

Efeitos de variáveis operacionais na cinética da extração supercrítica de cardanol e sua modelagem matemática

Charles Bartolomeu Pinto Trapp – Aluno do Curso de Engenharia Química

Escola Politécnica - PUCRS

Resumo

Como alternativa tecnológica para o resíduo agroindustrial líquido da casca de castanha-de-caju (LCC) é apresentada a extração de cardanol com dióxido de carbono supercrítico, resultando em um produto de aplicação industrial diversa. Através da análise experimental de diferentes condições de pressão e temperatura de extração foi desenvolvida uma equação que relaciona as condições a seus coeficientes de extração e massa no esgotamento para o processo em batelada, tendo sido a pressão o fator de maior relevância para o sistema. Foram realizadas extrações de injeção contínua de LCC em leito fixo de esferas de vidro para simular o processo, apontando a condição de tempo de extração como fator decisivo para a escolha otimizada do tipo de processo de extração (batelada ou contínua) e apresentando um rendimento constante.

***Palavras-chave:** Cardanol, extração supercrítica.*

Abstract

The extraction of cardanol with supercritical carbon dioxide is presented as a technological alternative for the agroindustrial residue cashew nutshell liquid (CNSL), resulting in a product of diverse industrial application. Through experimental analysis of different conditions of pressure and temperature of extraction was developed a equation which relates the conditions to their extraction coefficients and mass for exhaustion in batch process, having the pressure as a factor of greater relevance for the system. Continuous CNSL injection extractions were performed in fixed bed of glass spheres to simulate process, pointing out the extraction time condition as a decisive factor for the optimized choice of the extraction process type (batch or continuous) and presenting a constant average yield.

***Keywords:** Cardanol, supercritical extraction.*

1 Introdução

A agroindústria consiste em uma das principais atividades humanas e também é cenário de uma grande geração de resíduos, os quais podem ser reaproveitados de forma inteligente e tecnológica. O presente trabalho abrange o estudo da extração de cardanol do líquido da casca de castanha-de-caju em meio supercrítico, sendo este um subproduto agroindustrial utilizado para fabricação de polímeros, inseticidas e resinas.

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020) indica um valor de produção de R\$451,625 milhões em castanha-de-caju representando 139.921 toneladas, tendo a casca em sua maioria absoluta encaminhada ao descarte. O processo de qualificação deste resíduo para reutilização envolve um desenvolvimento tecnológico que acompanhe à demanda produtiva, otimizando ao máximo o uso deste recurso natural, aumentando a aplicabilidade e sustentabilidade.

Uma das alternativas tecnológicas é a utilização de fluido supercrítico para o processo de extração, já que se apresenta como uma tecnologia limpa e seletiva, resultando em extratos com composição de maior qualidade quando comparado a outros métodos de extração. Segundo Gama (2022), como solvente supercrítico a utilização de dióxido de carbono tem movimentado o desenvolvimento de estudos sobre a modelagem da extração supercrítica e principalmente sobre a ampliação de escala, no qual os parâmetros operacionais podem ser otimizados para implantação de diferentes aplicações em escala industrial. O CO₂ apresenta uma boa solubilidade a compostos de polaridade semelhante, além de ter uma maior disponibilidade em mercado quando comparado a outros compostos, tornando-o eficiente e barato para seu uso acadêmico e industrial.

Estudos da cinética de extrações supercríticas para extratos derivado de plantas apontam a eficiência como fator diferencial, como apresentado por Lopes (2022) uma comparação dos rendimentos obtidos entre a extração do óleo da semente de amendoim convencional (com etanol) e a supercrítica (com CO₂), verifica-se que a extração supercrítica apresenta uma superioridade significativa, uma vez que a extração convencional alcançou 26% e a extração com CO₂ alcançou valores acima de 30%. O tempo de extração utilizado para os dois métodos tem grande relevância enquanto o método convencional necessitou de 480 min para alcançar 26% de rendimento, a extração supercrítica alcançou rendimentos superiores a 30% em um período de tempo de 80 min (cerca de 17% do tempo de extração convencional).

Seguindo na mesma linha, Valdelúcia (2021) destaca a solubilidade e seletividade, sendo o conteúdo de piperina (fitoquímico) para extração supercrítica em aproximadamente 1,9 vezes maior que o obtido para extração com solvente (método convencional), onde os valores encontrados foram respectivamente de 60,35 e 32,12%. Para atingir a seletividade ao componente buscado é necessário realizar o processo experimental de extrações, devido a complexidade de interações dos compostos à diferentes temperaturas, pressões, solventes e co-solventes.

O cardanol é representado por um conjunto de fenois, sendo encontrado no líquido da castanha-de-caju (LCC). O LCC natural tem como composição em sua maior parte ácido anacárdico que através do aquecimento à 200 °C sofre a descarboxilação, resultando no chamado LCC técnico com composição majoritária em cardanol de diferentes graus de insaturação.

Pesquisas de extração supercrítica em sua maior parte analisam a dinâmica entre uma extração de partes solúveis tendo como base o leito de material sólido. Para a extração de um composto disponível somente em sua forma líquida é necessária a adaptação operacional da extração, possibilitando e otimizando o processo de extração. Este trabalho tem como objetivo dispor as relações dinâmicas entre pressão e temperatura do CO₂ supercrítico para a extração seletiva de cardanol através da utilização de papel filtro impregnado de LCC como matriz sólida para extrações em batelada e analisar extração contínua pela injeção de LCC em leito fixo de esferas de vidro.

2 Referencial teórico

2.1 Fluido supercrítico

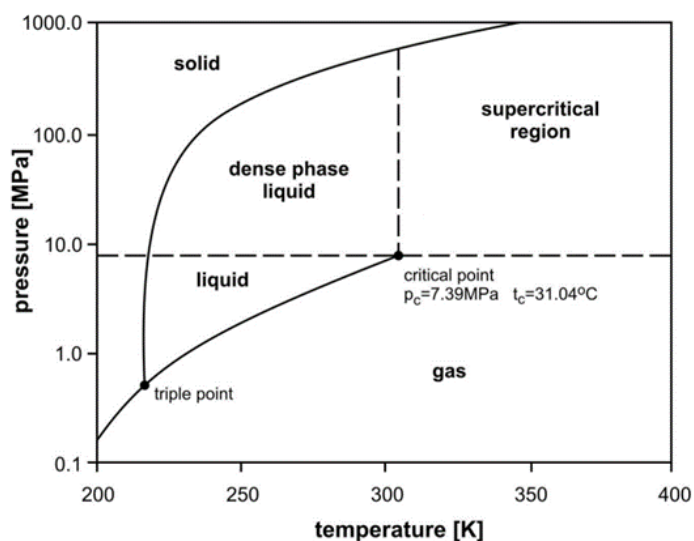
À medida que uma substância é submetida a elevação de pressão e temperatura é possível atingir o que é chamado de ponto crítico, sendo definido como o ponto no qual os estados de líquido saturado e vapor saturado são iguais. A temperatura, a pressão e o volume específico de uma substância no ponto crítico são chamados respectivamente de temperatura crítica, pressão crítica e volume específico crítico. As propriedades do ponto crítico variam de acordo com a estrutura e interações moleculares da substância (YUNUS, 2013).

A extração com fluidos supercríticos resulta em diversas vantagens, como apresentar a possibilidade de seletividade para o composto buscado através da modulação

correta das variáveis (pressão, temperatura, etc.), além de evitar processos reacionais e de contaminação química como comumente ocorre em extrações líquido-líquido com solventes orgânicos (REVERCHON; MARCO, 2006).

O fluido supercrítico mais comumente utilizado é o dióxido de carbono, apresentando suas condições críticas mais facilmente alcançáveis. Quando comparado a outros solventes, ao retornar à pressão atmosférica o CO₂ retorna a fase gasosa e não deixa resíduos no extrato, além de não ser inflamável. Possui uma maior disponibilidade em mercado tornando-o relativamente mais barato (HERRERO; CIFUENTES; IBAÑEZ, 2006). Segundo Witkowski *et al.* (2014) a pressão crítica do CO₂ é encontrada em 7,39 MPa (73,9 bar) e 304,19 K (31,04 °C), como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de fases dióxido de carbono.



Witkowski; Majkut; Rulik, (2014).

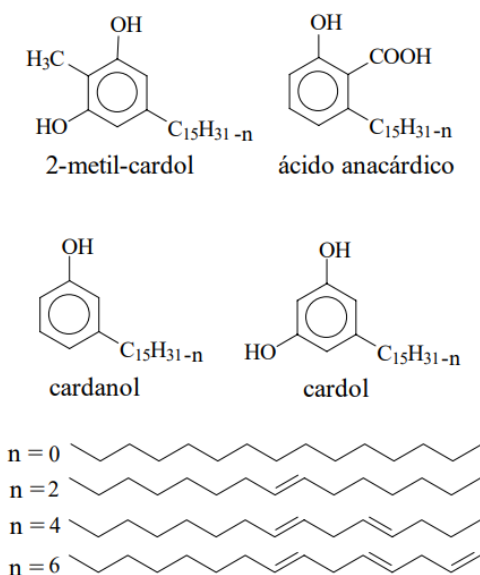
2.2 Líquido da casca da castanha-de-caju (LCC)

O LCC é um líquido viscoso, castanho escuro, constituído majoritariamente por compostos fenólicos, sendo estes ácido anacárdico, cardol, 2-metil-cardol e cardanol (MOREIRA; GONZÁLEZ; ELIZABETE, 1998). Todos apresentam uma cadeia meta-substituída no anel aromático, variando o grau de insaturação de zero a três como apresentado na Figura 2.

O LCC representa aproximadamente 25% do peso da castanha e é considerado um subproduto de agronegócio do caju, de baixíssimo valor agregado. Este líquido é uma das

fontes mais ricas de lipídeos fenólicos de origem natural (MAZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

Figura 2 – Estrutura molecular dos componentes do LCC.



Fonte: Adaptado de Revista de Química Industrial, 695, p.15 (1994).

Por se tratar de um resíduo do agronegócio de baixo custo o LCC atrai cada vez mais olhares no meio tecnológico, tendo um aumento considerável em pesquisas na última década para sua aplicabilidade. A otimização da sua aplicabilidade constitui um ponto de grande importância para o desenvolvimento sustentável, contribuindo tanto para o segmento industrial quanto o ambiental.

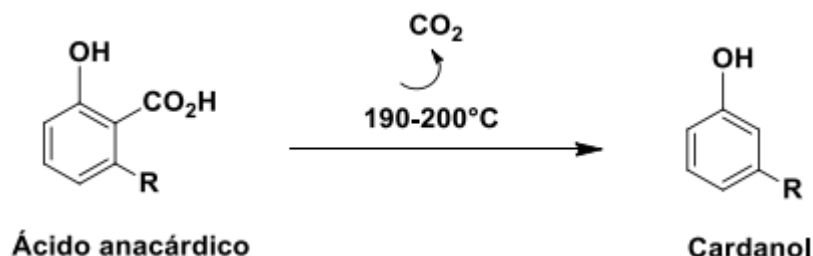
2.2.1 Cardanol

Segundo Hamad e Mubofu (2015) o ácido anacárdico apresenta propriedades antibactericidas, antitumorais e antioxidantes. Contudo, o processamento da castanha-de-caju apresenta condições reacionais para o líquido da casca que através da descarboxilação do ácido é gerado cardanol, composto de mais ampla aplicação.

