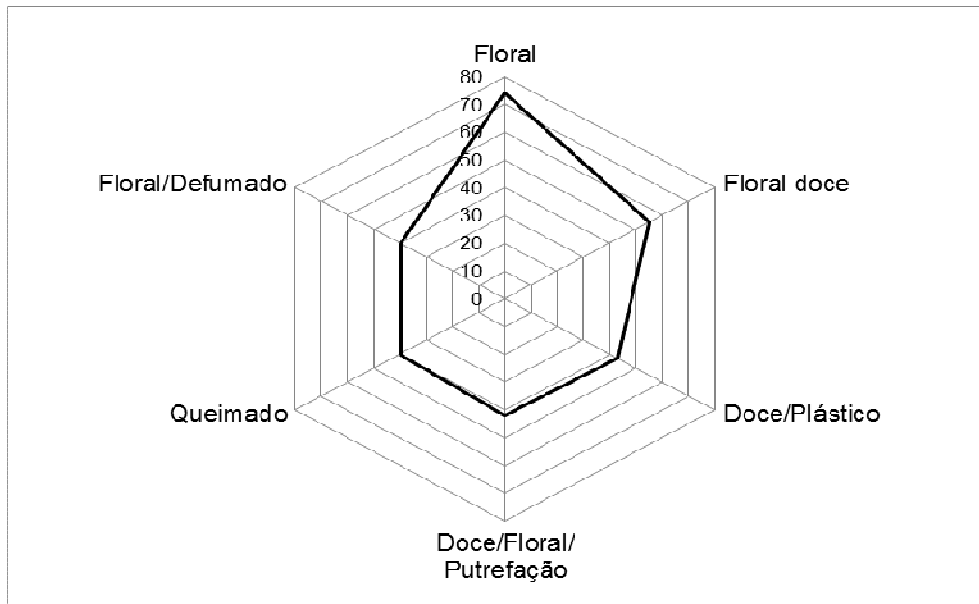


Figura 5.11 Gráfico dos aromas dos compostos voláteis do óleo essencial de *A. saturoioides* na pressão de 2,5 bar.

Tabela 5.5 Compostos voláteis do óleo essencial de *A. saturoioides* identificados por GC/O.

Pressão	RI	Composto	% Área	Aroma ^b	FM (%)
1,0 bar	918	- ^a	-	Floral	42
	933	α -Pinoeno	23,59	Floral	42
	988	Mirceno	-	Floral doce	40
	1021	o-Cimeno	-	Floral doce/Erva	40
	1404	Z-Cariofileno	0,06	Doce/Floral/Putrefação	45
1,5 bar	933	α -Pinoeno	9,63	Floral	42
2,0 bar	918	-	-	Floral	42
	988	Mirceno	0,14	Floral doce	42
2,5 bar	933	α -Pinoeno	10,07	Floral	74
	988	Mirceno	0,13	Floral doce	55
	1121	-	-	Doce/Plástico	43
	1150	Hidrato de Canfeno	-	Queimado	40
	1325	-	-	Floral/Defumado	40
	1404	Z-Cariofileno	-	Doce/Floral/ Putrefação	42
3,0 bar	956	-	-	Ferrugem/Floral Doce	47

^aAroma detectado na GC/O, mas não foi identificado na CG/EM; ^bAroma detectado na GC/O.

Comparando a identificação por CG/EM e CG/O dos compostos voláteis observa-se que apenas três compostos, α -Pinoeno, Z-Cariofileno, e Mirceno, foram detectados por ambos os métodos. Esse resultado demonstra que nem todos os compostos majoritários detectados na CG/EM são obtidos na análise sensorial com FM maior ou igual a 40. Apenas o composto α -Pinoeno é majoritário em ambos os métodos. Sendo assim, percebe-se que os compostos não contribuem de forma igual para o perfil de aroma de uma amostra, ou seja, alta concentração relativa de um composto identificado por um cromatógrafo, não necessariamente corresponde a alta intensidade de aroma. Esse comportamento também foi verificado em outros estudos (GROSCH, 1994; VAN RUTH, 2001; XAVIER 2016) com diferentes óleos essenciais Além disso, Rowe (2005) cita que os constituintes presentes em quantidades mínimas podem ser mais relevantes que aqueles presentes em concentrações mais elevadas.

Os aromas em destaque são o Floral, identificado nas cinco pressões, e o aroma de Putrefação que foi detectado em duas pressões. Com relação à pressão

de extração, observa-se que a pressão de 2,5 bar foi a condição que apresentou o maior número de aromas detectados. Resultado divergente do obtido no método utilizado diretamente o óleo essencial, em que a condição de maior número de aromas foi a 1,5 bar. Com isso, fica nítido que a pressão de extração influenciou na quantidade de aromas identificados, mas não de forma proporcional com o aumento da pressão.

