

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DA
SERINGUEIRA (*Hevea brasiliensis*): EXTRAÇÃO COM CO₂
SUPERCRÍTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA**

MATHEUS VIDAL BESSA

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DA
SERINGUEIRA (*Hevea brasiliensis*): EXTRAÇÃO COM CO₂
SUPERCRÍTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA**

MATHEUS VIDAL BESSA

Sob a Orientação de
Marisa Fernandes Mendes

e Coorientação de
Francisco Eduardo Aragão Catunda Jr

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

**Seropédica, RJ
Agosto de 2018**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B557 Bessa Bessa, Matheus Vidal, 1992-
Avaliação da composição do óleo da semente da
seringueira (*Hevea brasiliensis*): extração com CO₂
supercrítico e modelagem matemática / Matheus Vidal
Bessa. - 2018.
86 f.: il.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.
Coorientador: Francisco Eduardo Aragão Catunda Jr.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química, 2018.

1. Seringueira. 2. Solubilidade. 3. Ácidos Graxos.
4. Esqualeno. 5. Cinética. I. Mendes, Marisa
Fernandes, 1972-, orient. II. Catunda Jr, Francisco
Eduardo Aragão, 1978-, coorient. III Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós
graduação em Engenharia Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
Curso De Pós-Graduação Em Engenharia Química

MATHEUS VIDAL BESSA

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15 / 08 / 2018

Prof.^a. Dr.^a. Marisa Fernandes Mendes
(Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ) (Orientadora)

Prof.^a. Dr.^a. Vanessa Naciuk Castelo Branco
(Farmácia/UFF)

Prof. Dr. Luciano Ramos Suzart
(Instituto de Química/UFRRJ)

RESUMO

BESSA, Matheus Vidal. **Avaliação da composição do óleo da semente da seringueira (*Hevea brasiliensis*): Extração com CO₂ supercrítico e modelagem matemática.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

A seringueira é uma árvore proveniente da Bacia Amazônica, conhecida por conta da extração do látex. Esse produto é o principal interesse comercial da planta, sendo os subprodutos da extração do látex, como a madeira e a semente da árvore, desperdiçados na maioria das vezes. No entanto, a semente apresenta um óleo que contém diversas características e substâncias (ácidos linoleico e α -linolênico) que o tornam próprio para uso em indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmética e de resinas de tintas. Com isso, diferentes métodos de extração desse óleo da semente da seringueira têm sido utilizados, como Soxhlet, prensagem a frio, maceração, entre outros. Outra técnica, que tem despontado como alternativa é a extração usando CO₂ supercrítico. Neste estado, o fluido passa a ter um grande poder de solvatação e capaz de ser seletivo na extração de determinados compostos. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi extrair o óleo da semente da seringueira, utilizando o CO₂ como fluido supercrítico, em diferentes condições de temperatura (40 – 80 °C) e pressão (200 – 500 bar), avaliando a composição do extrato, prevendo a solubilidade do mesmo, e realizando a modelagem matemática da cinética do processo. Os experimentos foram conduzidos, adicionando 10 g de semente moída e seca a um extrator, conectado a uma bomba de alta pressão e a um banho termostatizado. Por despressurização, o óleo foi coletado com o uso de uma válvula micrométrica. A partir de um planejamento de experimentos, a condição que forneceu o maior rendimento (1,06%) foi a 500 bar e 60 °C. A partir da análise cromatográfica dos extratos, identificou-se a presença dos ácidos linoleico e linolênico, com a maior seletividade para a extração de cada um sendo, respectivamente, nas condições a 500 bar – 60 °C e 456 bar – 46 °C. Além dos ácidos, o esqualeno também foi identificado na grande maioria dos óleos extraídos por fluido supercrítico, sendo a maior seletividade para a extração a 244 bar – 46 °C. Quanto aos modelos cinéticos, o modelo de Sovová (1994) apresentou o melhor ajuste, representando a curva de extração, com um desvio relativo médio menor que 10%. Para os modelos de solubilidade, apenas o modelo de Gordillo *et al.* (1999) obteve o mesmo comportamento experimental, com desvio relativo de 1,23%.

Palavras-chave: seringueira, solubilidade, ácidos graxos, esqualeno, cinética, planejamento de experimentos.

ABSTRACT

BESSA, Matheus Vidal. **Evaluation of the composition of the rubber (*Hevea brasiliensis*) seed oil: extraction with supercritical CO₂ and mathematical modeling.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

The rubber tree is a tree from the Amazon Basin, known for its latex extraction. This product is the main commercial interest of the plant, and the by-products of latex extraction, such as wood and tree seed, are usually wasted. However, the seeds present an oil that contains several characteristics and compounds (linoleic and α -linolenic acids) that makes it ideal for food, pharmaceutical, cosmetic and resin industries. Different methods have been studied for oil extraction, including rubber seed oil, such as Soxhlet, cold pressing, maceration and others. Another technique, supercritical fluid extraction, has been studied as an alternative one for oil extraction. This is due to the great solvation power of the solvent, being selective for the extraction of certain compounds. Thus, the objective of this work was to extract the rubber tree oil using supercritical fluid under different conditions of temperature and pressure, performing a modeling of the kinetics and solubility of these extractions. The experiments were done adding 10 g of ground and dried rubber seed to a 42 mL extractor, coupled to a CO₂ line, which contains a high pressure pump and a CO₂ cylinder, and a thermostated bath. The sampling occurred by depressuring through a micrometer valve. The pressures (200-500 bar) and temperatures (40-80 °C) of the experiments were defined by an experimental design. The experimental condition with the highest yield (1.06%) was at 500 bar and 60 °C. From the chromatographic analysis of the extracts, the presence of linoleic and linolenic acids was identified, with the highest selectivity, respectively, in the conditions at 500 bar - 60 °C and 456 bar - 46 °C. Another important component, squalene was also identified in most of the oils extracted by supercritical fluid, with the highest selectivity at 244 bar - 46 °C. Among the kinetics model, the Sovová model (1994) presented the best fit, representing the extraction curves, with a mean relative deviation lower than 10%. Only the solubility model of Gordillo *et al.* (1999) had the same experimental behavior, with a relative deviation of 1.23%.

Keywords: rubber tree, solubility, fatty acids, squalene, kinetics, experimental design.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por cuidar de mim e me conduzir para Sua vontade em todos os momentos da minha vida;

Aos meus pais, Josemar Cabral Ribeiro Bessa e Claudia Vidal Bessa, e ao meu irmão, Thomás Vidal Bessa, por sempre me apoiarem e cuidarem de mim em todos os momentos da minha vida;

À minha namorada, Nathane Mattos de Andrade, por estar ao meu lado durante esse período, por seu amor e por seu estímulo em todo o processo;

À minha orientadora, Marisa Fernandes Mendes, por toda sua ajuda no meu desenvolvimento através de todos os momentos desde a minha Iniciação científica até o meu mestrado;

Ao meu coorientador, Francisco Eduardo Aragão Catunda Jr, por toda a ajuda durante todo o período do mestrado;

Aos alunos do LTAB, Ramon, Isac, Bruno, Igor, Marianne, Camila, Raysa e Isabela, que me ajudaram em todo o processo;

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFRRJ;

À UFRRJ;

Aos órgãos de fomento CAPES, FAPERJ e CNPq.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Extração do látex do tronco da seringueira.....	4
Figura 2 - Fórmula estrutural do Cis-1,4-poliisoprene.....	5
Figura 3 - Ilustração da semente.....	6
Figura 4 - Ácidos α -linolênico (a) e linoleico (b).....	7
Figura 5 - Diagrama de fases de uma substância simples (CO ₂).....	12
Figura 6 - Semente de seringueira antes do pré-tratamento.....	16
Figura 7 - Semente de seringueira após o pré-tratamento.....	16
Figura 8 - Esquema ilustrativo do processo de extração usando CO ₂ supercrítico.....	18
Figura 9 - Três períodos distintos da cinética de extração com fluido supercrítico.....	20
Figura 10 - Curvas de extração do óleo da semente da seringueira para todas as condições operacionais, usando CO ₂ supercrítico.....	29
Figura 11 - Curvas de extração a 60 °C, variando a pressão de 200, 350 e 500 bar.....	30
Figura 12 - Curvas de extração a 46 °C, variando a pressão de 244 e 456 bar.....	30
Figura 13 - Curvas de extração a 74 °C, variando a pressão de 244 e 456 bar.....	30
Figura 14 - Curvas de extração a 244 bar variando a temperatura de 46 e 74 °C.....	31
Figura 15 - Curvas de extração a 456 bar variando a temperatura de 46 e 74 °C.....	31
Figura 16 - Curvas de extração a 350 bar, variando a temperatura de 40, 60 e 80 °C.....	32
Figura 17 - Gráfico de Pareto da análise do processo de extração do óleo.....	33
Figura 18 - Superfície de resposta relacionando o rendimento da extração em função da temperatura e da pressão.....	34
Figura 19 - Rendimento (e%) de esqualeno para cada condição experimental, avaliando experimentos submetidos a mesma pressão.....	39
Figura 20 - Rendimento (e%) de esqualeno para cada condição experimental, avaliando experimentos conduzidos a mesma temperatura.....	39
Figura 21 - Solubilidades experimentais do óleo da semente da seringueira para todas as condições experimentais.....	41
Figura 22 - Solubilidades experimentais do esqualeno para todas as condições experimentais.....	41
Figura 23 - Superfície de resposta relacionando a solubilidade do óleo da semente de seringueira com a pressão e a temperatura.....	42
Figura 24 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.....	44
Figura 25 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Esquivel <i>et al.</i> (1999), a 200 bar-60 °C, 244 bar-46 °C e 200 bar-74 °C.....	45
Figura 26 - Curvas experimental e predita para os modelos de Reverchon e Osseo (1994) e Zekovic (2003), a 350 bar e 60 °C.....	47
Figura 27 - Curvas experimental e predita pelos modelos de Brunner (1984) e Kandiah e Spiro (1990) da extração do óleo da semente da seringueira, a 500 bar e 60 °C.....	48
Figura 28 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Tan e Liou (1989), a 500 bar-60 °C, 456 bar-46 °C e 456 bar-74 °C.....	49
Figura 29 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.....	61
Figura 30 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.....	61
Figura 31 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Esquivel <i>et al.</i> (1999), a 350 bar-40 °C, 350 bar-60 °C e 350 bar-80 °C.....	62
Figura 32 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Esquivel <i>et al.</i> (1999), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.....	62