O processamento das castanhas-de-caju e obtenção das amêndoas é caracterizado pela metodologia mecanizada, resultando em 90% da produção brasileira. Esse processo inicia-se pela umidificação da castanha em silos para evitar a queima e desqualificação do produto. Na etapa seguinte, ao final da umidificação o teor de umidade deve variar de 13% a 16%, na casca, e de 8% a 9%, na amêndoa. Como sequência é realizado a fritura

da castanha em LCC aquecido à temperatura de 200°C a 210°C por cerca de 3 minutos, tendo como objetivo facilitar a soltura da amêndoa (PAIVA; NETO; PESSOA; SOUSA, 2006). O ácido anacárdico ao atingir 200 °C sofre a reação de descarboxilação, liberando CO₂ anteriormente ligado ao anel aromático e resultando em cardanol, como apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo de descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: Adaptado de Faúla, 2016.

Faúla (2016) investigou a utilização de diferentes condições reacionais do mecanismo de descarboxilação do ácido anacárdicos e de acordo com os tipos de catalisadores e tempo reacional é possível obter diferentes composições de produto. França *et al.* (2011) verificou a composição de diferentes amostras de LCC natural e LCC técnico, comparando esses resultados com dados da literatura chegando à aproximação fornecida pela Tabela 1.

Tabela 1 – Composição centesimal comparativa LCC natural e LCC técnico.

Componentes Fenólicos	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	46 – 65	1 – 2
Cardanol	15 – 31	60 – 95
Cardol	10 – 22	4 – 19
2-Metilcardol	2 – 4	1 – 3
Componentes minoritários	1 – 3	0 – 1
Material polimérico	-	0 – 8

Fonte: França *et al.*, 2011.

Ao ser encontrado mais facilmente em forma de LCC técnico a disponibilidade de uma fonte de cardanol a baixo custo atrai olhares, sendo ligado a imagem de um produto

sustentável e base para diferentes tipos de materiais. Mazetto *et al.* (2009) aponta aplicações de cardanol como aditivos antioxidantes, lubrificantes, polímeros e borrachas, aditivos de lubricidade, retardantes de chama, além de apresentar acentuada atividade bactericida, fungicida e antitumoral.

2.3 Condições de processo

2.3.1 Vazão de solvente

Uma das vantagens da extração com fluido supercrítico é que a difusividade de massa é maior do que em extração com solventes líquidos convencionais. Porém, o déficit de dados experimentais tem dificultado o desenvolvimento de modelos teóricos para prever a difusividade destes sistemas complexos (COSTA, 2013;). O escoamento do fluido influencia diretamente na interação soluto e solvente, tendo capacidade de variar a transferência de massa de acordo com a interface entre os mesmos.

A concentração da fase gasosa em interface com o soluto é uma função do coeficiente de transferência de massa, ou taxa de fluxo do solvente, enquanto o estado de equilíbrio é favorecido tanto pela alta taxa de transferência de massa e longo tempo de residência (Elamin *et al.*, 2001).

Kumoro (2007) afirma que a taxa de difusão aumenta com o aumento da vazão de dióxido de carbono supercrítico para extração supercrítica do fármaco andrografólido (anti-inflamatório), até atingir um valor máximo. Ao elevar em excesso o fluxo de dióxido de carbono reduz-se o coeficiente de difusão devido a um menor tempo de residência, canalização ou fraco contato soluto-solvente.

Em baixas taxas de fluxo do solvente, a resistência à transferência de massa limita a quantidade de soluto transportado para o solvente e o dióxido de carbono supercrítico deixa o processo de extração sem sua saturação adequada. À medida que a taxa de fluxo aumenta, a resistência à transferência de massa diminui até que o solvente de saída esteja saturado, assim o equilíbrio é alcançado e o rendimento máximo é atingido. Uma variação da vazão reduz o tempo de residência, fazendo com que o sistema se desvie do equilíbrio.

2.3.2 Leito fixo

Catchpole (1997) verificou a influência de diferentes tipos de leito fixo para a extração supercrítica de esqualeno ($C_{30}H_{50}$) a partir de óleo de fígado de tubarão,

chegando a uma seletividade de 95% em massa para essa substância. Foram utilizados lâ de aço inoxidável, anéis de Rasching e hélices Fenske para o estudo de influência sobre a extração, variando as alturas dos recheios em 0,5 m, 1 m e 1,5 m. O leito de hélices de Fesnke resultou em uma retenção excessiva do líquido, enquanto os anéis de Rasching apresentaram resultados de má distribuição do óleo devido ao diâmetro dos mesmos. Como melhor relação entre solubilização do esqualeno e não arraste do óleo ingressado de maneira contínua teve-se o leito de lâ de aço-inoxidável, sendo o fator de empacotamento da lâ decisivo para a otimização do processo.

Pesquisas mais recentes avaliam a relação entre diâmetro de partículas do leito fixo. Mezzomo (2008) analisou a relação entre pressão, diâmetro de partícula e vazão de CO₂ para a extração de óleo da amêndoa de pêssego e apresentou como fatores para a otimização do processo a elevação de pressão, diminuição do tamanho de partículas e aumento da vazão de CO₂. Reverchon e Marco (2006) afirmam que os principais parâmetros para o processo de extração supercrítica de óleos do leito de sementes são tamanhos de partícula, pressão e tempo de residência, assim partículas pequenas e altas pressões (300–500 bar) podem reduzir consideravelmente o tempo de extração.

Em suma tem-se a definição adequada do leito como um dos fatores decisivos para o processo de extração, tendo a escassez de pesquisas recentes relacionando a utilização de leitos fixos recheados para a extração de líquidos em fluido supercrítico.

2.3.3 Temperatura e pressão

Steffani (2013) ao analisar a modelagem matemática do processo de extração supercrítica de óleo essencial de *Cinnamomum camphora* com dióxido de carbono, descreve que a capacidade de solvência de um fluido supercrítico aumenta ao elevar a densidade, a uma temperatura fixa. Da mesma forma a uma densidade constante, a capacidade de solvência aumenta com a temperatura. Ao variar a temperatura do dióxido de carbono de 40 °C a 60 °C, mantendo a pressão constante (100 bar), foi apresentado um aumento de 83,72% do coeficiente de difusividade para maiores temperaturas, enquanto que ao variar a pressão de 80 bar a 100 bar à temperatura constante (40 °C) houve uma diminuição de 44% do coeficiente de difusividade.

Santos *et al.* (2006) descreve a variação de solubilização do óleo de palma com dióxido de carbono supercrítico pelo aumento da solubilidade ao variar a pressão de 200 bar a 300 bar, tendo a temperatura constante (55 °C). França *et al.* (2004), ao realizar a

extração de carotenóides com dióxido de carbono supercrítico, mostra a influência da temperatura e pressão tendo um aumento representativo na taxa de extração com a elevação da pressão, enquanto há uma diminuição desta com o aumento da temperatura a 200 bar, porém não é encontrado influência da temperatura a 300 bar.

Benelli (2005) apresenta a densidade do dióxido de carbono supercrítico para a obtenção de extratos bioativos como fator de grande influência abaixo de 150 bar, enquanto o efeito da pressão é dominante acima de 150 bar. Silva *et al.* (2014) evidencia que o aumento da densidade do dióxido de carbono supercrítico promove uma maior solubilização dos compostos, aumentando assim o rendimento da extração de ésteres em meio supercrítico.

As condições de cinética são diferentes para cada caso de acordo com a vazão de solvente, temperatura e pressão. Como apresentado por diversos estudos temos a pressão como indicativo de maior influência sobre o sistema, podendo variar drasticamente o processo de transferência de massa e otimizar o processo. A temperatura não apresenta uma grande variação de estudos na literatura devido a capacidade de decomposição dos extratos termolábeis, mantendo-se na faixa de 40 a 60 °C, mas se apresenta como uma das variáveis decisivas para o rendimento da extração supercrítica. Assim, a termodinâmica do processo segue algumas tendências em relação às variáveis de pressão e temperatura que devem ser usadas como base ao elaborar novos processos, mas também será necessário levar em conta especificação do caso em estudo como equipamento e condições limites.

2.4 Modelagem matemática

Modelos matemáticos permitem uma análise do processo e a previsão do que acontece em condições diferentes daquelas experimentadas, dentro de faixas delimitadas pelo modelo, e pela qualidade e quantidade de dados experimentais utilizados no ajuste dos parâmetros (FILIPPIS, 2001). Essa modelagem matemática dos processos de extração é dependente das características específicas do processo investigado, correlacionando suas variáveis interativas.

Catchpole (1997) ao investigar a extração supercrítica em diferentes leitos utilizou a relação de Número de Unidades de Transferência (NTU) em conjunto com Altura de uma Unidade de Transferência (HTU), tendo assim uma modelagem mais abrangente para a efetividade de transferência de calor e eficiência de um tipo de enchimento para

uma determinada a separação. Para o caso, a relação foi realizada como base na fase de vapor e assumindo que a HTU é independente de composição, pois o esqualeno ($C_{30}H_{50}$) possui uma alta volatilidade em acréscimo da alta solubilidade para o dióxido de carbono supercrítico.

O fluido supercrítico apresenta propriedades intermediárias entre os estados líquido e gasoso, diferentes modelagens do processo podem ser estimadas por utilização de modelos de cinética para extração líquido-líquido e sólido-líquido. Dagostin *et al.* (2015) descreve a extração sólido-líquido de óleo de soja com através de uma equação cinética de primeira ordem apresentada na Equação 1:

$$\frac{dM}{dt} = k(\Delta M)^n = k(M_\infty - M) \quad (1)$$

Onde M representa a massa de soluto (gramas), M_∞ representa a massa de soluto no equilíbrio, n representa a ordem da equação e k representa a constante de extração a ser determinada (minutos^{-1}). Para o modelo de primeira ordem a Equação 1 toma forma:

$$M_\infty - M(t) = M' e^{-kt} \quad (1.1)$$

Onde M' representa a constante de integração e t o tempo de extração (minutos). Através da condição $t = 0$ onde $M = 0$, a concentração $M(t)$ é apresentada pela Equação 1.2:

$$M(t) = M_\infty(1 - e^{-kt}) \quad (1.2)$$

e a constante k é representada pela Eq. (2)

$$k = k_0 + k_1T + k_2P \quad (2)$$

Onde k_0 , k_1 e k_2 são os coeficientes cinéticos do ajuste linear, T representa a temperatura de extração e P representa a pressão de extração.

A massa de soluto M_∞ é representada pela Equação 3.

$$M_\infty = z_0 + z_1T + z_2P + z_3M_0 \quad (3)$$

Onde z_0 , z_1 , z_2 e z_3 são os coeficientes cinéticos do ajuste linear e M_0 é massa inicial de LCC em gramas utilizada para a extração. Através da determinação da constante de extração k e M_∞ é possível a predição dos rendimentos operacionais em diferentes condições pela extrapolação das condições com o modelo proposto na Equação 1.2. Essa predição resulta na otimização do processo de extração e apresenta a simulação base do

procedimento operacional possível, através de estudos mais detalhados, para escalas maiores.

3 Metodologia

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de operações unitárias, na Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, com o objetivo de caracterizar quantitativamente a extração supercrítica de cardanol proveniente do LCC Técnico.