Analisando as CG/O realizadas diretamente com óleo essencial e com os compostos voláteis (SPME) percebe-se que a análise com o óleo essencial apresentou um maior número de aromas detectados. Esse resultado já era esperado, já que o óleo essencial possui não só os compostos mais voláteis como também os menos voláteis.

5.3.3. Destilação fracionada em batelada

O óleo essencial de *Achyrocline satureioides* apresentou um total de 32 compostos na CG/EM na pressão de extração de 1,0 bar. Devido à grande complexidade de simulação com todos os compostos identificados, foram utilizados para simulação no modelo de destilação fracionada em batelada 14 constituintes. Os compostos selecionados, descritos na Tabela 5.6, representam 85,6% do total detectado e tiveram sua composição normalizada de forma que seu somatório seja igual à unidade. Foi utilizada a composição do óleo essencial obtida na pressão 1,0 bar do processo de extração por arraste a vapor, pois essa condição apresentou o maior rendimento entre os dados obtidos.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados para a simulação do processo de destilação fracionada em batelada com óleo de *A. satureioides*, no qual, três cortes principais (*main-cuts*, MC) e dois cortes de reciclo (*off-cuts*, OC) foram obtidos. A recuperação dos cortes MC1, MC2 e MC3 em relação à carga inicial do refeedor é de 26,5 %, 6,7 % e 50,8 %, respectivamente. As frações de reciclo apesar de não possuírem a presença de uma substância majoritária têm potencial para serem

tratadas em bateladas de reciclo posteriores. As frações principais são ricas em α -pineno (99,10 %), α -Humuleno (77,16 %) e E-Cariofileno (67,65 %).

Tabela 5.6 Composições (fração molar) do óleo bruto de *A. saturoioides* e dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento. Recuperação em relação à carga inicial do lote.

Constituintes	Inicial	MC1	OC1	MC2	MC3	OC2
E-Cariofileno	0,3480	-	-	-	0,6765	0,0769
α -Pineno	0,2657	0,9910	0,5108	0,0332	-	-
α -Humuleno	0,0570	0,0006	0,3213	0,7716	0,0048	-
β -Pineno	0,0041	0,0083	0,0989	0,0114	-	-
(Z) β -Ocimene	0,0043	-	-	0,0105	0,0072	-
δ -Cadinene	0,0868	-	-	-	0,0459	0,4595
α -Copaeno	0,0748	-	-	-	0,1495	0,0001
Cariofileno oxide	0,0362	-	-	-	-	0,0840
γ -Cadinene	0,0451	-	-	-	0,0330	0,2060
α -Muurolene	0,0209	-	-	-	0,0012	0,1456
Vidiflorene	0,0177	-	-	-	0,0280	0,0265
Aromadendrene	0,0139	-	-	-	0,0278	0,0002
β -Selinene	0,0123	-	-	-	0,0242	0,0012
Limonene	0,0132	0,0001	0,0690	0,1734	0,0019	-
Fração recuperada		26,5%	1,2%	6,7%	50,8%	14,2%

A Figura 5.12 mostra a evolução da composição do destilado ao longo do tempo do processo de destilação fracionada em batelada para o óleo de *Achyrocline saturoioides*. Os *main-cuts* e *off-cuts* são determinados pela temperatura do topo da coluna de destilação. A simulação obtém esses dados a partir de balanços de massa juntamente com a pressão de vapor dos compostos e pressão interna da coluna. Desta forma, pelo equilíbrio termodinâmico é determinada a temperatura de topo. Pela Figura 5.13 nota-se o paralelo existente entre o perfil de composição de topo com os patamares de temperatura previamente estabelecidos.