Figura 33 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Reverchon e Osseo (1994), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.	63
Figura 34 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Reverchon e Osseo (1994), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.	63
Figura 35 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Reverchon e Osseo (1994), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.	64
Figura 36 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Zekovic <i>et al.</i> (1994), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.	64
Figura 37 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Zekovic <i>et al.</i> (1994), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.	65
Figura 38 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Zekovic <i>et al.</i> (1994), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.	65
Figura 39 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.	66
Figura 40 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.	66
Figura 41 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.	67
Figura 42 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.	67
Figura 43 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.	68
Figura 44 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.	68
Figura 45 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Tan e Liou (1989), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.	69
Figura 46 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Tan e Liou (1989), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.	69
Figura 47 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 200 bar e 60 °C.	70
Figura 48 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 244 bar e 46 °C.	70
Figura 49 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 244 bar e 74 °C.	70
Figura 50 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 350 bar e 40 °C.	71
Figura 51 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 350 bar e 60 °C.	71
Figura 52 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 350 bar e 80 °C.	71
Figura 53 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 456 bar e 46 °C.	72
Figura 54 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 456 bar e 74 °C.	72
Figura 55 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 500 bar e 60 °C.	72
Figura 56 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por Soxhlet.	73
Figura 57 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 500 bar e 60 °C sem adição de cosolvente.	73

Figura 58 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 500 bar e 60 °C com adição de cosolvente..... 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis temperatura e pressão.	18
Tabela 2 - Apresentação dos níveis das variáveis codificadas e a variação da temperatura e pressão, para os 11 experimentos.....	19
Tabela 3 - Porosidade do leito, densidade aparente e teor de umidade da amostra.	27
Tabela 4 - Massa e rendimentos obtidos nas extrações utilizando Soxhlet.	28
Tabela 5 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, assim como a massa extraída, os rendimentos e o tempo em cada condição estudada.	28
Tabela 6 - Fatores, coeficiente de regressão, p-valor e erro padrão calculados a partir dos resultados experimentais.	33
Tabela 7 - Comparação entre as massas e rendimentos das extrações com e sem cosolvente.	34
Tabela 8 - Compostos identificados e composição dos óleos para cada condição experimental.....	36
Tabela 9 – Massa (g) de esqualeno extraído por kg de óleo extraído nas condições com maior composição de esqualeno.	38
Tabela 10 - Condições operacionais e a solubilidade do óleo e do esqualeno para todas as condições experimentais.....	41
Tabela 11 - Fatores, coeficiente de regressão, p-valor e erro padrão calculados a partir dos resultados experimentais.	42
Tabela 12 - Condições operacionais de pressão e temperatura para cada experimento, parâmetros estimados para o modelo de Sovová (1994), DRM% e a densidade do fluido.	43
Tabela 13 - condições operacionais de pressão e temperatura na extração, os parâmetros estimados para o modelo de Esquivel et al. (1999) e o DRM%.	45
Tabela 14 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, os parâmetros estimados para o modelo de Reverchon e Osseo (1994) e o DRM%.	46
Tabela 15 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, os parâmetros estimados para o modelo de Zeković et al. (2003) e o DRM%.	46
Tabela 16 - Condições operacionais de pressão e temperatura, parâmetros estimados para o modelo de Kandiah e Spiro (1990) e DRM%.	47
Tabela 17 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, parâmetros estimados para o modelo de Brunner (1994) e DRM%.	48
Tabela 18 - Condições operacionais de pressão e temperatura, parâmetros estimados para o modelo de Tan e Liou (1989) e DRM%.	49
Tabela 19 - Modelos de solubilidade, parâmetros e DRM% obtido em cada modelo de solubilidade.....	51

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Teor de umidade da amostra.....	17
Equação 2 – Densidade aparente do leite.....	17
Equação 3 – Porosidade do leite.....	17
Equação 4 – Reverchon e Osseo (1994).....	21
Equação 5 – Rendimento normalizado.....	21
Equação 6 – Reverchon e Osseo (1994) modificada.....	21
Equação 7 – Modelo de Zekovic <i>et al.</i> (2003).....	21
Equação 8 – Modelo de Esquível <i>et al.</i> (1999).....	22
Equação 9 – Rendimento por carga livre de soluto (e%).....	22
Equação 10 – Modelo de Sovová (1994).....	22
Equação 11 – Cálculo do q_m do modelo de Sovová (1994).....	22
Equação 12 – Cálculo do q_n do modelo de Sovová (1994).....	22
Equação 13 – Cálculo do Z_w do modelo de Sovová (1994).....	23
Equação 14 – Cálculo do Z do modelo de Sovová (1994).....	23
Equação 15 – Cálculo do W do modelo de Sovová (1994).....	23
Equação 16 – Modelo de Brunner (1984).....	23
Equação 17 – Rendimento padrão (R%).....	23
Equação 18 – Modelo de Kandiah e Spiro (1990).....	24
Equação 19 – Equação diferencial 1 do modelo de Tan e Liou (1989).....	24
Equação 20 – Condição de contorno 1 do modelo de Tan e Liou (1989).....	24
Equação 21 – Condição de contorno 2 do modelo de Tan e Liou (1989).....	24
Equação 22 – Equação diferencial 2 do modelo de Tan e Liou (1989).....	24
Equação 23 – Condição de contorno 3 do modelo de Tan e Liou (1989).....	24
Equação 24 – Modelo de Tan e Liou (1989).....	24
Equação 25 – Solubilidade experimental.....	25
Equação 26 – Modelo de Chrastil (1982).....	25
Equação 27 – Modelo de Adachi e Lu (1983).....	25
Equação 28 – Modelo de Del Valle e Aquilera (1988).....	25
Equação 29 – Modelo de Yu <i>et al.</i> (1994).....	26
Equação 30 – Modelo de Gordillo <i>et al.</i> (1999).....	26
Equação 31 – Desvio Relativo Médio (DRM).....	26
Equação 32 – Rendimento do óleo extraído, em função da pressão e temperatura.....	32
Equação 33 – Solubilidade do óleo extraído, em função da pressão e temperatura.....	42

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivo.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1 A seringueira	4
3.2 Características das sementes da seringueira.....	6
3.3 Extração do óleo da seringueira a partir de técnicas convencionais de extração	7
3.4 Fluido Supercrítico.....	11
3.5 Extração de óleo de semente de seringueira utilizando fluido supercrítico	13
4. Materiais e Métodos.....	15
4.1 Materiais.....	15
4.1.1 Semente de seringueira	15
4.1.2 Solventes	15
4.2 Métodos.....	15
4.2.1 Pré-tratamento da semente da seringueira: Descascamento, moagem, secagem e análise granulométrica.....	15
4.2.2 Determinação do teor de umidade da amostra, densidade aparente e porosidade do leito	17
4.2.3 Extração do óleo por solvente utilizando Soxhlet.....	17
4.2.4 Procedimento Experimental: Extração com fluido supercrítico	17
4.2.4.1 Extração com fluido supercrítico: aparato experimental	17
4.2.4.2 Planejamento de Experimentos.....	18
4.2.4.3 Extração com fluido supercrítico com cosolvente	19
4.2.5 Análise cromatográfica	19
4.3 Modelagem Matemática do processo de extração	20
4.3.7 Modelos de Solubilidade.....	24
4.3.8 Análise dos modelos cinético e de solubilidade (desvio relativo médio)	26
5. Resultados e Discussões	27
5.1 Características da matéria prima	27
5.2 Extração Convencional (Soxhlet)	27
5.3 Extração com CO ₂ supercrítico	28
5.4 Extração com CO ₂ supercrítico com adição de cosolvente (etanol).....	34
5.5 Análise dos extratos	35
5.6 Solubilidade experimental.....	40
5.7 Modelagem matemática	43
5.7.1 Estudo da Cinética do Processo de Extração	43
5.7.2 Modelos de solubilidade	50
6. Conclusões e Sugestões	52
Referências Bibliográficas	54

ANEXO I – Gráficos com o resultado dos modelos de todas as condições experimentais	61
ANEXO II – Cromatogramas das análises em cromatografia em fase gasosa dos óleos extraídos da semente da Seringueira.....	70

1. Introdução

A seringueira (*Hevea brasiliensis*) é uma planta originária da América do Sul, principalmente das regiões da Bacia Amazônica, ocupando regiões de países como Brasil, Peru, Venezuela, Colômbia e Bolívia. Por conta do principal produto produzido a partir dela, o látex, ela tem uma importância na História do Brasil, conhecida como o Ciclo da Borracha. Nesse período, o Brasil era um dos principais exportadores desse produto que era utilizado na produção da borracha natural. Ele era extraído através de um corte ao longo do tronco da árvore, que rompia as células presentes nele e extravasando o material citoplasmático delas (látex).

No entanto, por conta do seu interesse comercial, a seringueira começou a ser cultivada em outros locais do planeta, como no Sudeste Asiático e na África. Com o grande aumento da quantidade de árvores de seringueira e devido ao seu cultivo em diversas regiões, os seus subprodutos, como a madeira e as sementes, são gerados em grande quantidade e acabam não aproveitados para esses fins. Apesar disso, estes apresentam potencial para serem utilizados em diversos setores da economia, como na construção de barcos (madeira), na utilização da casca da semente como adsorvente em processos de adsorção e no aproveitamento do óleo da semente, tendo aplicação em diferentes indústrias.

A semente, cuja casca é dura e brilhante, é dividida em 3 regiões principais: o endosperma, reserva alimentícia do embrião, e o embrião. Na região do endosperma, é onde se encontra o óleo dessa semente. Ele tem por característica principal conter ácidos graxos como os ácidos oleico, linoleico e α -linolênico. Eles são importantes devido aos benefícios à saúde, sendo potencial para indústrias alimentícias, além de ser indicado para indústrias farmacêuticas, cosméticas e de produção de resinas para tintas.