3.1 Materiais

3.1.1 LCC Técnico

O líquido da casca de castanha-de-caju técnico utilizado foi doado pela empresa Vernisul (Canoas). Esse LCC técnico apresenta 77,27 % em massa de cardanol (Apêndice A), densidade de 0,946 g/mL, cor escura e moderada viscosidade (LORENSKI, 2022).

Figura 4 – LCC Técnico.



3.1.2 Matriz de extração

Para a extração em batelada foram usados como base papel filtro qualitativo 80 g incorporado de LCC em retalhos de 1 cm². Foi realizada a secagem do papel filtro, seguido da incrustação de LCC e retirada de excessos para o corte na porção desejada. Através da diferença entre a massa do papel filtro impregnado e papel filtro inicial foi obtida a massa de LCC para a porção.

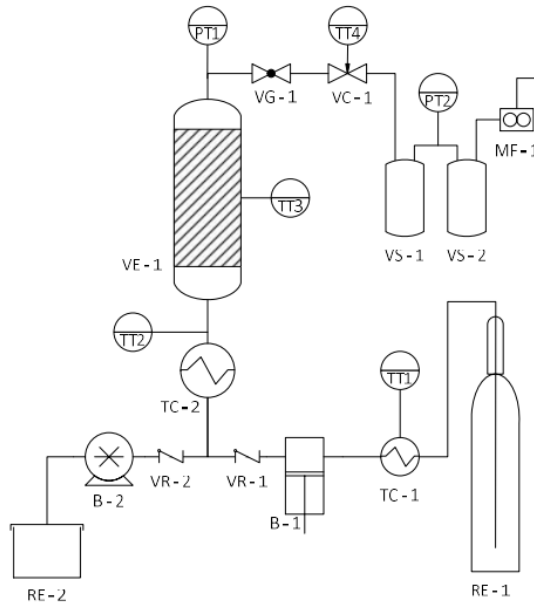
Para as extrações contínuas foram utilizadas esferas de vidro para compor o leito fixo de extração. Foi realizado o peneiramento das esferas de vidro para manter a

homogeneidade em malha 6 mesh, limpeza das esferas e secagem para evitar contaminações entre os experimentos.

3.1.3 Equipamento de extração

O conjunto operacional para o processo de extração supercrítica é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Equipamento de extração supercrítica.



Fonte: ESPIRITO SANTO, 2019.

Onde:

RE - Recipientes;

TC - Trocadores de calor;

B - Bombas de alta pressão;

VR - Válvulas de retenção;

TT – Sensores de temperatura

VE – Vaso de extração;

PT – Sensores de pressão;

VG - Válvula de bloqueio;

VC - Válvula micrométrica;

VS – Vasos de separação;

MF – Sensor de vazão.

3.1.4 Cromatografia gasosa

A análise de composição do extrato foi realizada através do Cromatógrafo Gasoso com Espectrometria de Massa - Agilent 7890A, apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Cromatógrafo Gasosos com Espectometria de Massa.



3.2 Métodos

3.2.1 Procedimento de extração supercrítica em batelada

O procedimento de extração supercrítica foi iniciado pela limpeza do equipamento através da passagem de CO₂ supercrítico, seguido da despressurização do equipamento e introdução da porção de papel filtro incorporado de LCC no vaso de extração. Após a selagem o equipamento foi condicionado à pressão e temperatura do ponto experimental. Como sequência foi realizado o ajuste de vazão de CO₂ para 884 g/h e levantamento da massa de extrato a cada 10 minutos para elaboração da curva de extração.

A cada ponto experimental o processo de extração citado foi repetido de maneira a não haver interações entre os pontos experimentais por contaminação de extrações anteriores.

3.2.2 Procedimento de extração supercrítica contínua

O procedimento de extração supercrítica foi iniciado pela limpeza do equipamento através da passagem de CO₂ supercrítico e etanol 96%, seguido da despressurização do equipamento e introdução da porção de esferas de vidro no vaso de extração. Após a selagem o equipamento foi condicionado à pressão e temperatura do ponto experimental. Foi realizado o ajuste de LCC Técnico introduzido ao sistema pela bomba Teledyne ISCO 260D para 0,112 mL/min e fluxo de CO₂ de 884 g/h, seguido do levantamento da massa de extrato a cada 10 minutos para elaboração da curva de extração.

A cada ponto experimental o procedimento foi repetido de maneira a não haver interações entre os pontos experimentais por contaminação de extrações anteriores.

3.2.3 Análise dos extratos

As análises dos extratos foram realizadas de acordo com a proposta de Andrade *et al.* (2011). Foi iniciado o procedimento com a diluição da amostra em 1:100 de ciclohexano e adicionado sulfato de sódio anidro para remoção de vestígios de água. Para o gás de arraste foi utilizado hélio puro com vazão de 1,7 mL/min, injetor a temperatura de 280 °C, injeção de 1 µL em razão de split 1:10. A análise foi iniciada a 60 °C, sendo mantido durante 1 min, tendo um aumento de 4 °C/min até 120 °C. Então foi mantida esta temperatura por 2 min, seguido da elevação a 20 °C/min até 300 °C e mantendo essa temperatura por 3 min. A ionização por impacto de elétrons teve uma voltagem de 70 eV e a faixa de massa analisada de 40 a 450u.

3.2.4 Ajustes matemáticos

Foram feitas as regressões não lineares das curvas de extração pelo método de Gauss-Newton de forma iterativa. A relação entre a equação não linear e os dados é expressa como descrito na Equação 4:

$$M_i = f(t_i, M_\infty, k) + e_i \quad (4)$$

Onde M_i é a massa experimental em um determinado tempo t_i , f é a função do modelo e e_i é o erro aleatório. O modelo foi expandido em uma série de Taylor representado pela Equação 4.1:

$$f(t_i)_{j+1} = f(t_i)_j + \frac{\partial f(t_i)_j}{\partial M_\infty} \Delta M_\infty + \frac{\partial f(t_i)_j}{\partial k} \Delta k + e_i \quad (4.1)$$

Usando notação matricial a Equação 4.1 é reescrita como Equação 4.2:

$$[D] = [Z][\Delta A] + [E] \quad (4.2)$$

Onde $[D]$ é a matriz que representa as diferenças entre as medidas e os valores da função, $[Z]$ é a matriz das derivadas parciais da função calculada na aproximação inicial j , $[\Delta A]$ é a matriz que contém a variação nos valores parâmetros e $[E]$ é a matriz referente ao erro devido ao truncamento série.

Para a condição de que a diferença entre os valores dos dados e os valores da função seja mínima, as derivadas em relação aos parâmetros deve se anular. Este fato faz com que se possa ter as seguintes equações normais representadas pela Equação 4.3:

$$[Z_j]^T [D] = [Z_j]^T [Z_j] [\Delta A] \quad (4.3)$$

Foi determinado ΔA e conseqüentemente os parâmetros são atualizados iterativamente até a convergência, com critério de parada de quatro casas decimais, obtendo assim as massas estimadas para o tempo infinito de extração M_∞ e as constantes de extração k .

Após determinadas as constantes de extração k experimentalmente, foi realizado a regressão linear múltipla no programa Excel para a determinação do k teórico, tendo como variáveis de entrada pressão e temperatura. Para a determinação de M_∞ teórico foi realizada a regressão linear múltipla, tendo como variáveis de entrada pressão, temperatura e massa inicial de LCC M_0 .

3.2.5 Pontos experimentais

As condições foram experimentalmente reproduzidas de forma aleatória como descritas na Tabela 2, para reduzir interações entre experimentos de alguma das variáveis idênticas.

Tabela 2 – Procedimento de extrações.

Ponto	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	150	40
2	200	50
3	150	60
4	200	60
5	100	40
6	150	50
7	100	60
8	200	40
9	100	50

4 Resultados e discussão

4.1 Curvas de extração

As extrações conduzidas em batelada são representadas pela relação de massa de extrato (gramas) e tempo de extração (minutos), para as pressões de 100 bar pela Figura 7, 150 bar pela Figura 8 e 200 bar pela Figura 9.

Figura 7 – Curvas de extração 100 bar

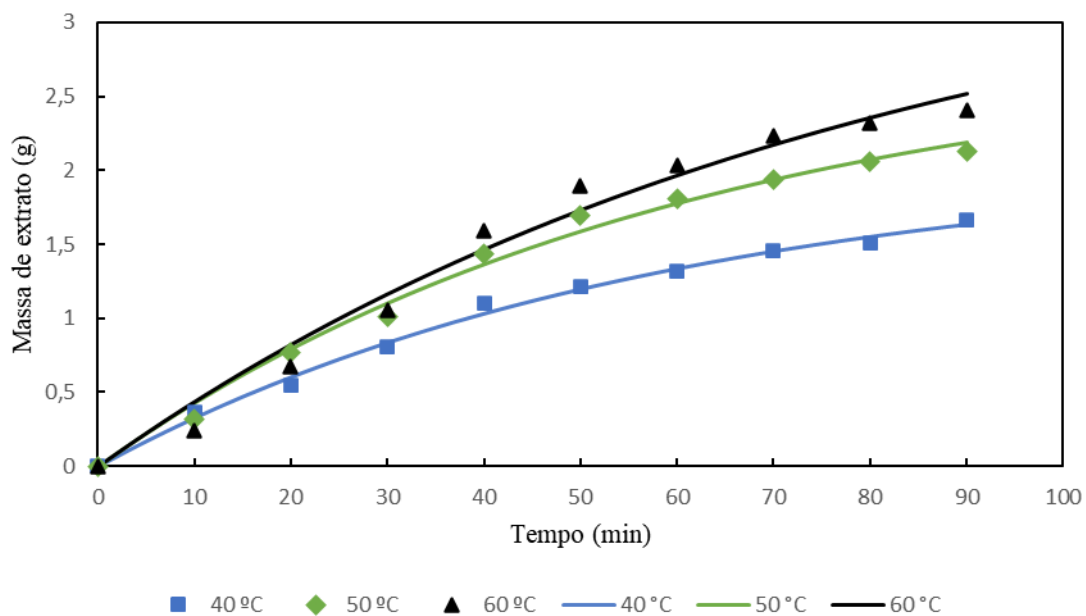


Figura 8 – Curvas de extração 150 bar.