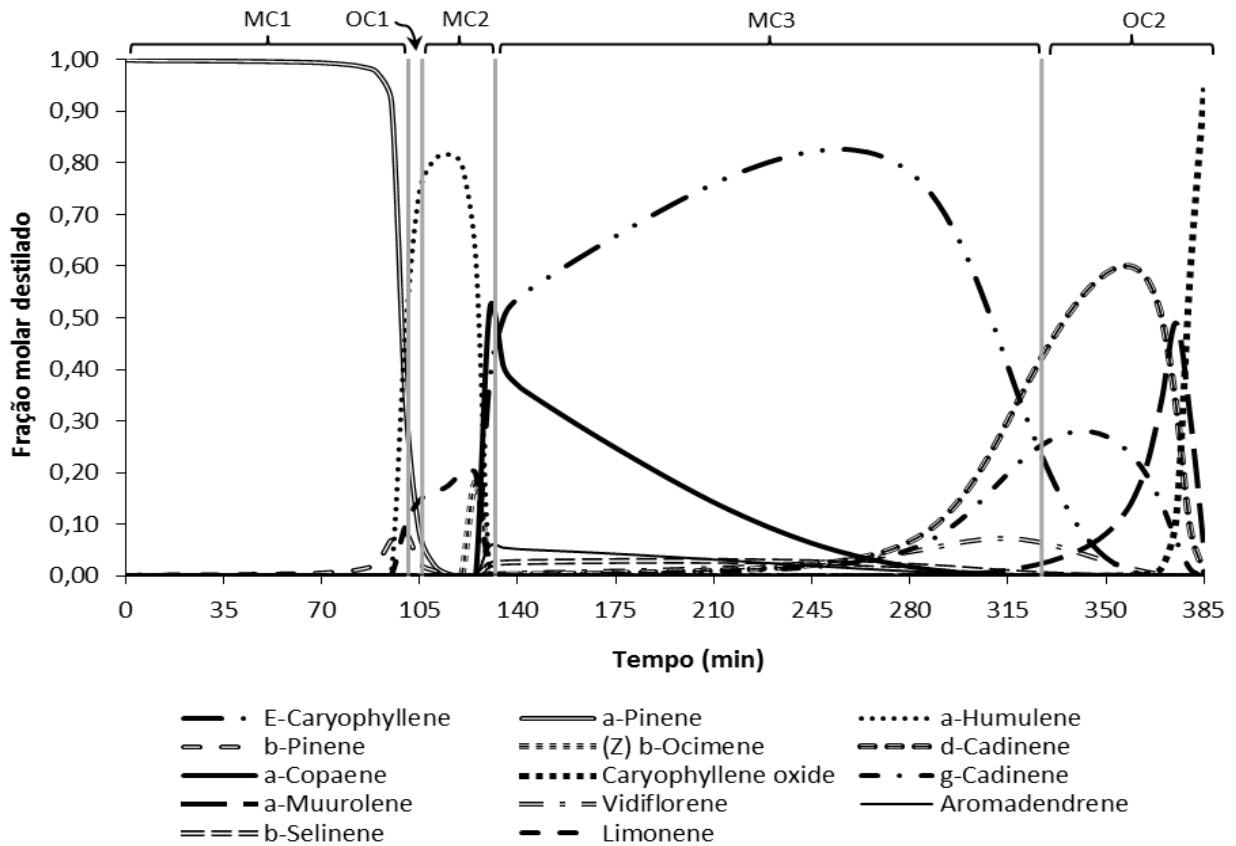


Figura 5.12 Composição vs. Tempo - Produto de destilação do óleo essencial de *A. saturoioides*.

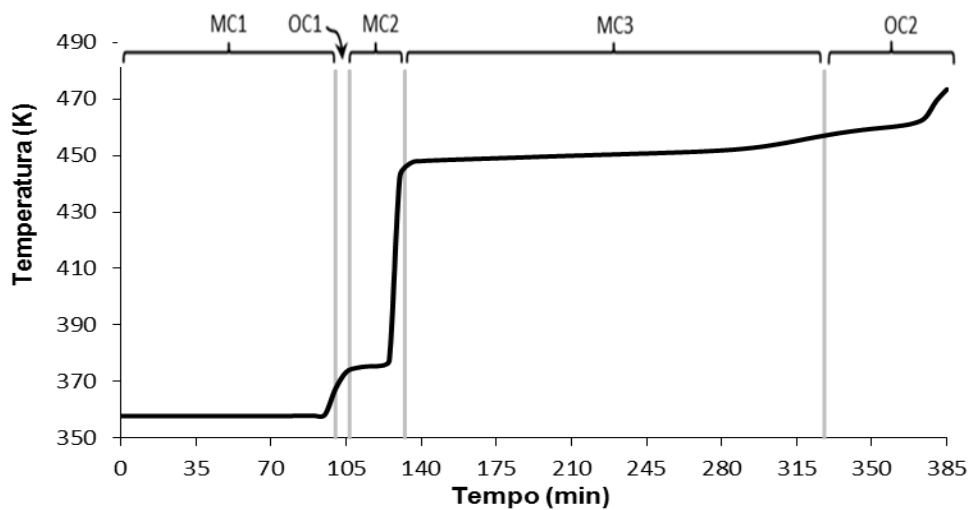


Figura 5.13 Perfil de temperatura de topo de coluna para simulação com *A. saturoioides*.