O método tradicional de extração de óleo, Soxhlet, apresenta o inconveniente do uso de solventes orgânicos, que são tóxicos, levando a necessidade de uma etapa posterior de separação do solvente do óleo extraído. Com isso, uma técnica que tem despontado com potencial, sem uso de solvente orgânico, é a extração usando CO₂ em estado supercrítico. Essa técnica tem como características principais o grande poder de solvatação dos fluidos nesse estado e a alta seletividade na extração dos componentes polares do óleo. Quando se deseja extrair componentes mais polares da matéria prima se necessita de altas pressões ou adição de cosolvente.

Devido ao descarte das sementes e as potenciais características do óleo da seringueira, o objetivo principal desse trabalho é realizar a extração do óleo usando CO₂ supercrítico, identificar a melhor condição para extração do óleo, assim como realizar uma análise da composição do óleo. Mais ainda, comparar os resultados obtidos com os gerados pela extração convencional, Soxhlet. Para um futuro “scale-up” do processo, desejou-se estudar o comportamento da solubilidade do óleo, assim como a modelagem matemática da cinética do processo.

Com isso, essa dissertação é dividida em 4 tópicos. Após a apresentação dos objetivos, o primeiro trata da revisão bibliográfica, onde são abordadas as características da seringueira e de sua semente, assim como os artigos que mencionam a extração do óleo por métodos tradicionais e usando CO₂ supercrítico. No segundo capítulo, são apresentados os materiais e métodos aplicados para a extração do óleo da semente, abordando desde o pré-tratamento da amostra, até a análise cromatográfica e a modelagem matemática. No terceiro capítulo, são apresentados os resultados e

discussões, finalizando com as conclusões e sugestões no último capítulo dessa dissertação.

2. Objetivo

2.1 Objetivo geral

- Estudar a viabilidade técnica da extração com dióxido de carbono supercrítico do óleo da semente da seringueira (*Hevea brasilienses*) com adequados padrões de qualidade.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a influência da temperatura e da pressão na cinética da extração;
- Otimizar a melhor condição de extração do óleo considerando o rendimento, a composição química e a solubilidade
- Realizar a modelagem da cinética da extração para o rendimento por diferentes modelos matemáticos e da solubilidade;
- Investigar o efeito do cosolvente para a melhor condição de extração.

3. Revisão Bibliográfica

Neste tópico será apresentada a revisão bibliográfica sobre a semente da seringueira, suas características principais, os compostos presentes no óleo e os trabalhos da literatura envolvendo os métodos convencionais de extração desse óleo. Em seguida, abordar-se-ão as características da técnica de extração com fluido supercrítico, para, ao fim, destacar os 3 trabalhos da literatura que utilizaram essa técnica para extração do óleo da semente da seringueira.

3.1 A seringueira

A seringueira (Figura 1), de nome científico *Hevea brasiliensis*, faz parte da família das *Euphorbiaceae*, família essa que apresenta cerca de 300 gêneros, como o da mamona (*Ricinus*), da mandioca (*Manihot*) e da oiticica (*Aleurites*), além de 8100 espécies (ANTONIO *et al.*, 2009). Além disso, ela é do gênero *Hevea*, tendo o mesmo 10 espécies, tendo como exemplos a *Hevea guianenses* e *Hevea benthamiana* (PRIYADARSHAN, 2011). Todas as espécies desse gênero são originárias da Bacia Amazônica, mais especificamente da região entre as latitudes de 7 °N e 15 °S (IAPAR, 2000), sendo 7 delas originárias da região do Rio Negro. Desta maneira, as espécies ocupavam originalmente a região de países como Brasil, Venezuela, Colômbia, Peru, Bolívia e Guianas (SATREPS, 2011).

Por ser dessa região do planeta, é uma planta tropical, apresentando características como de outras árvores denominadas tropicais. Como exemplo, pode-se destacar o fato de se desenvolver em solos de textura leve, profundos, bem drenados, ácidos (pH entre 4,5 e 5,5) e em altitudes até 600 m (IAPAR, 2000). O seu tronco é cilíndrico, de cor entre o marrom claro e escuro. Além disso, ela apresenta um aumento da circunferência do tronco próximo à base e à superfície do mesmo, sendo bem suave (SATREPS, 2011). A madeira deste tronco é leve, com densidade de 0,45 g/cm³ e de baixa durabilidade em seu estado natural. Com essas características, ela normalmente é utilizada como tábuas, forros, caixotaria e movelaria (LAGE, 2013). Quanto às suas folhas, elas são compostas, espirais e apresentam três folhetos na base de seu galho (SATREPS, 2011). Na região nativa da planta, o seu desfolhamento é irregular (GUIDUCCI, 2014).



Figura 1 - Extração do látex do tronco da seringueira.

Fonte: Chalabala, 2018.

A seringueira, além disso, apresenta flores denominadas como pistilares e histamínicas. Elas começam a ser produzidas pela árvore quando ela chega à idade de cinco anos, fase essa denominada de ‘amadurecimento da flor’. Esta planta é denominada como monoica, tendo tanto órgão reprodutor masculino quanto feminino

em flores de uma mesma planta. Isso lhe permite a denominada polinização cruzada, ou seja, a fecundação da planta pela própria planta (GUZZO *et al.*, 2014). Além disso, vale destacar que estudos mostram que sua polimerização é feita basicamente por insetos, principalmente pelo cheiro forte exalado por suas flores (PRIYADARSHAN, 2011). Outro fato importante a se destacar, é que na região da floresta amazônica, de onde ela é originária, suas flores nascem no período dos meses de julho a setembro. Depois da fecundação desta flor, há a formação de frutos, sendo que estes liberam as sementes entre os meses de fevereiro e março (SHANLEY *et al.*, 2005).

Além das características expostas acima, a seringueira na natureza chega a alturas entre 30 e 40 m, podendo chegar à idade de 100 anos, tendo uma densidade entre 0,7 a 3 indivíduos por hectare (SHANLEY *et al.*, 2005). No entanto, em cultivo, a sua altura máxima é de 25 m, podendo ter 450 indivíduos por hectare, enquanto sua idade não passa de 35 anos (SATREPS, 2011; AGOSTINI, 2009). O fato da idade da planta cultivada ser menor do que a da planta na natureza está ligado ao principal material extraído da seringueira, o látex. Após o período entre 25 e 35 anos, ocorre a diminuição da produção do látex, o que leva a seus cultivadores a retirar esta seringueira para o plantio de uma nova (SATREPS, 2011). A partir desse replantio, consegue-se uma alta produção de látex a partir do local de plantio das seringueiras, de modo que seja economicamente viável a extração do látex da seringueira.

O látex é um líquido branco, do qual é possível produzir borracha natural. Ele é considerado um sistema coloidal polifásico. Esse material extraído da *Hevea brasiliensis*, produz uma borracha natural (poli-isopreno, Figura 2) que apresenta boas características físico-químicas em comparação às da borracha sintética. Como exemplo disso, ela apresenta maior elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, fácil adesão a tecidos e ao aço e resistência à abrasão e à corrosão (CORNISH, 2001).

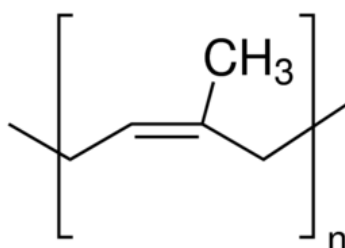


Figura 2 - Fórmula estrutural do Cis-1,4-poliisopreno.

Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com>, 2018.

Um ponto importante a se destacar é como látex é extraído da seringueira. Primeiramente, é feito um corte ao longo do tronco da seringueira, como pode ser visto na Figura 1. Esse corte vai ocasionar no rompimento das células, presentes no tronco da árvore, ocorrendo o extravasamento do material citoplasmático, que é o látex. Depois disso, o látex vai escorrer pelo tronco e ser armazenado em copos, onde são misturados a ácidos, como o ácido fórmico, para ocorrer a solidificação da borracha. Feito isso, a camada de borracha segue entre dois rolamentos, com o objetivo de se retirar a água da borracha. Por fim, essa borracha é empacotada (PRIYADARSHAN, 2017).

Por conta desses fatos expostos, atualmente a seringueira é cultivada em diversas regiões do mundo. A expansão do cultivo da seringueira, abrangendo locais diferentes do seu local nativo, a Bacia Amazônica, deve-se a diversos eventos históricos, que ocorreram desde a época do descobrimento das Américas, onde um dos primeiros relatos da borracha natural aparece no ano de 1743.

O principal fato histórico da expansão do cultivo da seringueira para todo o mundo, foi quando Henry Wiekham exportou 70000 sementes de seringueira da bacia amazônica para o exterior, expandiu o cultivo dessa planta para diversos locais do mundo. Atualmente, o lugar que apresenta a maior quantidade de seringueiras no mundo é o Sudeste Asiático, onde 90,5% delas estão presentes. Outros locais que apresentam seringueiras são: África subsaariana (7%), América do Sul (1,5%) e outros (1%) (ONOJI *et al.*, 2016). O Brasil, país que apresenta a maior porção da Bacia Amazônica, têm, aproximadamente, 227 mil ha ocupados por seringueiras (www.seringueira.com.br, 2016).

Desse modo, se percebe que há uma grande quantidade de seringueiras em todo mundo, principalmente no sudeste asiático. Assim, uma grande quantidade de subprodutos da seringueira é desperdiçada nessa atividade. Desses subprodutos, podem-se destacar, principalmente, a madeira do seu tronco e as suas sementes (ASUQUO *et al.*, 2012).

3.2 Características das sementes da seringueira

A semente (Figura 3) é um dos principais subprodutos da seringueira, que apresenta capacidade de poder ser utilizado economicamente. Ela apresenta um tegumento (uma casca) bastante dura, brilhante e marrom, tendo diversas matrizes sobre sua superfície. Além disso, estas sementes apresentam um peso entre 3,5 e 6 g, sendo ela de forma oval com superfície neutral ligeiramente achatada (IAC, 2017). Quando o brilho, o peso e a coloração da semente não estão próximas dessas características, indica que a semente não está com boa qualidade para o plantio (OLIVEIRA, 2012).



Figura 3 - Ilustração da semente.
Fonte: sementesdoxingu.org.br, 2018.