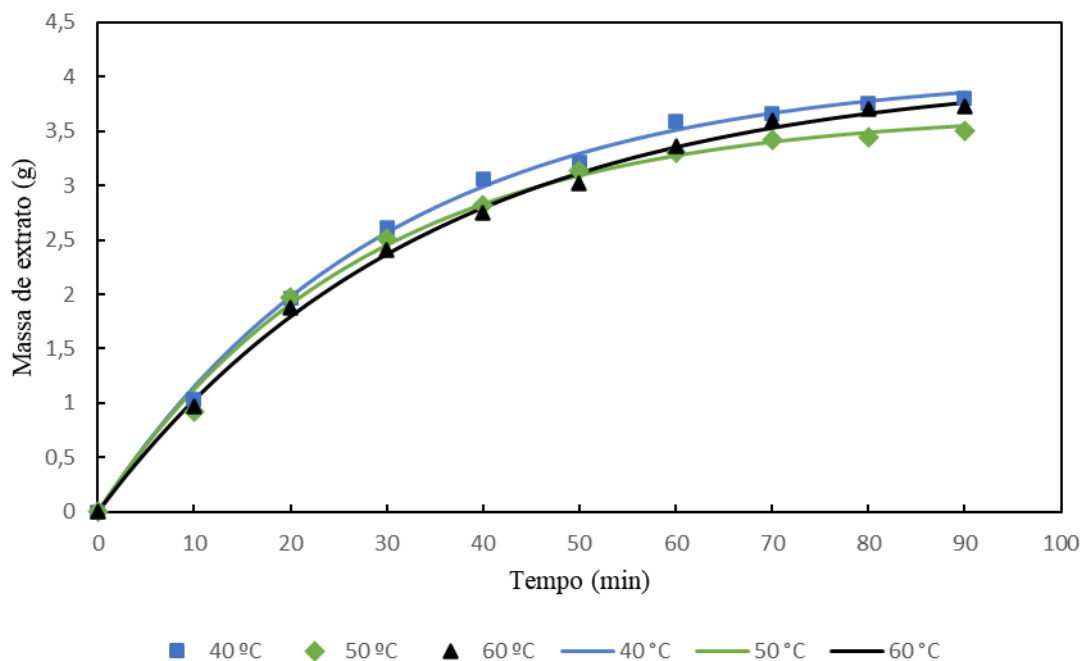
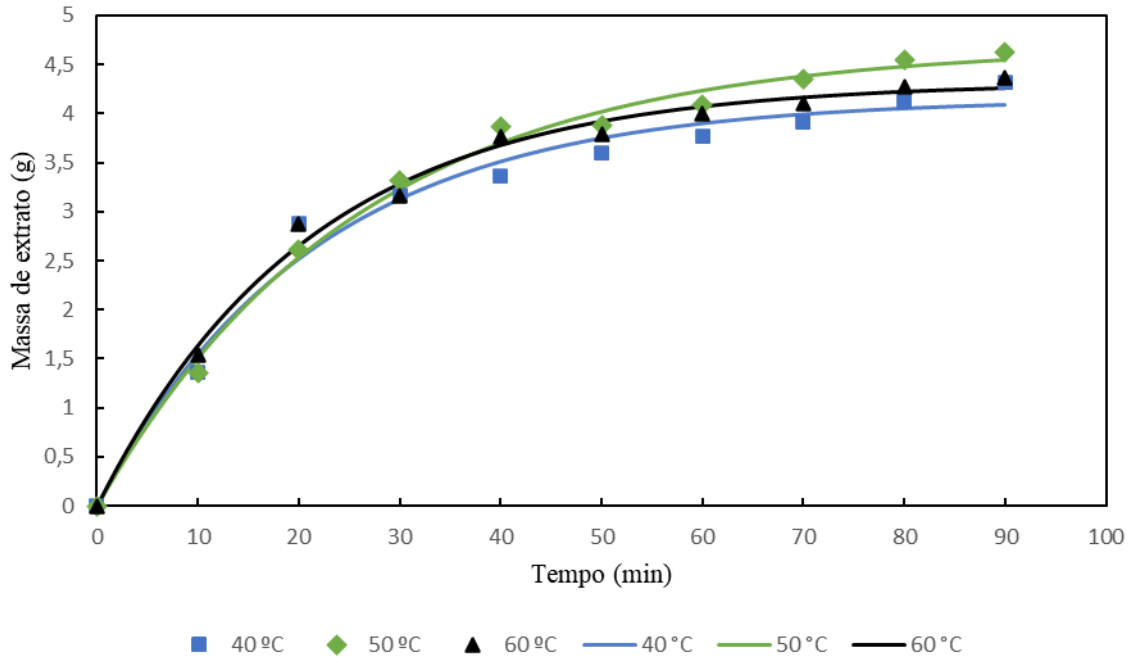


Figura 9 – Curvas de extração 200 bar



Foi observado o maior rendimento global em extrato (massa de extrato por massa de LCC) para condições em pressões mais elevadas, condizendo com estudos que apontam o aumento da solubilização de extratos ao elevar a pressão de dióxido de carbono supercrítico (Benelli, 2005; Santos *et al.*, 2006; Steffani, 2013; Silva *et al.*, 2014;).

4.2 Predição da constante de extração e massa de esgotamento

Baseando-se nas constantes de extração obtidas experimentalmente e modelagem matemática proposta foram determinados os coeficientes cinéticos do ajuste linear múltiplo para extrações em batelada, permitindo assim a predição do desempenho do processo para diferentes pressões e temperaturas não abordadas experimentalmente, apresentado na Equação 5.

$$k = -0,006075 - 0,000132T + 0,000291P \quad (5)$$

Para o ajuste são apresentadas as estatísticas da regressão na Tabela 3.

Tabela 3 – Estatísticas da regressão.

R²	Erro padrão	SQ	MQ
0,931	0,003	1,280.10 ⁻³	6,401.10 ⁻⁴

Através das massas M_{∞} e modelagem matemática proposta, foram determinados os coeficientes cinéticos do ajuste linear apresentados na Equação 6.

$$M_{\infty} = 5,395030 + 0,019515T + 0,039860P - 0,931951M_0 \quad (6)$$

Para a massa no esgotamento M_{∞} os fatores de maior relevância são a massa inicial M_0 de LCC utilizada para a extração e pressão do sistema supercrítico. Os fatores estatísticos da regressão são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Estatísticas da regressão.

R²	Erro padrão	SQ	MQ
0,823	0,429	4,286	1,428

4.3 Parâmetros de extração

Por meio das curvas de extração e modelagem matemática foram determinadas as constantes de extração relacionadas às suas condições de pressão e temperatura. Através da análise dos extratos por cromatografia gasosa e seus cromatogramas (Apêndice A), foram determinadas as seletividades em cardanol, representando o percentual mássico do componente em objetivo no extrato. A relação de condições e resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros, constantes de extração utilizado e seletividade em cardanol.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	k Experimental (min⁻¹)	k Teórico (min⁻¹)	Erro k (k Exp. – k Teo.)	Seletividade (%)
100	40	0,017190	0,017744	0,000553	92,06
100	50	0,016461	0,016424	0,000037	97,24
100	60	0,012482	0,015105	0,002623	93,39
150	40	0,033442	0,032292	0,001150	86,30
150	50	0,036486	0,030973	0,005513	85,84
150	60	0,029268	0,029653	0,000385	92,41
200	40	0,046750	0,046840	0,000090	84,30
200	50	0,038957	0,045521	0,006564	98,01
200	60	0,047716	0,044201	0,003515	84,30

Tabela 6 – Parâmetros, constantes de extração utilizado e seletividade em cardanol.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	M_{∞} Experimental (min ⁻¹)	M_{∞} Teórico (min ⁻¹)	Erro M_{∞} (M_{∞} Exp. – M_{∞} Teo.)	Rendimento (%)
100	40	2,076	2,570	0,494616	24,30
100	50	2,829	2,684	0,144994	29,84
100	60	3,732	3,329	0,402926	35,00
150	40	4,051	3,646	0,405273	56,61
150	50	3,684	3,968	0,284164	51,35
150	60	4,053	4,281	0,227716	53,96
200	40	4,154	4,168	0,013464	59,91
200	50	4,692	4,347	0,344783	62,05
200	60	4,316	4,594	0,278016	57,33

As diferentes condições de pressão e temperatura são responsáveis por gerar uma variação no processo de transferência de massa e, conseqüentemente, alterar a difusibilidade de certos compostos. Como resultado foi possível observar o maior rendimento mássico e seletividade em cardanol para a condição de 50 °C e 200 bar, confirmando a aproximação ao ponto ótimo 47 °C e 200 bar descrito por Lorenski (2022).

Foi observado o aumento da massa de esgotamento M_{∞} com a elevação da pressão dos processos de extração como descrito na Tabela 6. Esse aumento é reflexo da maior solubilização de compostos de polaridade em pressões mais altas, resultando no maior rendimento de extração (massa de extrato por massa inicial de LCC) e deixando retido na matriz uma menor parte de LCC. A relação da massa de LCC, M_r , retida na matriz em um tempo infinito de extração é então descrita na Equação 7.

$$M_r = M_0 - M_{\infty} \quad (7)$$

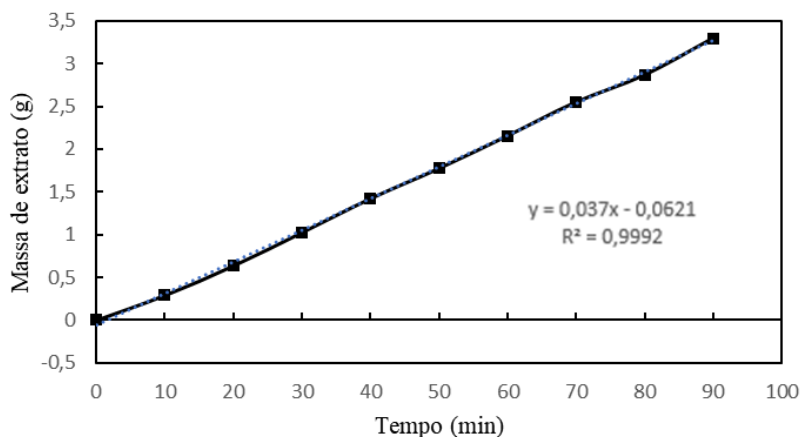
A simulação de extração em diferentes pressões e temperaturas é realizada pela utilização da Equação 5 e Equação 6, onde após definidas, a constante de extração k e massa de esgotamento M_{∞} , a massa de extrato em qualquer tempo da extração em batelada é simulada de acordo com a Equação 1.2.

$$M(t) = M_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (1.2)$$

4.4 Extração supercrítica contínua

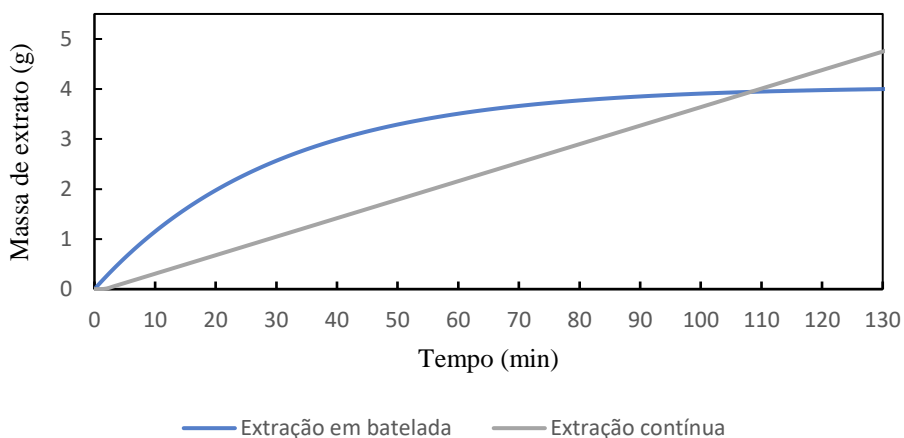
Foram construídas as curvas de extração para um sistema com injeção contínua de LCC para simular um processo industrial.

Figura 10 – Curva de extração contínua a 150 bar e 40 °C.