Segundo Almeida (2016) do ponto de vista comercial, os óleos essenciais e seus derivados retificados possuem uma larga gama de aplicações, como aromaterapia, indústria de fragrâncias, cosméticos e perfumaria. Nessas indústrias os óleos essenciais são utilizados muito mais por suas propriedades organolépticas, como sabor e odor, do que por suas propriedades ativas. Isto faz com que a pureza requisitada em cada produto desenvolvido varie muito conforme sua composição e finalidade. Nesse sentido o composto α -pineno obtido com uma pureza de 99,10 % poderia ser diretamente colocado no mercado, já os compostos α -Humuleno (77,16 %) e E-Cariofileno (67,65 %) poderiam ser redirecionados para um nova batelada visando atingir uma pureza mais elevada.

6. CONCLUSÕES

O modelo matemático proposto nesta dissertação, baseado no balanço de massa unidimensional nas fases fluido e sólido para representar a extração de óleos essenciais em uma unidade de arraste a vapor em escala piloto, ajustou-se de forma adequada aos dados experimentais da matéria-prima *Achyrocline satureioides* (marcela). A correlação entre os parâmetros estimados no modelo e coeficiente de determinação (R^2) para todas as pressões de extração do óleo essencial demonstraram o bom ajuste do modelo matemático. A variação da porosidade do leito não demonstrou ganho no ajuste do modelo para a planta *A. satureioides*.

Os resultados para as composições químicas do óleo essencial de *A. satureioides* obtidos por CG/EM indicaram que os compostos majoritários são E-Cariofileno, α -Pinoeno, α -Copaeno e α -Humuleno. A avaliação de diferentes pressões de extração demonstrou que para esta planta a pressão influenciou na composição do óleo essencial, mas não de forma proporcional com o aumento da pressão. A condição operacional que obteve o maior rendimento foi na pressão de extração de 1,0 bar. Além disso, pressões menores são mais adequadas para extração, pois envolvem custos operacionais menores.

Na análise estatística por PCA (Análise de Componentes Principais) dos compostos identificados no CG/EM das amostras obtidas em diferentes pressões de extração foi possível classificar e agrupar as amostras do óleo essencial em distintos grupos, identificando dessa forma diferenças e familiaridades existentes entre elas. Observou-se similaridade entre as pressões de 1,5 bar e 3,0 bar, bem como nas pressões de 2,0 bar e 2,5 bar. Já na pressão de 1,0 bar houve pouca similaridade com as demais pressões de extração.

As análises do óleo essencial e dos compostos voláteis da marcela por CG/O forneceram novos perfis olfatométricos para o óleo de *Achyrocline satureioides*. A partir dos resultados obtidos nota-se que os compostos majoritários nem sempre apresentam as maiores frequências modificadas, ou seja, os compostos de maior intensidade aromática não correspondem necessariamente aos de maiores concentrações. A única exceção é o composto α -Pinenos que apresentou alta concentração e intensidade aromática. Sendo assim, percebe-se a importância de ambas as análises (cromatográfica e olfatométrica), visto que há diferenças de intensidade entre os métodos.

A metodologia aplicada à destilação fracionada do óleo de *Achyrocline satureioides* demonstrou potencial promissor no desenvolvimento de processos de fracionamento de óleos essenciais. Obteve-se uma alta pureza (99,10%) na fração de α -Pinenos e purezas intermediárias nos compostos α -Humuleno (77,16 %) e E-Cariofileno (67,65 %), nos quais poderiam ser redirecionados para uma nova batelada visando atingir purezas mais elevadas, se o objetivo for obter frações ricas nestes compostos.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões de trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- Realizar um estudo do efeito das condições climáticas e geográficas na composição das frações do óleo essencial de *Achyrocline satureioides* e em relação à intensidade de aromas detectados.
- Aumentar o número de avaliadores na olfatometria visando melhorar a identificação dos aromas.
- Realizar uma pesquisa em relação às potenciais aplicações comerciais dos compostos majoritários identificados na CG/O e CG/EM.
- Realizar o fracionamento de um óleo essencial em uma unidade piloto de destilação fracionada em batelada utilizando o método teórico proposto nesse trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI. H., WILLIAMS, L.J. **Principal component analysis**. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics,p.433–459. 2010.