A árvore da seringueira produz as sementes em diferentes épocas do ano, dependendo do local onde ela foi plantada. No Brasil, seja na região Norte ou no Estado de São Paulo, onde há a maior produção de borracha natural no país, elas são produzidas nos meses mais chuvosos do ano, ou seja, no período do verão. Já em locais como no Sudeste Asiático, a produção das mesmas pode ocorrer em até dois períodos diferentes no ano, visto que sua florescência ocorre duas vezes ao ano (OIVEIRA, 2012).

Essas sementes são recalcitrantes, ou seja, elas não sobrevivem na condição de secagem e congelamento para o armazenamento. Visto isto, é importante que a coleta seja realizada em curto período, para que se possa garantir uma boa qualidade (PRIYADARSHAN, 2017). Logo após a coleta, deve-se plantá-la logo para a maior possibilidade de germinação da semente.

A semente da seringueira, assim como outras sementes, é composta por três partes diferentes: a casca ou tegumento, o endosperma ou albúmem e o embrião. O

embrião é envolvido pelo endosperma, local onde se encontra a reserva alimentícia da semente e representa entre 50 e 60% do peso da semente. Por conta desse fato, o endosperma da semente apresenta um óleo que contém compostos que são interessantes para diversas atividades humanas (PRIYADARSHAN, 2017). Ebewele *et al.* (2010) enumeram algumas das atividades possíveis de serem realizadas com este óleo:

- Produção de biodiesel;
- Lubrificante;
- Síntese de resinas usadas na fabricação de tintas;
- Uso como componente de cosméticos, por conta de sua composição;
- Alimentação animal e humana, igualmente por conta de sua composição.

A utilização deste óleo para a alimentação, tanto humana quanto animal, está ligada à quantidade dos ácidos linoleico e α -linolênico presentes nesse óleo (Figura 4). Juntamente com o óleo de linhaça, o óleo da semente da seringueira está entre os que apresentam a maior quantidade do ácido α -linolênico. Por conta dessa grande quantidade presente na semente de seringueira, o óleo dessa semente é muito utilizado como substituto ao de linhaça na Ásia. Sendo normalmente conhecido como ômega-3, ele é um ácido graxo essencial. Desta maneira, ele não é produzido pelo corpo, precisando ser consumido para estar presente no organismo humano e animal. Já o ácido linoleico é comumente conhecido como ômega-6.

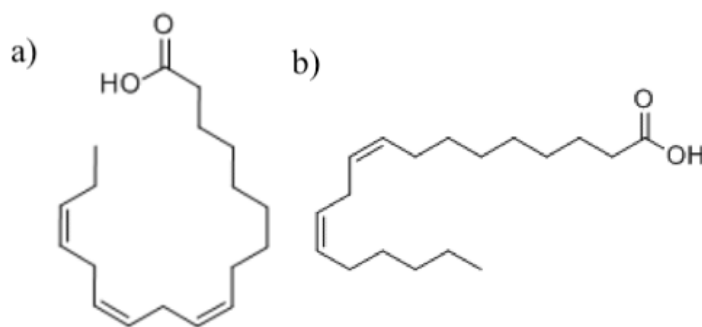


Figura 4 - Ácidos α -linolênico (a) e linoleico (b).
Fonte: chemicalbook.com, 2018.

Além desses fatos, o ácido α -linolênico está ligado a diversos benefícios à saúde, que foram destacados por Barceló-Coblijn *et al.* (2009), como suas propriedades antiarrítmicas, anti-inflamatórias, de proteção neural e capacidade de influenciar a quantidade de lipídios no sangue. Já ao ácido linoleico, são atribuídas propriedades anticarcinogênicas, antiaterogênicas, além do mesmo auxiliar no sistema imunológico (AYDIN, 2003).

3.3 Extração do óleo da seringueira a partir de técnicas convencionais de extração

Por conta de todos esses fatos expostos acima, o número de pesquisas objetivando extrair o óleo da semente da seringueira tem aumentado. Para isso, diferentes métodos de extração foram aplicados e em condições diversas. Entre esses, podem-se destacar a extração por solvente, utilizando o equipamento de Soxhlet, e a

maceração, e a prensagem a frio, como os meios mais comuns para extrair o óleo da semente da seringueira. Desses, o meio que mais foi utilizado foi a extração com Soxhlet, em que as principais variáveis foram o solvente, a temperatura e o tempo de extração.

Este tipo de extração foi aplicado por Chaikul *et al.* (2017), onde eles desejavam verificar a possibilidade de utilizar o óleo da semente para a área de cosméticos. Para isso, realizaram a extração com Soxhlet, utilizando como solvente o hexano a 60 °C durante 6 horas, com uma razão de 25 g de farinha de semente de seringueira para 750 mL de solvente. O rendimento dessa extração foi de 19,32%, sendo a razão entre a massa do óleo extraído e a massa de semente seca utilizada na extração. Após esta etapa, foi feita a cromatografia em fase gasosa para verificar a composição dos ácidos graxos, a verificação da citotoxicidade e a atividade biológica do óleo da semente da seringueira. O óleo extraído apresentou como componentes principais os ácidos oleico, 35,91% do óleo em massa, linoleico, 33,31%, e palmítico, 18,90%. Por fim, esse trabalho indicou que o óleo extraído seria bom para ser utilizado na área de cosméticos, principalmente por apresentar atividade antioxidante e ação inibitória na produção de pigmentos.

No trabalho desenvolvido por Onoji *et al.* (2016), o mesmo tipo de extração foi realizado, com hexano como solvente (250 mL), a 60 °C e 100 g de semente de seringueira, mas com a diferença do tempo, que foi 45 min. Apesar do menor tempo, o rendimento da extração foi maior do que o anterior, 43%. Essa variação na composição do óleo pode ter ocorrido, principalmente, pela influência de dois fatores principais que são a época do ano e o local onde a semente foi recolhida. A análise da composição indicou que o ácido oleico foi o majoritário (64,11%), seguido pelos ácidos palmítico (13,85%) e esteárico (16,82%), enquanto outros ácidos como o linoleico e o linolênico não foram identificados. Por conta da baixa umidade (1,73% em peso) e resíduo de carbono (0,4%), que representam a tendência de formação de coque a partir do óleo, e alto teor de material volátil (97,869%), os autores chegaram à conclusão que o óleo é indicado para a produção de biodiesel.

Sabarish *et al.* (2016) realizaram a extração do óleo da seringueira utilizando uma técnica diferente dos autores anteriores, através da prensagem a frio. Para realizar esse estudo, eles variaram a temperatura, o tempo de secagem, o tempo de prensagem e a pressão aplicada. Eles verificaram que o experimento com maior rendimento (13,33% mL de óleo obtido/g de óleo) foi com 35 kgf/cm², 25 min, a 55 °C, durante 1 hora.

Além desses estudos apresentados acima, há ainda o estudo desenvolvido por Abdulkadir *et al.* (2015), cujo objetivo era produzir biodiesel (rendimento de 96%), a partir do óleo da semente da seringueira, realizando uma transesterificação básica, usando KOH como catalisador e metanol como solvente. Primeiramente, as sementes da seringueira foram tratadas, separando a casca do albúmen, secando o mesmo em uma estufa, durante 4 horas. O albúmen das sementes foram então moídas em um processador de alimentos e levadas novamente à estufa a 104 °C durante a noite e, por fim, peneiradas. Com isso, foi feita a extração do óleo com Soxhlet, utilizando hexano como solvente durante 4-5 h. Eles não mencionam a razão entre soluto e solvente que foi realizada a extração. O rendimento obtido foi de 40%, semelhante aos mencionados anteriormente. Além disso, realizou-se uma análise da variância (ANOVA), para identificar qual dos fatores estudados foram significantes. Os autores concluíram que a pressão e o tempo de prensagem foram os fatores significativos para a extração do óleo.

Em seu trabalho, Bello *et al.* (2015) realizaram a extração do óleo presente na semente da seringueira, proveniente da Nigéria, com o objetivo de produzir biodiesel em diferentes condições e verificar suas características. Para isso, primeiramente as

sementes foram secas ao sol até alcançar 7% de umidade. Depois, foram descascadas e moídas até alcançar o tamanho de partícula desejado. A extração do óleo foi feita com Soxhlet a 60 °C com hexano, não mencionando a razão soluto/solvente. Por fim, eles realizaram a separação do solvente com um rotaevaporador a 75 °C. O rendimento foi de 40,40% e, como resultado da análise da composição do óleo, a quantidade de ácido α -linolênico foi de 15% da composição dos ácidos graxos totais. Outros ácidos foram ainda identificados como o linoleico (38%), o oleico (24%), palmítico (19%), entre outros.

Ainda sobre as extrações do óleo da *Hevea brasiliensis*, os trabalhos desenvolvidos por Reshad *et al.* (2015) e Mohd-Setapar *et al.* (2013) extraíram o óleo por Soxhlet utilizando mais de um solvente, para verificar o rendimento. Com isso, Reshad *et al.* (2015) utilizaram como solventes o hexano, o acetato de etila em diferentes concentrações (100%, 95% e 90%), sendo o outro componente da mistura a água, e o metanol. O maior rendimento, 49,36%, foi obtido com hexano. Em relação aos demais solventes, a ordem com relação a maior quantidade de óleo extraída foi, respectivamente, com o acetato de etila a 100%, 95%, metanol e o acetato de etila a 90%. Novamente, esse estudo confirmou a porcentagem elevada dos ácidos α -linolênico (13,17%), linoleico (39,86%) e oleico (27,06%).

Mohd-Setapar *et al.* (2013) utilizaram outros solventes para extrair esse óleo, como hexano, éter de petróleo, etanol (70% etanol e 30% água) e, por fim, água realizando a extração por Soxhlet com razão de 15:1. Antes da realização dessa etapa, foi realizado um pré-tratamento da semente, descascando e secando-a a 105 °C, por 18 horas. Em seguida, a semente foi moída. O melhor rendimento foi obtido com éter de petróleo durante 6 horas, entre 60 e 80 °C. Além disso, foi observado que o óleo proveniente da extração com éter de petróleo e hexano (solventes apolares) apresentou uma cor amarelada e um odor agradável. No entanto, o óleo das extrações com os solventes polares, água e etanol, obtiveram cor amarronzada com partículas brancas e o óleo extraído com água apresentava odor desagradável. Segundo os autores, isso pode ter ocorrido, principalmente, devido ao fato dos solventes polares terem extraído componentes polares da semente, o que não é desejável quando se realiza a extração desse tipo de óleo. Por fim, esta semente proveniente da Malásia, apresentou grande quantidade de ácido α -linolênico, como o de sementes de seringueira de outros locais do mundo.