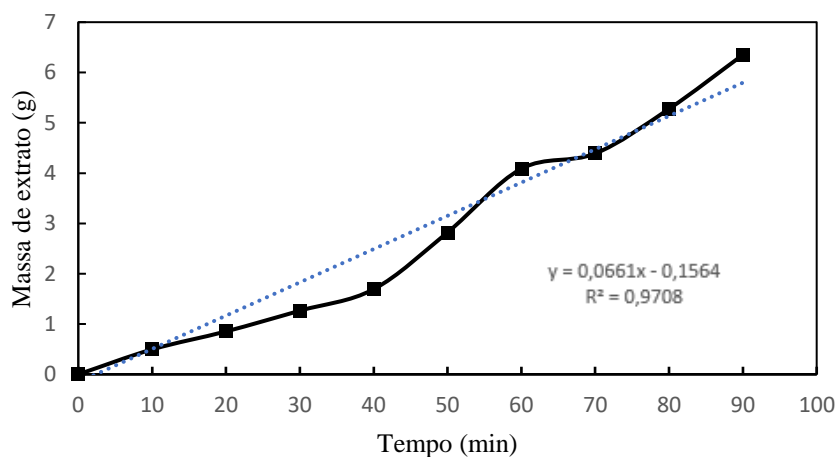
Nas condições de 150 bar, 40 °C e 90 minutos de extração foi verificado o processo de extração com taxa de remoção de cardanol constante e com rendimento médio de 27,06% em massa de extrato por massa de LCC introduzido no sistema e seletividade de 88,30% em cardanol (Cromatograma disponível no Apêndice B). Para 90 minutos de extração o processo em batelada é apresentado como mais eficiente com um gasto de 338 g de dióxido de carbono por grama de extrato, enquanto o processo de extração contínua utiliza 402 g de dióxido de carbono por grama de extrato. Em tempos de extração superiores a 108 minutos a extração com o leito em batelada tende ao esgotamento, enquanto a extração contínua segue com seu rendimento fixo como apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Curvas de extração de 150 bar e 40 °C em batelada e contínua.



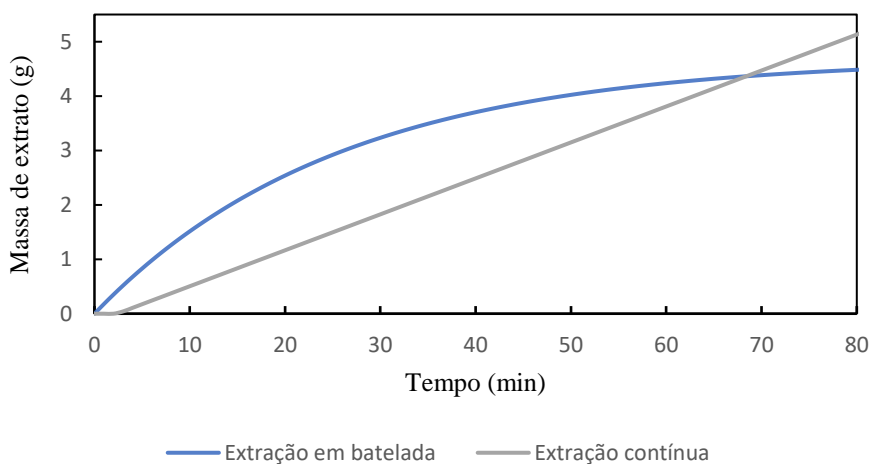
Nas condições de 200 bar, 50 °C e 90 minutos a extração contínua apresenta o rendimento médio de 51,53 % em massa e seletividade de 90,54 % em cardanol (Cromatograma disponível no Apêndice B), curva de extração é apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Curva de extração contínua a 200 bar e 50 °C.



Para o tempo 90 minutos de extração em batelada são gastos 286 g de dióxido de carbono por grama de extrato, enquanto para extração contínua são gastos 208 g de dióxido de carbono por grama de extrato. Para tempos de extração superiores a 68 minutos o rendimento de extração da extração contínua é superior, como apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Curvas de extração de 200 bar e 50 °C em batelada e contínua.



5 Conclusão

O processo de extração de cardanol com dióxido de carbono supercrítico surge como uma alternativa tecnológica e eficiente para a transformação de um resíduo agroindustrial em um produto de aplicação diversa. Através dos coeficientes de extração apresentados é possível a predição de sistemas com diferentes condições de temperatura e pressão, otimizando o rendimento e seletividade da extração em bateladas. Para o processo de extração contínua é necessário a análise das condições de processo e tempo de operação, apresentando maior eficiência de extração ao utilizar maiores períodos de operação. Modificações no sistema de extração como adição de reciclo para o dióxido de carbono, reciclo para o LCC introduzido ao sistema e purga do LCC podem apresentar uma redução de custos significativa para o processo em grande escala.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Rubem Vargas pelo apoio e orientações durante toda realização da pesquisa. Ao professor Dr. Eduardo Cassel pelas dicas e apoio ao procedimento de extração referente ao projeto. A toda equipe técnica do Laboratório de Operações Unitárias PUCRS pelo auxílio durante a realização das atividades. Aos meus pais Cristina e Charles por todo incentivo durante a graduação, apoiando emocionalmente e financeiramente. Aos demais amigos e familiares que contribuíram de alguma forma durante essa jornada.

6 Referências

- ARAÚJO, M. E. et al. **SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE PALMA E MODELAGEM DA DESSORÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**. Universidade Federal do Pará, 2021.
- CATCHPOLE, O. J.; VON KAMP, J.-C.; GREY, J. B. **Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide**. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4318-4324.
- CÉLIO, F.; DE FRANÇA, F. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES GLICOSÍDICOS A PARTIR DA AMILOSE E ALQUIL FENÓIS EXTRAÍDOS DO LCC**. Universidade Federal do Ceará, 2007.
- COUTO SILVA, F. **Universidade Federal do Rio de Janeiro ANÁLISE DO CARDANOL COMO SUBSTITUTO RENOVÁVEL DO NONILFENOL UTILIZANDO PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

DA, H.; FAÚLA, S. N. **Estudos visando à obtenção do LCC técnico e cardanol com a rastreabilidade exigida para prospecção de produtos de interesse biotecnológicos.** Universidade de Brasília, 2016.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINÉ, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: Kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 69–75, 5 nov. 2015.

ESPIRITO SANTO, Alexandre Timm do. **Caffeine and compounds with antioxidant activity extraction from yerba mate leaves by three processes: infusion, moderated electric field and supercritical fluid.** Porto Alegre, 2019. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

FEITOSA, J. P. A. et al. **Comparison Between Physico-Chemical Properties of the Technical Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and those Natural Extracted from Solvent and Pressing.** Universidade Federal do Ceará, 2011.

FERNANDO MOREIRA, L. B.; GONZÁLEZ ELIZABETE LUCAS, G. F. **Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfáltênicas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

FERREIRA, S. R.; MARTÍNEZ, J. **AValiação da Técnica de Extração, da Qualidade dos Extratos e Parâmetros para Ampliação de Escala Natália Mezzomo.** Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GAMA, E.; MENEZES, O. **EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (Astrocaryum vulgare) USANDO CO2 SUPERCRÍTICO VISANDO O AUMENTO DE ESCALA.** Universidade Federal do Pará, 2022.

HAMAD, F. B.; MUBOFU, E. B. **Potential biological applications of bio-based anacardic acids and their derivatives.** *International Journal of Molecular Sciences*. University of Dar es Salaam, 2015.

KUMORO, A. C.; HASAN, M. Modeling of supercritical carbon dioxide extraction of andrographolide from andrographis paniculata Leaves. **Chemical Engineering Communications**, v. 195, n. 1, p. 72–80, jan. 2008.

LORENSKI FERREIRA, CRISTINA. **Extração Supercrítica do Cardanol a partir do Líquido da Casca da Castanha de caju e sua Incorporação em matriz de PLGA: Modelagem Matemática e Avaliação da Atividade Citotóxica.** Porto Alegre. 2022. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. **DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE CAROTENÓIDES DE ÓLEOS DE ORIGEM VEGETAL COM CO2 SUPERCRÍTICO.** Universidade Federal do Pará, 2004.

MARTIN DO PRADO, J.; DRA MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES, P. **ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA EM LEITO FIXO**. Universidade Estadual de Campinas, 2005.

PAIVA, F. F. DE ASSIS. et al. **Processamento de castanha de caju**. Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. **Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter**. *Journal of Supercritical Fluids*, Universidade de Salerno, 2006.

SILVA et al. **EXTRAÇÃO DE ÉSTERES DE FORBOL DA TORTA DA SEMENTE DE *Jatropha curcas* USANDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

TAI, H. P.; BRUNNER, G. Extraction of Oil and Minor compounds from oil palm fruit with supercritical carbon dioxide. *Processes*, v. 7, n. 2, 1 fev. 2019.

STEFFANI, EVANDRO. **Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de óleo essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) utilizando CO₂**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

WITKOWSKI, A.; MAJKUT, M.; RULIK, S. Analysis of pipeline transportation systems for carbon dioxide sequestration. *Archives of Thermodynamics*, v. 35, n. 1, p. 117–140, 2014.

Anexo A

Cardanol identificado através do Índice de Retenção (IR) 1285, descritos por Andrade *et al.* (2011), Kumar *et al.* (2002) e Ferreira (2022). O método utilizado para análise não permitiu a diferenciação das estruturas do cardanol apresentadas pelos diferentes graus de insaturação do radical ligado a estrutura fenólica.

Figura 14 – Cromatograma LCC puro.

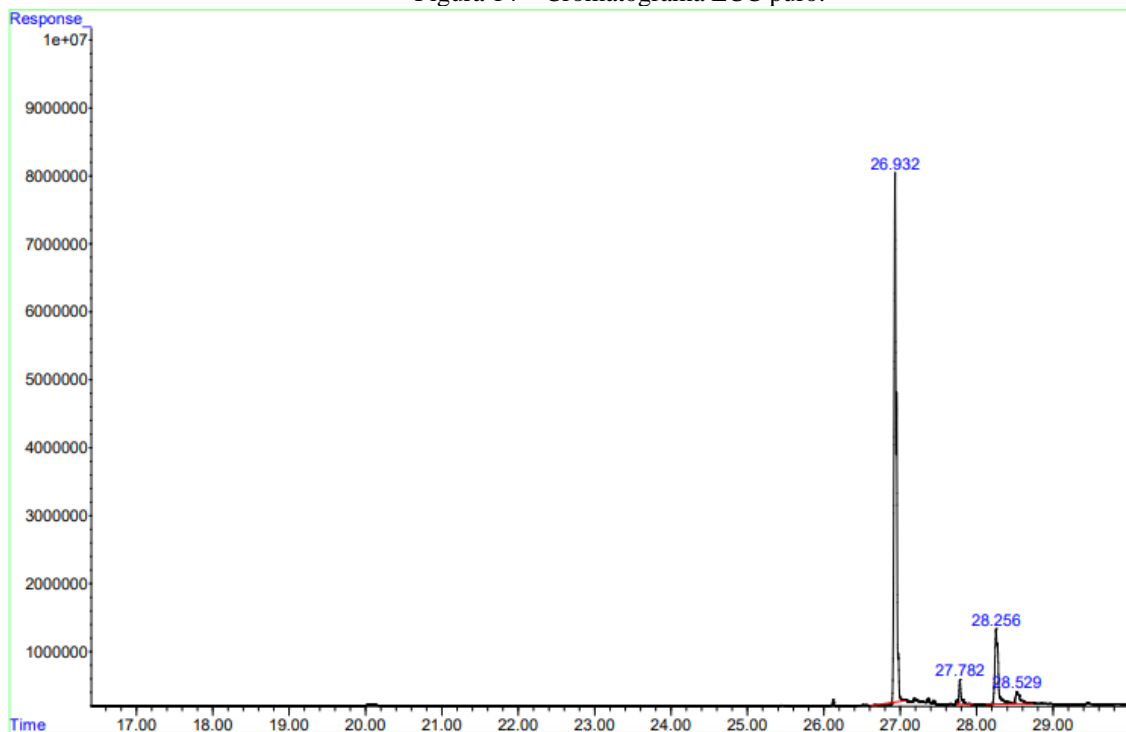


Tabela 7 – Dados do cromatograma LCC puro.