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

ALMEIDA, R. N. **Processo de retificação de óleos essenciais por destilação em batelada: termodinâmica, modelagem e simulação**. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2016.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Plantas medicinais e fitoterápicos: Uma resposta nacional. Curitiba, Brasil. Disponível em: <s.anvisa.gov.br/wps/s/r/bd1g> . Acessado em: 15 mar. 2016.

ARREDONDO, M.F., BLASINA, F., ECHEVERRI, C., MORQUIO, A., FERREIRA, M., ABIN-CARRIQUIRY J.A., LAFON, L., DAJAS, F. Cytoprotection by *Achyrocline satureioides* (LAM) D.C. and some of its main flavonoids against oxidative stress. **J. Ethnopharmacol** 91, 13–20. 2004.

BALASUBRAMANIAN, S.; Panigrahi, S. Solid-Phase Microextraction (SPME) Techniques for Quality Characterization of Food Products: A Review. **Food Bioprocess Technol**, 4:1-26, 2011.

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

BARROSO, M. S. T., **Estudo sobre processos de obtenção de extratos de *Achyrocline satureioides* (Lam) DC. e sua potencialidade na perfumaria**. Porto Alegre. 2011. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

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

BRUNETON, J. **Farmacognosia: fitoquímica: plantas medicinales**. 2. ed. Zaragoza Acribia, 1099 p. 2001.

BUTTERY, R. G.; Takeoka, G. R. Cooked Carrot Volatiles. AEDA and Odor Activity Comparisons. Identification of Linden Ether as an Important Aroma Component. **J. Agric. Food Chem.**, v. 61, p. 9063–9066, 2013.

CARNEY, J.R., KRENISKY, J.M., WILLIAMSON, R.T., LUO, J. Achyrofuran, a new antihyperglycemic dibenzofuran from the South American medicinal plant *Achyrocline satureioides*. *J. Nat. Prod.* 65, 203–205. 2002.

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. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. In: Eduardo Cassel; Leandro Machado Rocha. (Org.). **Fundamentos de Tecnología de Productos Fitoterapéuticos**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2008.

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

CASTRO, N.E.A.; CARVALHO, M.G. ; PIMENTEL, F.A. ; CORREA, R.M.; GUIMARÃES, L.G.L. Avaliação de rendimento e dos constituintes químicos do óleo essencial de folhas de *Eucalyptus citriodora* Hook. colhidas em diferentes épocas do ano em municípios de Minas Gerais. *Rev. Bras. Pl. Méd.*, v. 10, n. 1, p. 70-75. 2008.

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

CEZAROTTO, V.S., Giacomelli, S.R., Flores, E.M.M., Mack, J.M., Barin, J.S., da Silva, U.F., Linares, C.E.B., 2011. Seasonal variation, chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of *Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C. *Lat. Am. J. Pharmacol.* 30, 1536–1541.

DE SOUZA, K.C.B., BASSANI, V.L., SCHAPOVAL, E.E.S. Influence of excipients and technological process on anti-inflammatory activity of quercetin and *Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C. extracts by oral route. *Phytomedicine* 14, p.102–108. 2007.

DEBLE, L.P., O genero *Achyrocline* (Less.) DC. (Asteraceae: Gnaphalidae) no Brasil. PhD. Thesis. Universidad Federal de Santa Maria, Brazil. 2007.

DESMARCHELIER, C., COUSSIO, J., CICCIA, G., Antioxidant and free radical scavenging effects in extracts of the medicinal herb *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. (marcela). *Braz. J. Med. Biol. Res.* 31, 1163–1170. 1998.

DICKEL, M.L., RATES, S.M.K., RITTER, M.R., Plants popularly used for loosing weight purposes in Porto Alegre, South Brazil. *J. Ethnopharmacol.* 109, 60–71. 2007.

DÓREA, H. S.; Gaujac, A.; Navickiene, S. Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos. **Scientia Plena**. V. 4, n. 7, 2008.

DORIGONI, P.A., GHEDINI, P.C., FRÓES, L.F., BAPTISTA, K.C., ETHUR, A.B.M., BALDISSEROTTO, B., BÜRGER, M.E., ALMEIDA, C.E., LOPES, A.M. & ZÁCHIA, R.A. 2001. Levantamento de dados sobre plantas medicinais de uso popular no município de São João do Polêsine, RS, Brasil. I – Relação entre enfermidades e espécies utilizadas. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais** 4(1): 69–79.