Kittigowittana *et al.* (2013) realizaram a extração do óleo da semente da seringueira com uma técnica diferente das aplicadas nos trabalhos aqui mencionados, sendo ela a maceração. As sementes, que primeiramente foram descascadas e moídas, foram postas em contato com o solvente, hexano, a temperatura ambiente durante 24 horas. A razão entre soluto e solvente dessa extração não foi fornecida no trabalho. Ao fim, foi possível obter um rendimento de 37% de óleo. O óleo foi avaliado quanto à composição de ácidos graxos, verificando a diferença da origem da semente da seringueira de dois locais diferentes da Tailândia e a atividade biológica do óleo. Quanto à atividade, o óleo não se mostrou citotóxico à pele humana e é um antioxidante potencial para cosméticos. Já quanto a composição em ácidos graxos, observou-se que a quantidade de ácido α -linolênico das sementes dessas regiões da Tailândia foram bem menores do que em outras regiões do mundo. O valor mais alto foi 2% e, em outra, não foi possível detectar a presença utilizando, em ambos, cromatografia em fase gasosa. Quanto aos outros ácidos presentes, os ácidos oleico e o linoleico foram identificados, em composição semelhante.

Yousif *et al.* (2013) realizaram a extração em Soxhlet, usando metanol como solvente. Para realizar essa extração, primeiramente as sementes foram descascadas e

secas à 105 °C, durante 30 minutos. Depois, elas foram moídas e postas em um congelador, para a manutenção das características do óleo. Após, foi realizada a extração a 60 °C durante 6 horas. Os autores não mencionaram o rendimento da extração, pois o objetivo era determinar a qualidade do óleo da semente da seringueira, determinando o índice de iodo, o índice de saponificação, cor e a composição dos ácidos graxos. O ácido α -linolênico representou 15% da composição dos ácidos graxos presentes, enquanto os ácidos linoleico (36%) e oleico (25%) estavam presentes em maior quantidade do que o α -linolênico. O óleo apresentou 134 g de índice de iodo, sendo ele considerado ideal para a indústria de tintas.

Além desses trabalhos apresentados, o trabalho de Wildan *et al.* (2012) avaliou mais de um método de extração do óleo: extração com Soxhlet e com agitação magnética. Para isso, em ambos foram utilizados três solventes diferentes, com razão de 10:1, sendo um deles o hexano, que foi o solvente mais utilizado para a extração do óleo da semente da seringueira nos trabalhos encontrados. Os outros dois solventes foram o dietil-éter e o etanol, sendo o último também utilizado no estudo desenvolvido por Mohd-Setapar *et al.* (2013). Para a extração utilizando Soxhlet, o melhor rendimento (19,80%) alcançado foi com o hexano e 50 recirculações. Já usando a agitação magnética, o melhor resultado foi de 17,37%, em que as condições eram as mesmas da extração com hexano durante 5 horas. As características do óleo extraído foram avaliadas pelo índice de iodo, viscosidade, índice de acidez, entre outros. O índice de iodo do óleo obtido via Soxhlet (179 mg/g) foi maior que via agitação magnética (183 mg/g). Quanto ao índice de acidez, que quanto menor indica uma melhor qualidade do óleo, o da extração via agitação magnética (37 mg/g) foi menor que por Soxhlet (35 mg/g). Com isso, verificou-se que apesar do rendimento ter sido maior com a extração com Soxhlet, o óleo obtido com agitação magnética apresentou melhor qualidade.

Outro trabalho que realiza duas técnicas de extração diferentes é o de Gim bun *et al.* (2012). Uma delas é a extração de 100 g de semente de seringueira com Soxhlet, com 250 mL de hexano a 60 °C durante 4 horas. A outra técnica de extração utilizada foi a extração assistida por micro-ondas, em que 250 g de farinha de semente de seringueira foi extraída com 500 mL de hexano, durante 30 minutos a 64 °C, com a potência do micro-ondas em 200 W. Ao fim de ambas as extrações, o óleo foi separado do solvente utilizando um rotaevaporador a 60 °C. Primeiramente, pode-se afirmar que o rendimento utilizando micro-ondas (40%) foi maior do que utilizando Soxhlet (36%). A análise da composição do óleo identificou que 58% do óleo era composto por ácido linoleico, 20% do oleico e 10% do palmítico. O ácido linolênico foi identificado em 0,8% em massa no óleo extraído.

Ebewele *et al.* (2010) prensaram as sementes da seringueira e, para isso, estudaram a influência de diferentes pressões aplicadas (5-8 MPa), temperaturas (40-90 °C), umidades da amostra (7-16%), além do tamanho de partícula (1,16-2,36 mm). Verificou-se que, quanto maior a pressão em uma dada temperatura, maior foi o rendimento da extração. Além disso, a temperatura ótima foi verificada a 70 °C, sob umidade de 10%. Com isso, o maior rendimento obtido foi de 45,03%. As características do óleo foram avaliadas e o elevado valor de índice de iodo (142,45 gI₂/100 g) e saponificação (226,02 mgKOH/g) mostrou que ele é um bom óleo, pois pode ser utilizado para produção de sabão e biodiesel.

Por fim, Eka *et al.* (2010), na Malásia, pesquisaram e discutiram as qualidades e características do óleo da semente da seringueira. Primeiramente, realizaram o mesmo pré-tratamento utilizado em outros trabalhos, em que descascaram a semente, separando a semente do endosperma. Depois, a mesma foi moída em liquidificador e a extração do óleo da semente foi feita em Soxhlet, usando éter de petróleo, com duração de 4 horas.

Nesse trabalho, a razão entre solvente e soluto não foi fornecida. O rendimento não foi divulgado, pois o objetivo deles era verificar o potencial deste material como alimento e para a produção de biocombustível. Os ácidos presentes, que também foram mencionados anteriormente, foram os ácidos oleico, linoleico e α -linolênico. Assim, Eka *et al.* (2010) constataram que o óleo de semente de seringueira é recomendável para alimentação tanto humana quanto animal e que ele apresenta características necessárias para a produção de biocombustível.

Com base nesses trabalhos citados, nota-se que a maioria escolheu extrair o óleo utilizando Soxhlet. O principal problema relacionado a esse tipo de extração é a utilização de solventes orgânicos, principalmente o hexano e o éter de petróleo. Esse fato é constatado na necessidade de uma etapa subsequente de separação do solvente do soluto por conta de sua toxicidade. Além disso, como há a necessidade de elevadas temperaturas para a realização dessa extração, a degradação dos compostos extraídos pode ser uma consequência.

Dessa maneira, tem-se procurado meios alternativos de extração de óleos de produtos naturais, buscando a substituição dos solventes orgânicos. Um método que está despontando como uma boa alternativa é a utilização de dióxido de carbono em condição supercrítica para a extração do óleo de produtos naturais e, principalmente, de compostos bioativos presentes em óleos. Com isso, nesse trabalho avaliar-se-á a aplicação do CO₂ supercrítico na extração do óleo da semente da seringueira, comparando a composição em ácidos graxos.

3.4 Fluido Supercrítico

O fluido supercrítico foi mencionado na história pela primeira vez em 1822, quando o Cogniard de la Tour descobriu o estado supercrítico do dióxido de carbono, em que observou que a separação dos gases desaparecia quando determinadas substâncias eram aquecidas em recipientes fechados. Todavia, apenas no ano de 1869, o químico irlandês Thomas Andrews, denominou esse fluido como fluido supercrítico e determinou o ponto supercrítico do gás carbônico (MAUL *et al.*, 1996). Após isso, em 1879, os cientistas Hannay e Hogarth demonstraram o grande poder de solvatação que os fluidos nesse estado apresentavam (BERGER, 2007).

Passado esse período, houve uma diminuição do interesse sobre a utilização e estudo de fluidos no estado supercrítico. Apesar disso, foi a partir do fim dos anos 70 e início dos anos 80, em que um grande interesse sobre o fluido supercrítico recomeçou. Por conta disso, o primeiro processo em larga escala ocorreu na Alemanha cujo objetivo era a descafeinização dos grãos do café, sendo, posteriormente, construídas plantas com fluidos supercríticos na França e Reino Unido (TAYLOR, 1996).

Esses fluidos em estado supercrítico caracterizam-se por estarem sobre pressão e temperatura acima de sua pressão e temperatura crítica (TOGHILL *et al.*, 2014). Se apenas uma, temperatura ou pressão, estiver acima da crítica, o fluido vai estar em um estado subcrítico (PINTO *et al.*, 2006). Na Figura 5 está representado um diagrama de fases para uma substância simples, mostrando a região supercrítica, no caso, do dióxido de carbono.

Nesse estado, o fluido passa a ter um alto poder de solvatação, o que levou diversos pesquisadores a investigar a sua utilização para extração de diferentes compostos presentes nas matérias-primas.

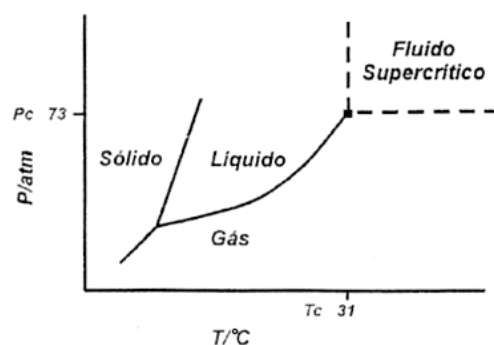


Figura 5 - Diagrama de fases de uma substância simples (CO_2).
Fonte: Carrilho *et al.*, 2001.

Uma das principais características dos fluidos nesse estado que lhe dão esse grande poder de solvatação, é a alta densidade. Os seus valores são mais próximos dos líquidos, dando a capacidade de solvatar moléculas não-voláteis de alta massa molar (MAUL *et al.*, 1996).