IR	Área percentual (%)
1285	77,27
1303	3,55
1313	15,89
1319	3,28

Figura 15 – Cromatograma 100 bar e 40 °C.

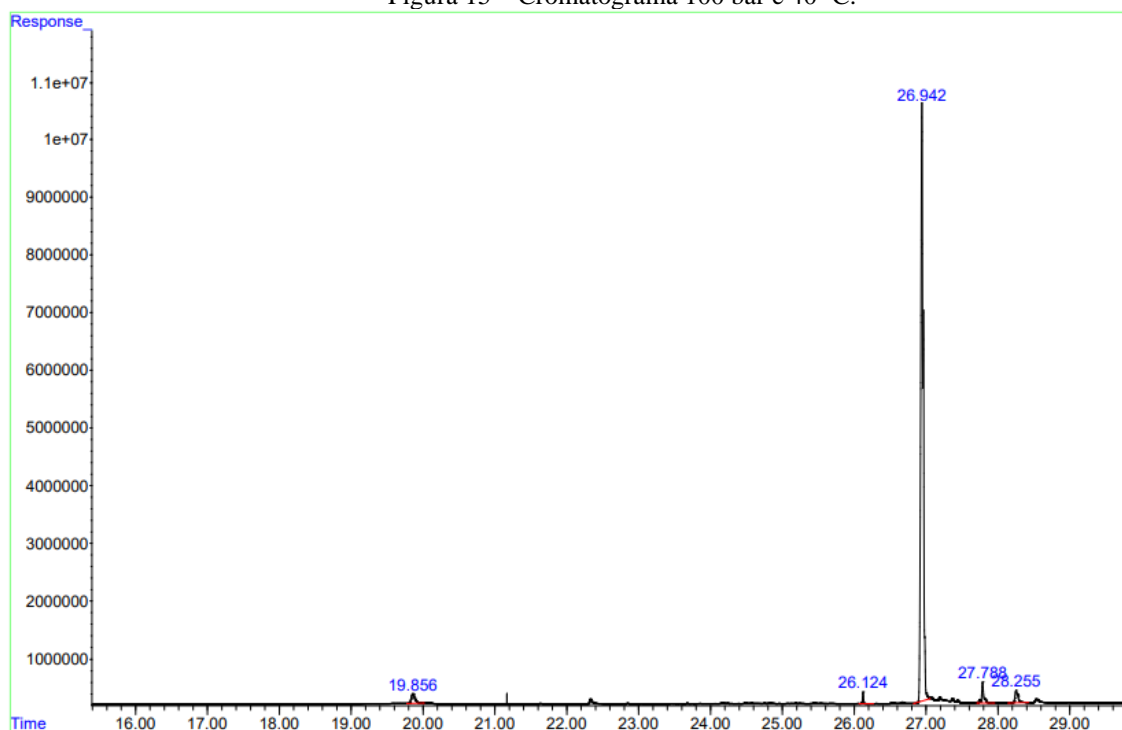


Tabela 8 – Dados do cromatograma 100 bar e 40 °C.

IR	Área percentual (%)
1143	2,15
1268	0,79
1285	92,06
1303	2,74
1313	2,26

Figura 16 – Cromatograma 100 bar e 50 °C.

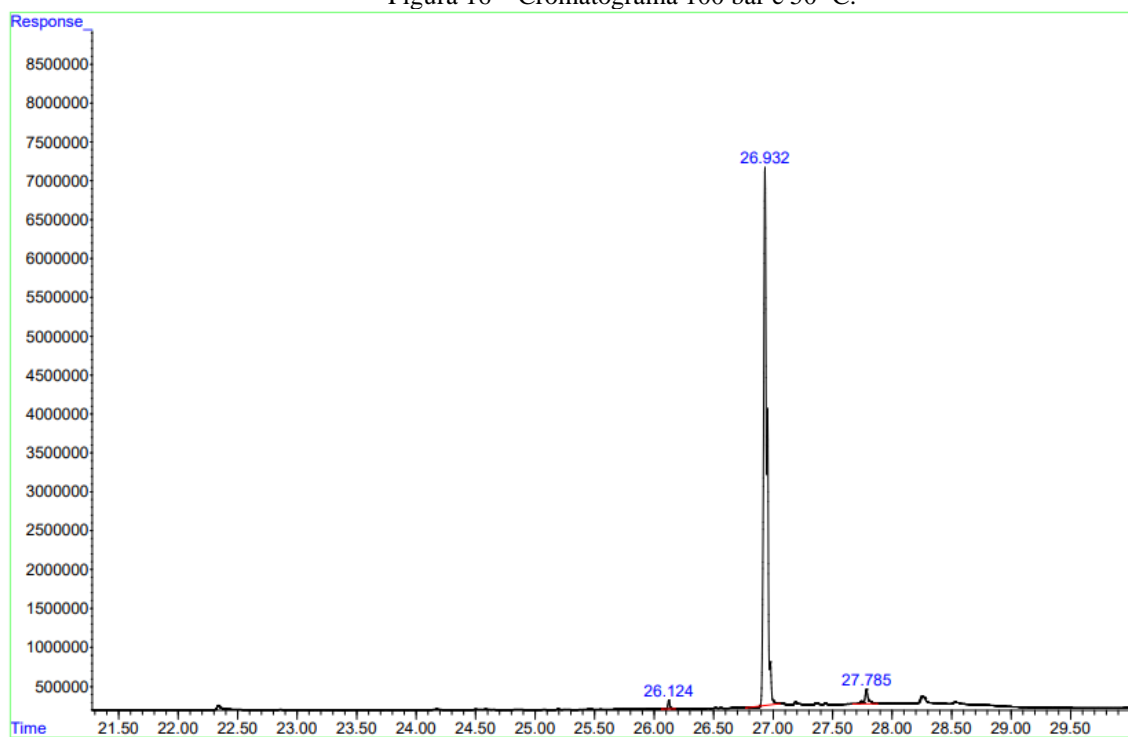


Tabela 9 – Dados do cromatograma 100 bar e 50 °C.

IR	Área percentual (%)
1285	97,23
1303	2,76

Figura 17 – Cromatograma 100 bar e 60 °C.

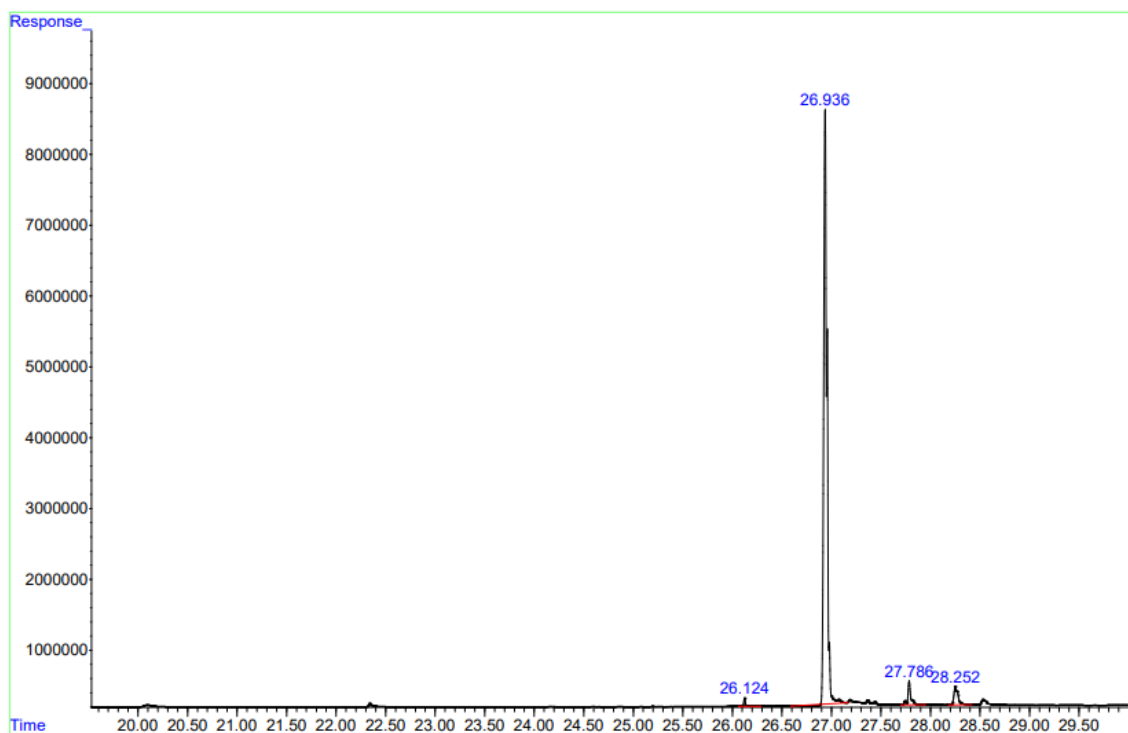


Tabela 10 – Dados do cromatograma 100 bar e 60 °C.

IR	Área percentual (%)
1285	93,39
1303	3,70
1313	2,91

Figura 18 – Cromatograma 150 bar e 40 °C.