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

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY - EFSA. Draft Guidance Document of the Scientific Committee. 2007

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY – EFSA. Compendium of botanicals that have been reported to contain toxic, addictive, psychotropic or other substances of concern. EFSA J. 7, 281. 2009

FACHINETTO, J.M., BAGATINI, M.D., DURIGON, J., DA SILVA, A.C.F., TEDESCO, S.B. Efeito anti-proliferativo das infusões de *Achyrocline satureioides* DC. (Asteraceae) sobre o ciclo celular de *Allium cepa*. *Braz. J. Pharmacognosy* 17, 49–54. 2007.

FACUNDO, H. V. V. **Mudanças no perfil sensorial e de voláteis do suco de abacaxi concentrado durante o processamento**. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

FARMACOPEA BRASILEIRA, 2001. IV ed., Monograph: Macela.

FERRARI, N., GIUSTI, S., CARNEIRO, M. Mutagenic activity of *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. (Compositae) detected by the bimeth system in *Aspergillus nidulans* *Rev. Brasil. Genet.* 16, 275–282. 1993.

FULLER, G.H.; Steltenkamp, R.; Tisserend, G.A. The chromatography with human sensor: perfumer model. **Ann N Y Acad Sci**, 116, p. 711-724, 1964.

GARCIA, G., CAMPOS, R., DE TORRES, R., BROUSSALIS, A., FERRARO, G., MARTINO, V., COUSSIO, J.D., Antiherpetic activity of some Argentine medicinal plants. *Fitoterapia* 61, 542–546. 1990.

GIRAULT, L., 1984. Kallaway: Guérisseurs itinérants des Andes. ORSTOM, Paris.

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

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

GUPTA, M.P., 270 Plantas Medicinales Iberoamericanas. Convenio Andrés Bello, Santafé de Bogotá, p. 55. 1995.

GUPTA, C.; Prakash, D.; Gupta, S. A biotechnological approach to microbial based perfumes and flavours. **Journal of Microbiol. Exp.**, 2 (1), 2015.

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

HANWELL, M. D. *et al.* Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **J. Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., p. 586-587. 2001.

HEINZEN, H., VÁZQUEZ, A., DELLACASSA, E., Especies relevantes para una propuesta de cadena productiva para encarar la producción y comercialización de productos fitofarmacéuticos en Uruguay. Fundaquim-Red Propymes-URU.TEC.-FUNDASOL-GTZ, Montevideo, Uruguay, p.1–38. 2005.

JACKSON, J.E., A user's guide to principal components. 1º edição, Nova Jersey: Wyley, 2003. 569p.

JAENSON, T.G., Palsson, K., Borg-Karlson, A.K. Evaluation of extracts and oils of mosquito (Diptera: Culicidae) repellent plants from Sweden and Guinea-Bissau. **J. Med. Entomol.** 43, 113–119. 2006.

JELLEN, H. H.; Majcher, M.; Dziadas, M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. **Anal. Chi. Acta.**, V. 738, p. 13-26, 2012.

KISTER, H. Z. **Distillation design**. [s.l.] McGraw-Hill New York, 1992. v. 223

KESEN, S.; Kelebek, H.; Senc, K.; Ulas, M.; Selli, S. GC–MS–olfactometric characterization of the key aroma compounds in Turkish olive oils by application of the aroma extract dilution. **Food Research International**, 2013.

LABUCKAS, D.O., Maestri, D.M., Grosso, N.R., Zygadlo, J.R. Essential oils of *Achyrocline satureioides*, *Achyrocline alata* and *Achyrocline tomentosa*. **Planta Med.** 65,184–186. 1999.

LAMATY, G., Menut, C., Bessiere, J.M., Schenkel, E.P., Dos Santos, M.A., Bassani, V. The chemical composition of some *Achyrocline satureioides* and *Achyrocline alata* oils from Brazil. **J. Essent. Oil Res.** 3, 317–321. 1991.

LEAL, P., Queiroga, C., Rodrigues, M., Montanari, I., Meireles, M.A., 2006. Global yields, chemical compositions, and antioxidant activities of extracts from *Achyrocline alata* and *Achyrocline satureioides*. **Pharmacogn. Mag.** 2, 153–159.