A viscosidade do fluido está mais próxima dos gases, o que confere ao fluido uma maior facilidade para a movimentação de suas moléculas. Além disso, a difusividade é intermediária entre o gás e o líquido, e apresenta uma tensão superficial muito baixa, facilitando a penetração dos microporos das matérias-primas (MAUL *et al.*, 1996; PINTO *et al.*, 2006; TAYLOR, 1996; RAMSEY *et al.*, 2011; TRINDADE e DANIEL, 2012).

Entre os solventes, o CO_2 é o fluido que mais se tem utilizado em extrações com fluido supercrítico na literatura. Algumas razões são destacadas por Asbahani *et al.* (2015) e Maul *et al.* (1996):

- baixa temperatura (31,2 °C) e pressão (72,9 atm) críticas, tornando menor o gasto energético;
- Quimicamente inerte;
- Atóxico;
- À condição normal de pressão e temperatura, está na fase gasosa, facilitando o processo de separação do extrato;
- Alta disponibilidade;
- Alta pureza;
- Custo relativamente baixo.

Além disso, pode-se adicionar um cosolvente, que influencia na densidade do sistema, facilitando a extração de componentes mais polares, que sem a adição do mesmo, não seria possível extrair. Entre os cosolventes mais utilizados estão o metanol, etanol, entre outros (PINTO *et al.*, 2006).

Em geral, a extração com fluido supercrítico é utilizada para extrair compostos bioativos e óleos de produtos naturais diversos. A aplicação posterior destes compostos se dá pela característica deles, por serem vitaminas, aromas, pigmentos, óleos que podem ser utilizados na alimentação humana e animal, entre outros. Com isso, eles podem ser utilizados em diferentes ramos da indústria, como a farmacêutica, alimentícia, para a fabricação de perfumes e de tintas, entre outras existentes. Desta maneira, as fontes desses componentes são diversas, como sementes (JAHONGIR *et al.*, 2018), folhas (BALDINO *et al.*, 2018), frutos (JOHNER *et al.*, 2018), microalgas (CRAMPON *et al.*, 2017), dentre outros.

Entre os exemplos da literatura, Sartori *et al.* (2017) extraíram os agrotóxicos presentes na Banana Vitória, variando as condições de pressão e temperatura. Pereira *et al.* (2016) conseguiram extrair os óleos presentes na semente de Pinhão Manso, e Issaoui *et al.* (2017) fizeram também a extração de óleo, mas das folhas e da casca do tronco das oliveiras. Dessa maneira, verifica-se a diversidade dos compostos que podem ser extraídos das mais diversas matérias-primas por esse método.

3.5 Extração de óleo de semente de seringueira utilizando fluido supercrítico

Analogamente à revisão que foi realizada sobre a extração desse óleo pelas tecnologias convencionais, nesse tópico encontram-se os três trabalhos existentes na literatura, que utilizaram o fluido supercrítico para extrair o óleo da semente da seringueira. I.

I. Mohd-Setapar *et al.* (2012) estudaram a extração do óleo da semente da seringueira nas condições de temperatura entre 40 °C e 80 °C e de pressão entre 300 e 500 bar. As sementes utilizadas no experimento foram pré-tratadas, sendo secas em estufa e moídas em moinho, gerando uma farinha de semente de seringueira. A farinha foi armazenada em congelador a -20 °C até o posterior uso. Foi alimentado 5 g de farinha ao extrator para a realização da extração na faixa de temperatura e pressão mencionada anteriormente, sob um tempo fixo de 60 min, realizando um estudo da cinética da extração. O melhor resultado observado foi na condição de maior pressão, 500 bar e 80 °C, com rendimento de massa extraída em relação a massa alimentada de 21,47%. O extrato apresentou majoritariamente os ácido α -linolênico (22,30%), linoleico (35,48%) e oleico (19,95%).

II. Mohd-Setapar *et al.* (2013) estudaram a extração com fluido supercrítico na mesma faixa de temperatura do trabalho anterior, mas na faixa de pressão entre 200 bar e 300 bar e sem realizar o estudo cinético. Além disso, o pré-tratamento apresentou algumas modificações. Primeiramente, foi feita a secagem da amostra a 105 °C durante 19 h, seguida da moagem, até que se alcançasse o tamanho de 0,5 mm. Em seguida, ela foi levada ao congelador, a temperatura de -20 °C. A condição onde se extraiu a maior quantidade de óleo foi a 300 bar e 60 °C, com 33,56% de rendimento. Os autores observaram que o resultado a 300 bar foi melhor que a 500 bar. Nesse estudo, não foi estudado a cinética da extração, sendo o tempo da extração fixo em 3 h.

III. Mohd-Setapar *et al.* (2014) ainda avaliaram a extração com dióxido de carbono supercrítico nas mesmas condições para gerar um extrato cujo óleo pudesse ser usado na indústria de cosméticos. O pré-tratamento foi semelhante ao anterior e foram utilizados 5 g de semente, que foram adicionadas ao extrator. A extração durou 3 h, amostrando-se em intervalos de tempo, de forma a estudar a cinética da extração. Com isso, a condição que obteve melhor rendimento foi a mesma do trabalho anterior, mas com rendimento de 25%. Os autores concluíram que o óleo é adequado para ser utilizado como umidificador labial, constatado a partir da composição determinada por Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Devido à escassez de trabalhos com a semente da seringueira, a revisão se estendeu à outras matérias-primas que pudessem apresentar composição semelhante. No trabalho de Haloui *et al.* (2017), foi extraído óleo de argão entre 100 e 400 bar e 35 e 55 °C, realizando um planejamento de experimentos. Foram realizados 9 experimentos, em que o melhor rendimento foi observado a 45 °C e 250 bar. Os principais ácidos graxos identificados nesse óleo foram o ácido oleico e linoleico.

Além desses trabalhos, Rai *et al.* (2016) estudaram a extração de óleo da semente de girassol variando as condições de temperatura e pressão, respectivamente, entre 60-100 °C e 200-400 bar, com maior rendimento, 54,36%, obtido a 100 °C e 400 bar. Em todas as condições estudadas e na extração com Soxhlet, os principais ácidos graxos foram, novamente, os ácidos oleico e linoleico. Maran *et al.* (2015) também trabalharam com extração supercrítica, mas utilizando semente de melão com a condição de extração em que a maior quantidade de óleo foi extraída de 49 °C e 440 bar. Vale destacar ainda, os trabalhos desenvolvidos por Ekinici *et al.* (2014) e Kraujalis *et al.* (2013), que trabalharam, respectivamente, extraindo o óleo do pêssego e do amaranto. O primeiro alcançou um rendimento de 35,3%, na condição de 40 °C e 200 bar, e o segundo 15,43% a 40,4 °C e 358 bar. Em ambos os trabalhos, o ácido principal extraído foi o ácido linoleico.

Por fim, há ainda os trabalhos de Pederssetti *et al.* (2011) e Corso *et al.* (2010), que estudaram a extração das sementes de canola e gergelim. Entre eles, a única diferença da faixa de temperatura e pressão estudada, reside na menor pressão utilizada, que no primeiro foi de 200 bar e no segundo 190 bar. Já a pressão máxima foi a 250 bar, e as temperaturas entre 40 e 60 °C. A condição em que se observou o maior rendimento foi a mesma nos dois trabalhos (40 °C e 250 bar), com Pederssetti *et al.* (2011) tendo 19,49% e Corso *et al.* (2010) obtendo 35,00%. No trabalho de Pederssetti *et al.* (2011), foram identificados os ácidos linoleico, oleico e linolênico e em Corso *et al.* (2010), os mesmos ácidos foram identificados.

Através dos trabalhos da literatura, tanto sobre a seringueira quanto utilizando outras sementes, observou-se que, para extrair o óleo presente, foram necessárias altas pressões para extrair os ácidos graxos presentes no óleo da semente. Desses ácidos graxos, destaca-se a presença majoritária dos ácido α -linolênico e ácido linoleico.

4. Materiais e Métodos

Neste tópico serão apresentados todos os materiais utilizados para a extração do óleo da seringueira, assim como todo o pré-tratamento que a semente foi submetida para a realização dessa extração. Além disso, é descrita a unidade presente no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB), o processo de extração com fluido supercrítico, assim como o processo de análise cromatográfica do óleo extraído. Por fim, todos os modelos cinéticos e de solubilidade são apresentados.

4.1 Materiais

4.1.1 Semente de seringueira

A semente da seringueira foi coletada no Estado do Maranhão, na cidade de Imperatriz, na estrada do arroz, na Fazenda Agropecuária, mais especificamente na coordenada geográfica 5°19'57,8"S 47°37'00,6"O, no mês de fevereiro de 2018. Um total de 5 kg de semente de seringueira foi enviada para o Estado do Rio de Janeiro para a realização de todos os experimentos planejados.

4.1.2 Solventes

Entre os solventes utilizados nos procedimentos experimentais planejados está o dióxido de carbono, adquirido junto à White Martins (Rio de Janeiro, RJ) com 99,998% de pureza. O álcool etílico P.A. e o hexano P.A., foram adquiridos da empresa Isofar Industria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. (Duque de Caxias, RJ).

4.2 Métodos

4.2.1 Pré-tratamento da semente da seringueira: Descascamento, moagem, secagem e análise granulométrica

Inicialmente, as sementes de seringueira foram descascadas com auxílio de martelo, com o cuidado para se abrir somente a casca, deixando intacto o endosperma da semente. Essas sementes, depois de serem descascadas e passarem por uma seleção, para verificação se estavam em condições adequadas, foram acondicionadas em geladeira para garantir a conservação. A semente da seringueira descascada pode ser vista na Figura 6



Figura 6 - Semente de seringueira antes do pré-tratamento.

Um liquidificador doméstico foi utilizado para realizar a etapa de moagem da semente da seringueira, levando a partícula até um tamanho considerado ideal para a realização das extrações planejadas, que no caso são a extração com Soxhlet e com CO₂ supercrítico.

As sementes de seringueira descascadas foram postas em estufa (De LEO Equipamentos laboratoriais) durante o período de 19 horas, à temperatura constante de 50 °C, com o objetivo de realizar a desidratação da amostra. Esse processo é necessário, pois a presença de água é indesejável, visto que a mesma atua como um cosolvente, interferindo na extração de compostos mais polares presentes na amostra, além de ser extraída junto ao óleo.