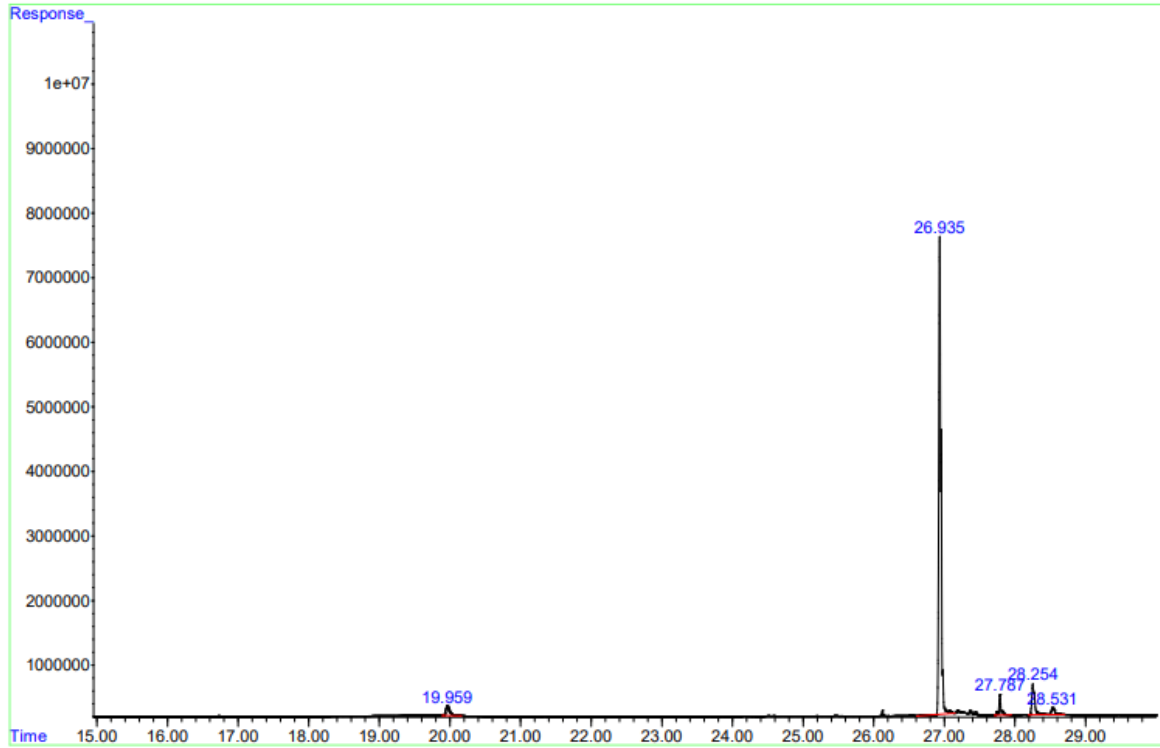


Tabela 11 – Dados do cromatograma 150 bar e 40 °C.

IR	Área percentual (%)
1285	3,01
1303	86,30
1313	3,49
1319	7,20

Fonte: Autor, 2022.

Figura 19 – Cromatograma 150 bar e 50 °C.

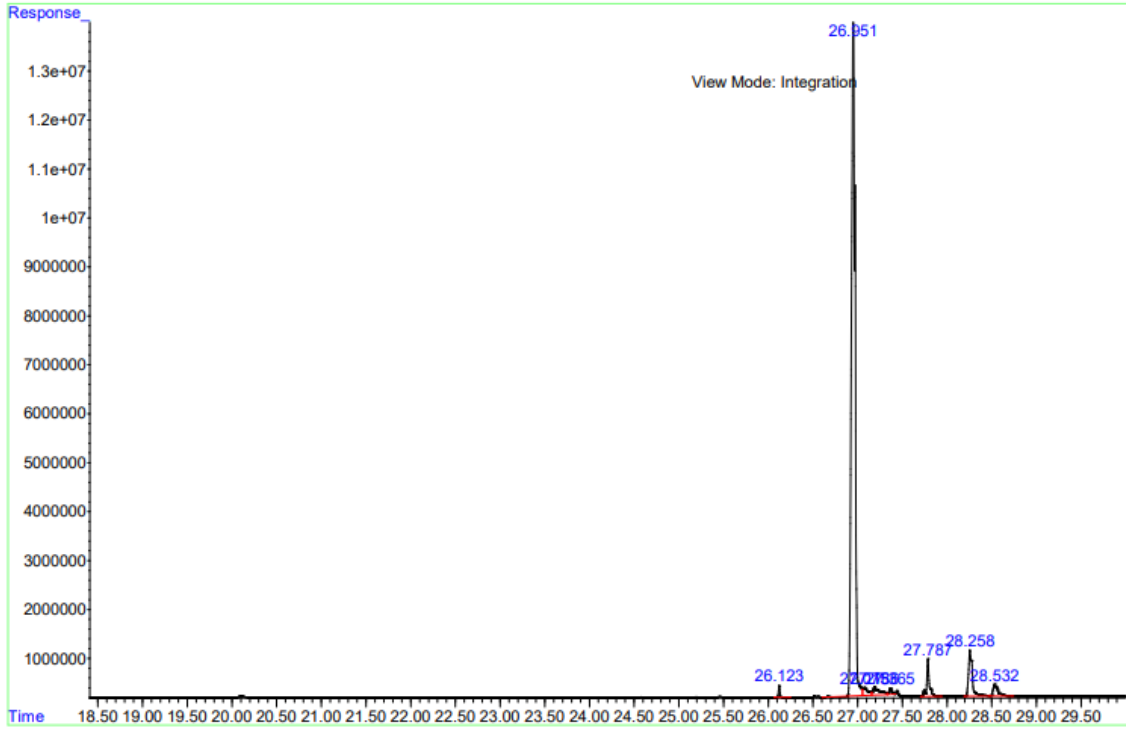


Tabela 12 – Dados do cromatograma 150 bar e 50 °C.

IR	Área percentual (%)
1268	0,563529697
1285	85,84544796
1288	1,099698558
1290	1,251983607
1303	3,358487731
1313	5,987999216
1319	1,892853236

Figura 20 – Cromatograma 150 bar e 60 °C.

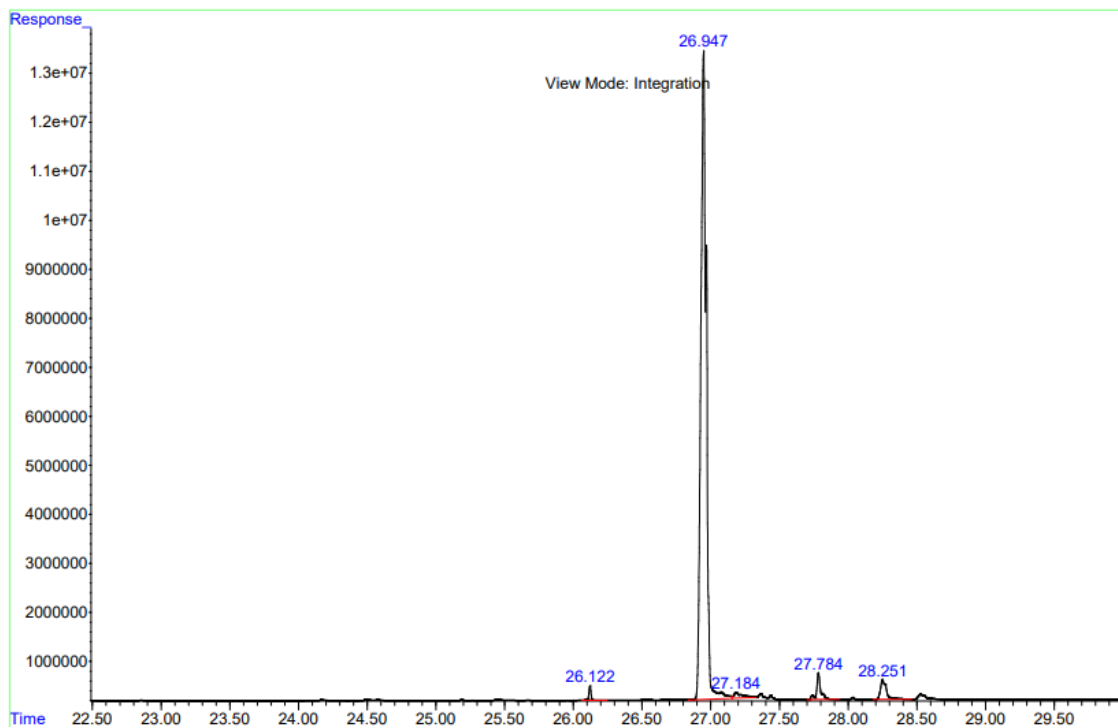


Tabela 13 – Dados do cromatograma 150 bar e 60 °C.

IR	Área percentual (%)
1143	2,15
1268	0,79
1285	92,06
1303	2,74
1313	2,26

Figura 21 – Cromatograma 200 bar e 40 °C.

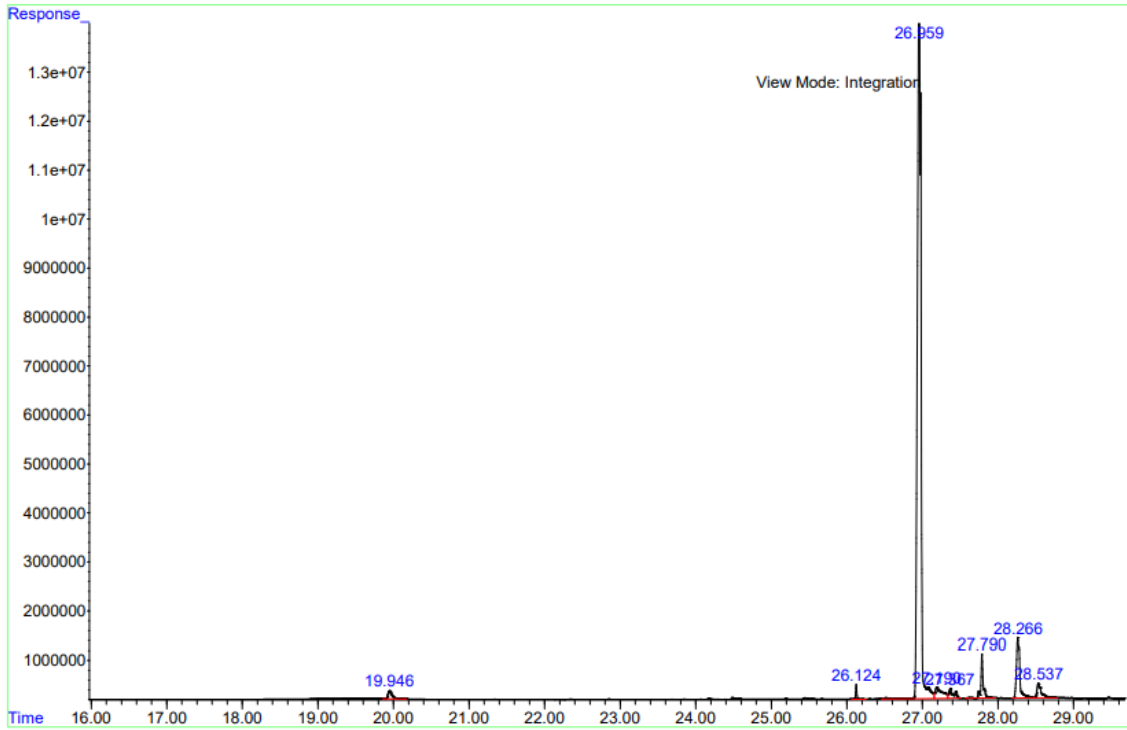


Tabela 14 – Dados do cromatograma 200 bar e 40 °C.

IR	Área percentual (%)
1145	1,12
1268	0,57
1285	84,30
1303	1,78
1313	0,51
1319	3,14
1145	6,60
1268	1,98

Figura 22 – Cromatograma 200 bar e 50 °C.