- LI, P. et al. A new Corresponding-States Group-Contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 101, p. 101–119, out. 1994.
- LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. 2ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2008. 544p.
- LORENZO, D.; Atti-Serafini, L.; Santos, A. C.; Frizzo, N. P.; Paz, D.; Dellacassa, E.; Moyna, P. *Achyrocline satureioides* essential oils from Southern Brazil and Uruguay. **Planta Medica**, 66: 476-477, 2000.
- MANYI-LOH, C. E.; Ndip, R. N.; Clarke, A. M. **Volatile Compounds in Honey: A Review on Their Involvement in Aroma, Botanical Origin Determination and Potential Biomedical Activities**. *Int. J. Sci.* V. 12, p. 9514-9532, 2011.
- MCGINLEY C.M.; MCGINLEY M. A.; MCGINLEY D. L. **“Odor Basics”, Understanding And Using Odor Testing**. The 22nd Annual Hawaii Water Environment Association Conference, Honolulu, Hawaii: 6-7 June. 2000.
- MCMASTER, C.; McMaster, M. **GC/MS: A Practical User's Guide**. WILEY-VCH, EUA, 1998.
- MCNAIR, H. M.; MILLER, J.M. **Basic gas chromatography**. 2^o edição. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 239p.
- MANFRED, L., 7000 recetas botánicas. Buenos Aires. p. 384. 1958.
- MARRIOT, P.J.; SHELIE, R.; CORNWELL, C. Gas chromatography technologies for the analysis of essential oils. *Journal of Chromatography A*, v. 936, p. 1-22. 2001.
- MERCOSUR, 1993. Resolución n°046/93.
- MEILGAARD, M.; Civille, G. V.; Carr, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 2. ed. Florida. **USA: CRC Press**, p. 354, 1991.
- MONITEUR BELGE, Service Public Federal Sante Publique, Securite de la Chaine Alimentaire et Environnement. 2006.
- MUJTABA, I. M. **Batch distillation design and operation**. 2004.
- MUÑOZ, L. A. **Aplicación de la cromatografía de gases-olfactometría em la caracterización del aroma del vinagre de vino, de los pistachos y del aceite de oliva**. Tese de Doutorado. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira-Virgili. Terragona, 2011.
- NODARI, R. O.; GUERRA, M. P. Biodiversidade, aspectos biológicos, geográficos, legais e éticos. In: SIMÕES, C. M. O. *et al.* **Farmacognosia**. Porto Alegre: UFRGS, 2000.

OMS, Organización Mundial de la Salud; Estrategia de la OMS sobre medicina tradicional 2014-2023. Ginebra. 2013.

OPPENHEIMER, J. R.; MARTIN, A. G.; WALKER, L. P. Measurements of air-filled porosity in unsaturated organic matrices using a pycnometer. **Bioresource Technology**, v. 59, n.2, p. 241-247, 1997.

ORLANDO, R. M.; Cordeiro, D. D.; Mathias, A. E. B.; Rezende, K. R.; Gil, E. S. Pré-Tratamento de Amostras. **Vita et Sanitas**, Trindade/Go, n. 03, p. 122-139, 2009.

PARODI, D., 1979. Enciclopedia Arg. de Agricultura y Jardinería. ACME, Buenos Aires, p.80. 1979.

PEREIRA, C. G.; GUALTIERI, I. P.; Meireles, M. A. A., Effect of Different Extraction Processes on the Recovery of Extracts from *Achyrocline satureioides* D.C.: An Evaluation of Antioxidant Activity. **Separation Science and Technology**, 43: 1549–1563, 2008.

PINO, J. A.; Febles, Y. Odour-active compounds in banana fruit cv. Giant Cavendish. **Food Chemistry**. V. 141, p. 795–801, 2013.

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

POLYDORO, M., SOUZA, K.C.B., ANDRADES, M.E., DA SILVA, E.G., BONATTO, F., HEYDRICH, J., DAL-PIZZOL, F., SCHAPOVAL, E.E.S., BASSANI, J.C.F., MOREIRA, J.C.F., Antioxidant, a pro-oxidant and cytotoxic effects of *Achyrocline satureioides* extracts. *Life Sci.*74, 2815–2826. 2004

PRAT, L.; Espinoza, M. I.; Agosin, E.; Silva, H. Identification of volatile compounds associated with the aroma of white strawberries (*Fragaria chiloensis*). **J Sci Food Agric** (2013), DOI 10.1002/jsfa.6412.

RATERA, E.L., RATERA, M.O., Plantas de la Flora Argentina empleadas en la medicina popular. **Hemisferio Sur**, Buenos Aires, p. 81. 1980.

RETTA, D.; DELLACASSA, E.; VILLAMIL, J.; SUÁREZ, S. A.; Marcela, a promising medical and aromatic plant Latin America: A review. **Industrial Crops and Products** 38 (1):27-38. 2012.

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

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

RIVERA, F., GERVAZ, E., SEREC, C., DAJAS, F. Toxicological studies of the aqueous extract from *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC (Marcela). **J. Ethnopharmacol.**95, 359–362. 2004.