A análise granulométrica da amostra, foi realizada com o auxílio da etapa de peneiração, realizada utilizando peneiras de mesh 80 e 20. Com isso, as partículas apresentaram tamanho entre 850 µm e 180 µm, que é considerado o intervalo ideal de diâmetro de partícula. Esses diâmetros são considerados ideais, pois partículas menores que 180 µm tendem a empacotar o leito durante a extração com fluido supercrítico, levando o solvente a criar caminhos preferenciais pela amostra, afetando o rendimento da extração. Já para diâmetros maiores que 850 µm, diminui-se ainda mais a superfície de contato da amostra, dificultando a extração do óleo presente no interior da semente. A semente de seringueira moída e seca está apresentada na Figura 7.



Figura 7 - Semente de seringueira após o pré-tratamento.

4.2.2 Determinação do teor de umidade da amostra, densidade aparente e porosidade do leito

O teor de água presente na amostra após todo o pré-tratamento realizado, foi medido usando uma balança de umidade (Marte Científica), alimentando 1 g da semente de seringueira moída e seca à balança. Durante 30 min, a temperatura alcança 106 °C e, ao final, é fornecido o percentual de matéria seca. Com isso, determina-se o teor de umidade da amostra a partir da equação 1.

$$U(\%) = \frac{\text{massa de água na amostra} \cdot 100}{\text{massa alimentada}} \quad \text{Equação 1}$$

A densidade aparente é calculada a partir da razão entre a massa utilizada em um experimento de extração utilizando fluido supercrítico e o volume ocupado, que foi aferido utilizando proveta, como pode ser verificado na Equação 2. Já a porosidade do leito, denominada como o espaço vazio do meio em que ocorre a extração, foi calculada a partir do volume de amostra alimentada ao extrator e o volume do extrator, como mostrado na equação 3.

$$\rho_s = \frac{\text{massa}}{\text{volume ocupado}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{extrator}} - V_{\text{amostra}}}{V_{\text{extrator}}} \quad \text{Equação 3}$$

4.2.3 Extração do óleo por solvente utilizando Soxhlet

Na extração do óleo da semente da seringueira por Soxhlet, primeiramente adicionou-se 8 g de semente de seringueira moída a um cartucho de celulose, e esse cartucho foi inserido em um extrator. Um balão de 500 mL foi usado com 160 mL de hexano P.A. gerando uma razão 1:20 (m/v). Dessa maneira, o balão é acoplado ao extrator, o qual também é acoplado a um condensador. O processo de extração durou 6 horas e a temperatura foi de 68 °C. Após o término da extração, o óleo foi separado do solvente, usando um rota-evaporador. Por fim, a massa de óleo extraída foi determinada. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

4.2.4 Procedimento Experimental: Extração com fluido supercrítico

4.2.4.1 Extração com fluido supercrítico: aparato experimental

O aparato experimental foi utilizado no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB) e já mencionado em trabalhos do grupo (SARTORI *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2015). O aparato consiste de um extrator de aço inoxidável 316S de 42 mL e duas telas de mesh 260, que são postas em cada extremidade do extrator, com a finalidade de evitar o carreamento da semente de seringueira; um banho termostatizado (Nova Técnica Ind. Com. Equipamentos para Laboratório Ltda) com objetivo de manter a temperatura constante durante toda a extração, uma bomba de alta pressão (Palm model G100) e uma válvula micrométrica (Whitey, model SS-31RS4). Este aparato está representado na Figura 8.

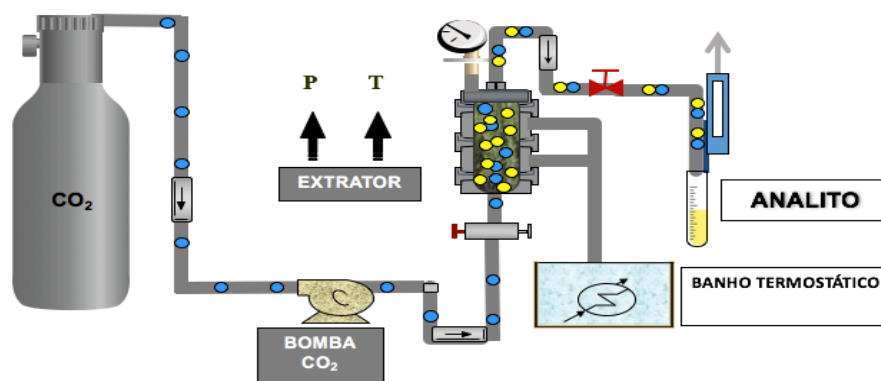


Figura 8 - Esquema ilustrativo do processo de extração usando CO₂ supercrítico.
 Fonte: Adaptado de Vargas *et al.* (2015).

Para a realização dos experimentos, 10 g de semente de seringueira, pré-tratadas, foram adicionadas ao extrator. Juntamente a essas sementes, foram inseridas pérolas de vidro, que tinham por objetivo homogeneizar o contato do CO₂ com a amostra durante a extração, garantindo o contato solvente/amostra. Por fim, o extrator é fechado e acoplado a linha da bomba de alta pressão (responsável por manter a pressão no extrator) e ao banho termostaticado (responsável por manter a temperatura desejada constante). Antes que se realizasse qualquer amostragem, deixou-se, por 20 min, a válvula de alimentação do CO₂ aberta para o íntimo contato do solvente com a amostra. Após os 20 min, as extrações foram realizadas até a saturação, amostrando-se o óleo em intervalos de tempo pré-determinados e fixos. A amostragem realizada é feita pela depressurização do sistema.

O óleo extraído foi coletado em um tubo de polipropileno, pesado em balança analítica. Com isso, a cada amostragem realizada pesava-se novamente o tubo, podendo, dessa maneira, saber a massa de óleo extraída acumulada em cada condição experimental. A saturação era identificada quando não mais se observava aumento na massa extraída de óleo, em 3 amostragens seguidas uma da outra.

4.2.4.2 Planejamento de Experimentos

Os experimentos de extração com fluido supercrítico do óleo da semente da seringueira foram realizados segundo um Delineamento Composto Central Rotacional (DDCR), sendo esse delineamento de segunda ordem. O planejamento tem como objetivo avaliar diferentes condições de temperatura e pressão que interferem na extração utilizando fluido supercrítico, buscando uma condição experimental ótima. De acordo com a revisão da literatura, escolheu-se a faixa de pressão entre 200 e 500 bar e de temperatura de 40 e 80 °C. Os níveis codificados e reais de pressão e temperatura estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis temperatura e pressão.

Nível codificado	Nível real	
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
-1,4142	40	200
-1	46	244
0	60	350
1	74	456
1,4142	80	500

Com isso, utilizando o DDCR de segunda ordem, geraram-se 11 experimentos, sendo o ponto central realizado em triplicata. Todas as condições experimentais, explicitando os valores das variáveis, temperatura e pressão, podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Apresentação dos níveis das variáveis codificadas e a variação da temperatura e pressão, para os 11 experimentos.

Experimentos	Variáveis codificadas		Variáveis Independentes	
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Temperatura (° C)	Pressão (bar)
1	-1	-1	46	244
2	1	-1	74	244
3	-1	1	46	456
4	1	1	74	456
5	-1,4142	0	40	350
6	1,4142	0	80	350
7	0	-1,4142	60	200
8	0	1,4142	60	500
9	0	0	60	350
10	0	0	60	350
11	0	0	60	350

Como variáveis de resposta se considerou o rendimento dessas extrações, a composição dos ácidos graxos e o grau de solubilidade.

4.2.4.3 Extração com fluido supercrítico com cosolvente

Para comparar a eficiência de extração usando um cosolvente, a condição em que se obteve o melhor resultado foi escolhida para a realização de mais 2 experimentos. Essas extrações, com e sem cosolvente, foram realizadas em um tempo fixo de 300 min. Não houve amostragem em tempos pré-determinados e sim somente uma amostragem final.

Para a realização da extração com adição de cosolvente, 10 g de amostra foram saturadas com 6 mL de álcool etílico P.A.. Todo o procedimento foi o mesmo apresentado na seção 4.2.4.1.

4.2.5 Análise cromatográfica

As análises cromatográficas dos extratos obtidos por fluido supercrítico e hidrodestilação foram feitos com o suporte do laboratório de química de produtos naturais (LQPN-DQ-ICE-UFRRJ). Todos os extratos foram analisados por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM) usando um cromatógrafo QP2010 Plus da Shimadzu com hélio (He) como gás carreador.

Foi utilizada uma coluna capilar Factor Four/VF-5 ms, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 mm de espessura de filme. O fluxo do gás carreador foi de 1 mL/min e a programação de temperatura de 60 °C a 290 °C (10 °C/min), sendo a temperatura do injetor de 250 °C e a temperatura do detector de 310 °C. O modo de injeção foi split e o volume de injeção foi de 1 mL. Os espectros de massas foram produzidos por impacto eletrônico (70 eV). Os espectros de massas dos constituintes foram comparados com os padrões existentes na biblioteca Nist08 do computador no aparelho.

4.3 Modelagem Matemática do processo de extração

A modelagem matemática do processo foi feita utilizando-se de modelos empíricos e baseados na transferência de massa, necessários para representar as curvas de extração obtidas em diferentes condições experimentais.

Essas curvas apresentam três regiões bem distintas com suas próprias características, como mostrado na Figura 9, construída no trabalho de Silva *et al.* (2016).

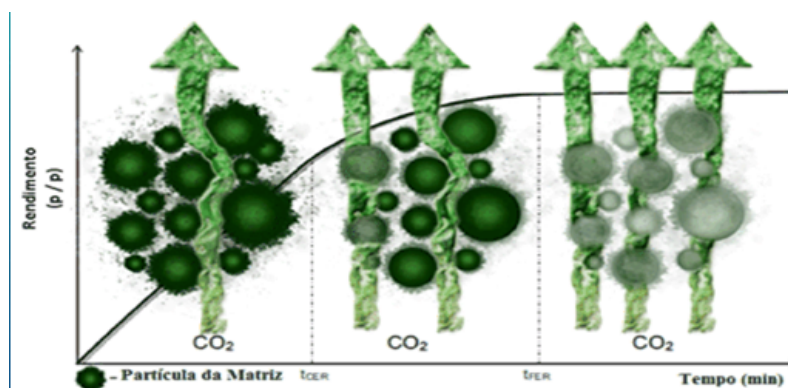


Figura 9 - Três períodos distintos da cinética de extração com fluido supercrítico.
Fonte: Silva *et al.*, 2016.