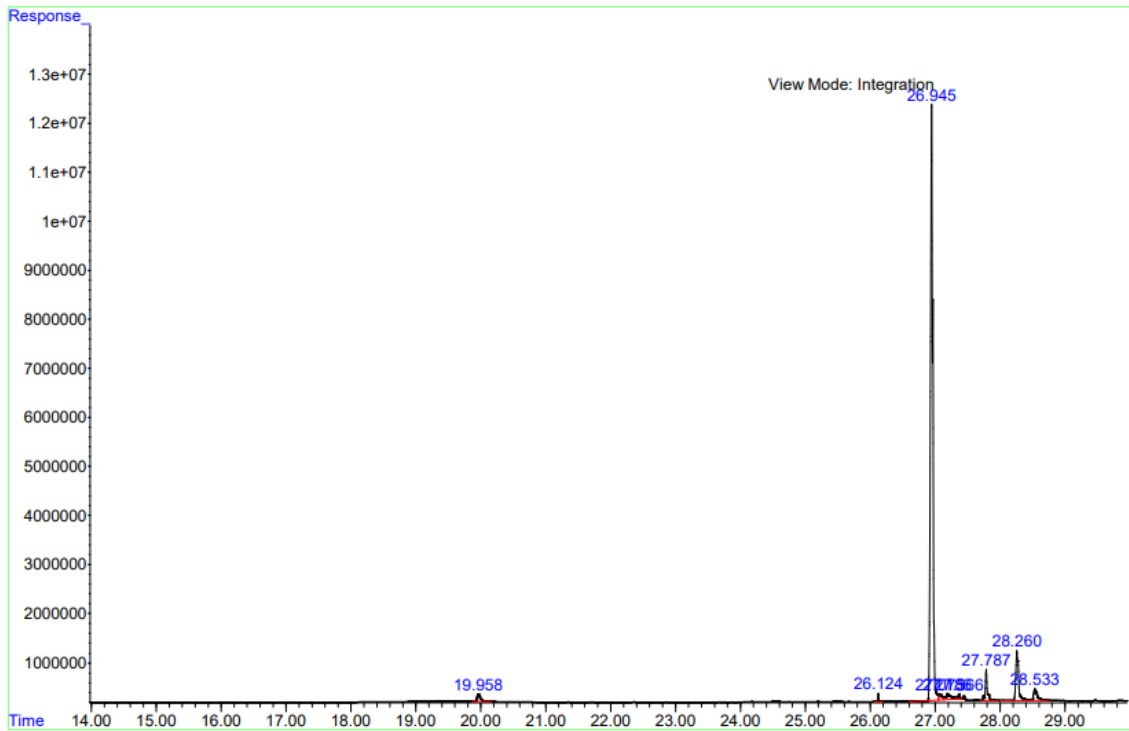


Tabela 15 – Dados do cromatograma 200 bar e 50 °C.

Área do pico	Área percentual (%)
1145	0,19
1268	0,06
1285	98,01
1303	0,44
1313	1,01
1319	0,29

Figura 23 – Cromatograma 200 bar e 60 °C.

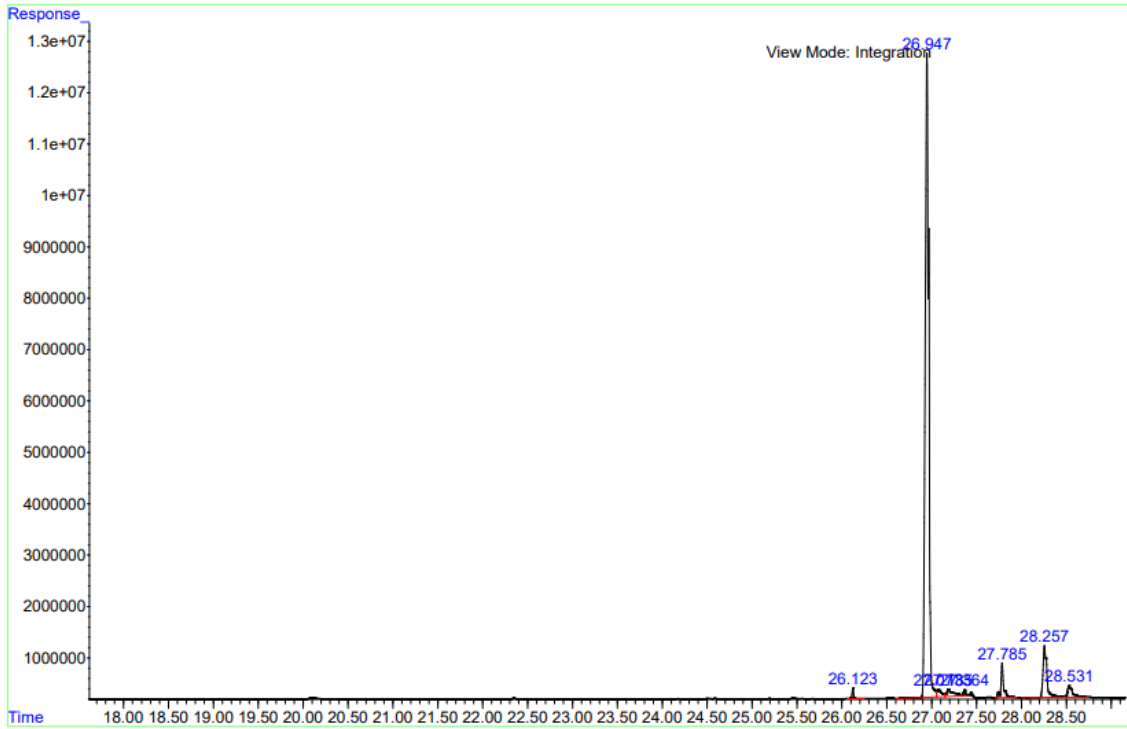


Tabela 16 – Dados do cromatograma 200 bar e 60 °C.

IR	Área percentual (%)
1266	0,56
1278	84,30
1287	1,02
1289	1,28
1301	3,39
1312	7,37
1318	2,09

Apêndice B

Figura 24 – Cromatograma extração contínua 150 bar e 40 °C.

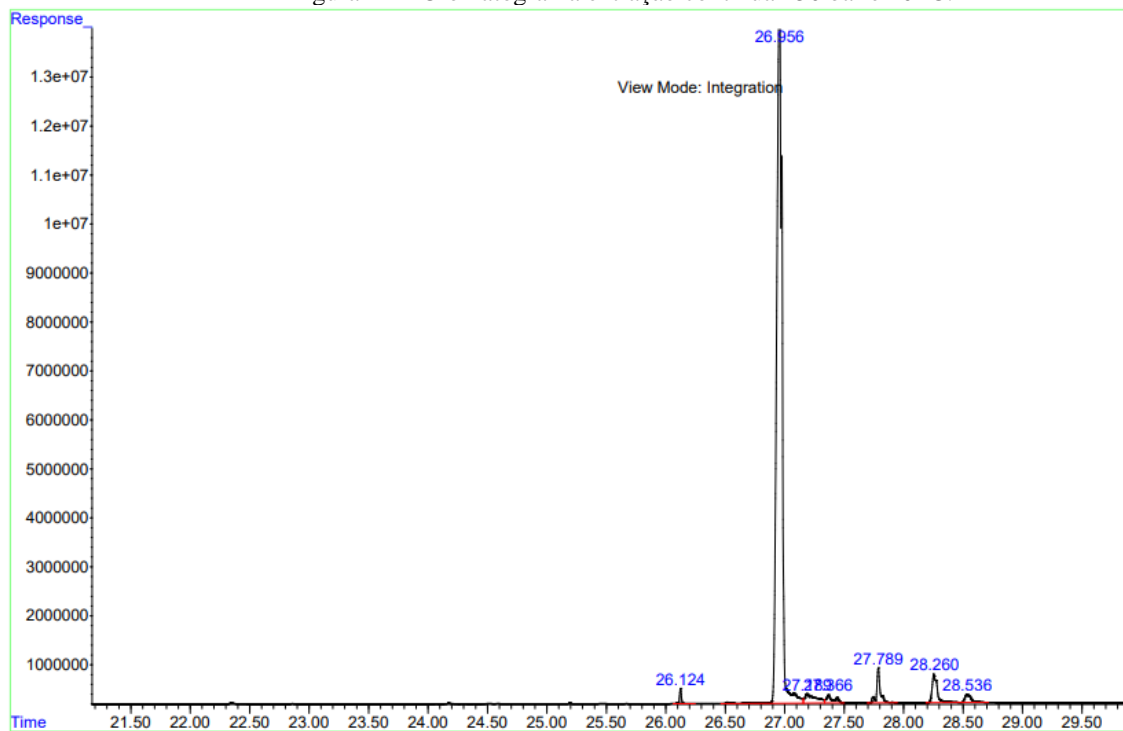


Tabela 17 – Dados do cromatograma extração contínua 150 bar e 40 °C.

IR	Área percentual (%)
1145	0,19
1268	0,06
1285	98,01
1303	0,44
1313	1,01
1319	0,29

Figura 25 – Cromatograma extração contínua 200 bar e 50 °C.

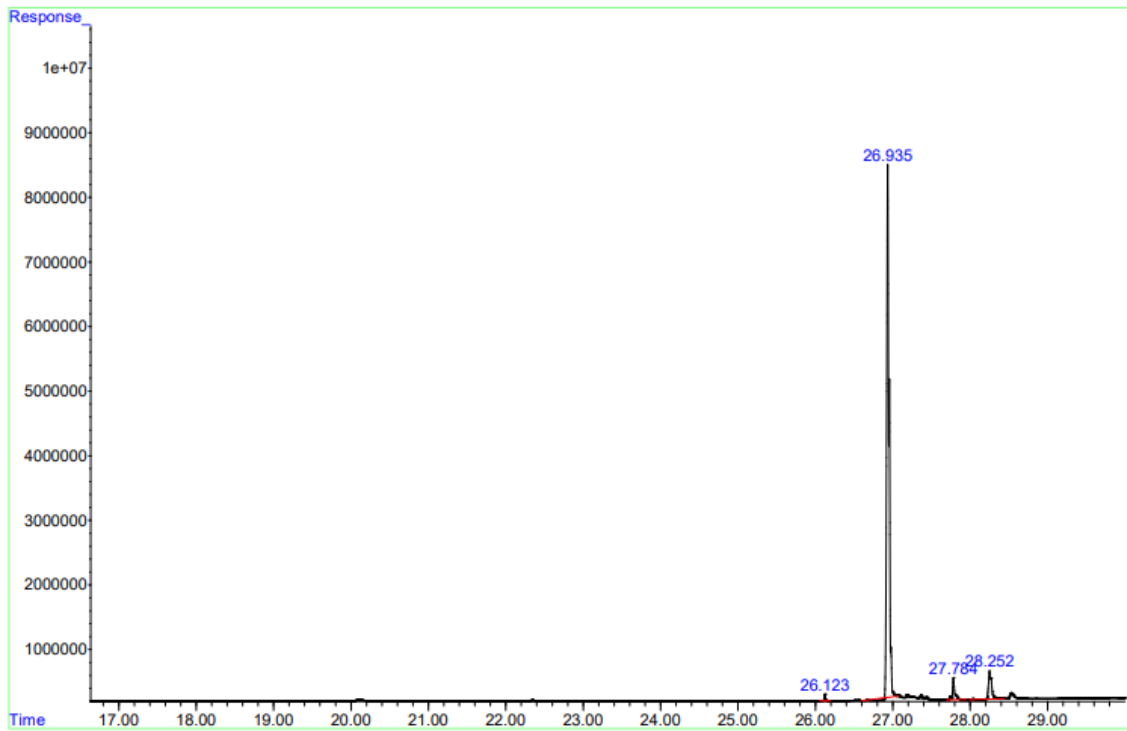


Tabela 18 – Dados do cromatograma extração contínua 200 bar e 50 °C.

IR	Área percentual (%)
1285	90,54
1303	3,45
1313	5,99