ROWE, D. J. *Chemistry and Technology of Flavours and Fragrances*. CRC Press, Boca Raton, FL, 336 p., 2005.

RUBIOLO, P.; Sgornibi, B.; Liberto, E.; Cordero, C.; Bicchi, C. Essential oils and volatiles: sample preparation and analysis: A review, **Flavour and Fragrance Journal**, v. 25, 5, p. 282-290, 2010.

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.

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.

SCHWAAB M.; PINTO, J, C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science** v.62, p. 2750 – 2764. 2007.

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

SIMÕES, C.M.O., SCHENKEL, E.P., BAUER, L., LANGELOH, A. Pharmacological investigations on *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC., Compositae. *J. Ethnopharmacol.* 22, 281–293. 1988.

SIMÕES, C.M.O. ; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 6º edição. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2007. p. 467-485.

SHAW P.J.A. **Multivariate statistics for the Environmental Sciences**, Hodder-Arnold. 2003.

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

SOARES, R. DE P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 14, p. 947–952, 2003.

SORIA, A. C.; Castro, I. M.; Sanz, J. Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 26, p. 793-801, 2003.

SOVOVA, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – i. modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p. 409 – 414, 1994.

SOVOVA, H. H.; ALEKSOVSKI, S. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 21, p. 881 – 889, 2006.

STEWART, J. J. P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. **Journal of computer-aided molecular design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, 1990.

STRABER, S.; Schieberle, P. Characterization of the key aroma compounds in roasted duck liver by means of aroma extract dilution analysis: comparison with beef and pork livers. **Eur Food Res Technol**, 2013

TEIXEIRA DUARTE, M.C., Leme, E.E., Delarmelina, C., Almeida Soares, A., Figueira, G.M., Sartoratto, A. Activity of essential oils from Brazilian medicinal plants on *Escherichia coli*. **J. Ethnopharmacol.** 111, 197–201. 2007.

TEIXEIRA, M. A.; Rodríguez, O.; Gomes, P.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. Perfume Engineering – Design, Performance and Classification. **Elsevier**, 2013.

TORRES, F. C. *Avaliação da atividade carrapaticida das frações dos óleos essenciais de Citronela (Cymbopogon winterianus), Alecrim (Rosmarinus officinalis) e Aroeira (Schinus molle)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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

TRONGTOKIT, Y., Rongsriyam, Y., Komalamisra, N., Apiwathnasorn, C.H. Comparative repellency of 38 essential oils against mosquito bites. **Phytother. Res.** 19, 303–309. 2005.

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

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

VARGAS, V.M.F., MOTTA, V.E.P., LEITAO, A.C., HENRIQUES, J.A.P. Mutagenic and genotoxic effects of aqueous extracts of *Achyrocline satureioides* in prokaryotic organisms. **Mutat. Res.** 240, 13–18. 1990.

VARGAS, V.M., GUIDOBONO, R.R., HENRIQUES, J.A. Genotoxicity of plants extracts. **Mem. Inst. Oswaldo Cruz** 86, 67–70. 1991.

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

VELASCO NEGUERUELA, A., PÉREZ ALONSO, M.J., ESENARRO ABARCA, G., **Medicinal plants from Pampallakta: an Andean community in Cuzco (Perú)**. *Fitoterapia* 66, 447–461. 1995.

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

WANMACHER, I., FUCHS, F.D., PAOLI, C.I., GIANLUPI, A., FILLMANN, H.S., HASSEGAWA, C.Y., RIBEIRO, A.M.S., MULLER, A.L., LANCA, E., MARQUES, A., Plants employed in the treatment of anxiety and insomnia: 1. An ethnopharmacological survey in Porto Alegre, Brazil. **Fitoterapia** 61, 445–448. 1990.

XAVIER, V. B; Vargas, R. M. F.; Cassel, E.; Lucas, A. M.; Santos, M. A.; Mondim, C. A.; Santarem, E. R.; Astarita, L. V.; Sartor, T. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* ssp. by steam distillation. **Industrial Crops and Products**, 33: 599-604. 2011.

XAVIER, V. B. **Análise cromatográfica/olfatométrica do potencial aromático de extratos naturais livres e incorporados a materiais pela impregnação supercrítica**. Porto Alegre. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL. 2016.

ZIZOVIC, I.; STAMENIC, M.; ORLOVIC, A.; SKALA, D. Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of lamiaceae family species: Mathematical modelling on the micro-scale and process optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 6747–6756, 2005.

ZHAO, J. et al. Intermittent feeding batch distillation with liquid exchange between two columns for separation of binary mixtures. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 99, p. 41–50, jan. 2016.