Na primeira etapa extrai-se, principalmente, o material que foi extravasado pelas células que foram rompidas, ou seja, material intracelular que está facilmente acessível. Na etapa seguinte, extrai-se, além de material facilmente acessível ainda presente, compostos que estão presentes no interior das células que não romperam no processo de moagem. Nessas, esses compostos devem por difusão, migrar do interior da célula para a fase supercrítica solvente. Por conta disso, a extração nessa etapa é mais lenta que na anterior. A última etapa da extração é fundamentalmente caracterizada pelo processo difusional.

A modelagem matemática da cinética da extração se mostra importante para a etapa de ‘scale-up’ do processo. Desse modo, a partir do resultado dessa modelagem se permite a utilização da extração em plantas industriais

Diversos modelos tentam representar as curvas de extração, sendo que cada modelo representa melhor uma etapa da extração e/ou todas as etapas presentes. Desse modo, nesse trabalho utilizou-se 7 diferentes modelos cinéticos, sendo eles: Reverchon e Osseo (1994), Zeković *et al.* (2003), Esquivel *et al.* (1999), Sovová (1994), Brunner (1984), Kandiah e Spiro (1990) e Tan e Liou (1989).

Por fim, o motivo da escolha pelo uso desses modelos se dá pelo sucesso da aplicação dos mesmos em outros trabalhos do mesmo grupo de pesquisa. A exceção é o modelo de Tan e Liou (1989), que está sendo adicionado a este trabalho por conta do bom ajuste à curva de extração no trabalho dos próprios autores.

4.3.1 Modelo de Reverchon e Osseo (1994) e Zeković *et al.* (2003)

O modelo de Reverchon e Osseo (1994) foi desenvolvido para realizar a modelagem matemática da cinética da extração com fluido supercrítico do óleo do manjeriço. Esse modelo se baseou na integração do balanço de massa diferencial da extração que está ocorrendo ao longo do leito do extrator. Para isso, diversas considerações e hipóteses tiveram que ser ponderadas. Primeiramente, considerou-se que a transferência de massa externa e a variação da concentração do soluto no solvente ao longo do extrator são negligenciáveis e a extração ocorria de maneira igualitária em todo o leito da extração. Com isso, a seguinte equação 4 foi gerada:

$$Y = 100 \left[1 - \exp \frac{-k_p t}{\frac{(1-\varepsilon)V\rho}{W} + k_p t_i} \right] \quad \text{Equação 4}$$

$$Y = \frac{m_{\text{extraído em um tempo}}}{m_{\text{total extraída}}} \quad \text{Equação 5}$$

sendo Y o rendimento normalizado (%), como a razão entre a massa extraída no tempo e a massa total extraída no ensaio (equação 5); ε a porosidade do leito; V o volume do extrator (m^3); ρ a densidade do fluido (kg/m^3); W vazão de solvente (m^3/s); k_p Coeficiente de partição volumétrica do extrato entre a fase sólida e fluida no equilíbrio; t_i o tempo de difusão interna (s) e o t é o tempo da extração (s).

No entanto, o termo $\frac{(1-\varepsilon)V\rho}{W}$ pode ser negligenciado perante o termo $k_p t_i$, por ser considerado menor que ele. Com isso, realizando essa simplificação, o modelo de Reverchon e Osseo (1994) é dado pela equação 6.

$$Y = 100[1 - e^{-t/t_i}] \quad \text{Equação 6}$$

Zeković *et al.* (2003), em seu estudo na extração do óleo de tomilho com dióxido de carbono supercrítico, propuseram uma alteração no modelo de Reverchon e Osseo (1994). Eles consideraram que o t_i pode ser aproximado a uma constante, levando à formação de um novo modelo, que está mostrado na equação 7.

$$Y = 100 [1 - e^{a+bt}] \quad \text{Equação 7}$$

Nesse modelo, tem-se dois parâmetros: a, o parâmetro constante, e b, o parâmetro de correção.

4.3.2 Modelo de Esquivel *et al.* (1999)

Em seu trabalho, Esquivel *et al.* (1999) realizaram a modelagem matemática da extração com dióxido de carbono do óleo da casca da oliva. De acordo com eles, essa etapa de modelagem é necessária para realizar o *scale up* do equipamento e a avaliação de custo, pois esses dois processos necessitam de dados de razão de transferência de massa.

Para isso, um modelo empírico foi proposto, baseado na equação da cinética de crescimento microbiano de Monod. Por ser um modelo empírico, esse modelo não leva em

consideração a interação entre o soluto e a matriz sólida, nem o fracionamento do óleo durante o processo. A equação 8 apresenta a equação que representa o modelo.

$$e = e_{lim} \frac{t}{b+t} \quad \text{Equação 8}$$

O e , rendimento em base livre de soluto, é a razão entre a massa extraída em um tempo da extração e a massa alimentada ao extrator em base livre de soluto, ou seja, sendo essa a massa da amostra que não apresenta soluto (equação 9), que foi definida a partir da extração por Soxhlet.

$$e = \frac{m_{\text{extraído em um tempo}}}{m_{\text{total alimentado em base livre de soluto}}} \quad \text{Equação 9}$$

Além disso, nessa equação proposta tem-se dois parâmetros, e_{lim} e b . O e_{lim} representa um rendimento máximo para um tempo infinito de extração, ou seja, seria o rendimento máximo da extração em um tempo infinito. Já o b está relacionado à vazão mássica, pressão e à temperatura da extração. Com isso, esse modelo é capaz de representar a variação do rendimento com o tempo de extração, de maneira similar à massa adsorvida com a pressão de adsorção através da isoterma de Langmuir.

4.3.3 Modelo de Sovová (1994)

Sovová (1994) procurou desenvolver um modelo que representasse a extração com fluido supercrítico de materiais vegetais moídos. Para a construção do modelo, foi realizado um balanço do soluto no interior da amostra que se deseja realizar a extração. Para resolver esse balanço, considerou-se a influência da transferência de massa na cinética da extração.

Desse modo, entre considerações adotadas para os modelos, tem-se a velocidade axial do solvente através do leito do extrator cilíndrico que contém o material moído. Além disso, quanto ao material sólido, o mesmo é considerado homogêneo quanto ao tamanho de partículas e à distribuição do soluto no leito do extrator. O soluto está contido no interior da célula, mas como o material foi moído, parte das células presentes na amostra romperam-se, extravasando o material intracelular. Com isso, a matéria prima fornecedora de soluto apresenta parte uma que está facilmente acessível ao solvente (material intracelular das células rompidas) e outra de difícil acesso por parte do solvente (material intracelular das células que não se romperam).

Dessa maneira, o modelo consegue representar a curva da cinética da extração por completo, em suas três etapas mostradas anteriormente na Figura 7. Isso ocorre pela presença de uma equação para cada etapa da extração (equação 10), além de definir os pontos de separação de cada etapa da extração (equações 11 e 12).

$$e = qy_r[1 - e^{-z}], \text{ para } q < q_m$$

$$e = y_r[q - q_m e^{z_m - z}], \text{ para } q_m \leq q < q_n \quad \text{Equação 10}$$

$$e = x_0 - \frac{y_r}{w} \ln \left\{ 1 + \left[e^{\frac{w x_0}{y_r} - 1} \right] e^{w(q_m - q) \frac{x_k}{x_0}} \right\}, \text{ para } q \geq q_n$$

$$q_m = \frac{x_0 - x_k}{y_r z} \quad \text{Equação 11}$$

$$q_n = q_m + \frac{1}{w} \ln \left[\frac{x_k + (x_0 - x_k) e^{\frac{w x_0}{y_r}}}{x_0} \right] \quad \text{Equação 12}$$

Como mostrado nas equações, algumas informações da extração são necessárias ao modelo como: porosidade do leito (ϵ), a densidade do sólido (ρ_s), densidade do fluido (ρ_f), a vazão do solvente (q), a solubilidade (y_r), a quantidade de soluto na amostra (x_0). Outros dados são calculados a partir das características do leito, como o Z (equações 13 e 14), o parâmetro do período de extração rápida, e W (equação 15), o parâmetro do período de extração lenta. O rendimento e é o mesmo da equação 9.

$$\frac{z_w}{z} = \frac{y_r}{wx_0} \ln \left[\frac{x_0 e^{w(q-qm)} - x_k}{x_0 - x_k} \right] \quad \text{Equação 13}$$

$$Z = k_f a_0 \rho / [\dot{q}(1 - \epsilon) \rho_s] \quad \text{Equação 14}$$

$$W = k_s a_0 / [\dot{q}(1 - \epsilon)] \quad \text{Equação 15}$$

Com isso, três parâmetros presentes devem ser estimados nesse modelo: K_{fao} (constante de transferência de massa da fase fluida), K_{sao} (constante de transferência de massa da fase sólida) e o x_k (representa a quantidade de soluto facilmente acessível ao solvente). O K_{fao} representa o coeficiente de transferência de massa da etapa rápida da extração, enquanto o K_{sao} representa também o coeficiente de transferência de massa, mas da etapa lenta da extração. Por conta disso, por definição, o K_{fao} deve ser maior que o K_{sao} .

4.3.4 Modelo de Brunner (1984)

Brunner (1984) desenvolveu um modelo com base em equações diferenciais que levavam em consideração, primeiro, a concentração do soluto, a força motriz e o coeficiente de transporte relacionando esses ao tempo de extração e a influência da vazão do gás. O modelo foi primeiramente testado no estudo da descafeinização do café usando fluido supercrítico.

Desse modo, simplificações foram realizadas usando conceitos essenciais da matemática e de uma análise de um estado quase estacionário. Por conta disso, uma aproximação é feita usando o primeiro termo da série de Fourier, levando à construção da equação 16.

$$R = x_0 [1 - e^{-kt}] \quad \text{Equação 16}$$

Nessa equação, k é o parâmetro a ser estimado, denominado como taxa constante, t é o tempo da extração e R o rendimento definido como a razão entre a massa extraída em um tempo e a massa de amostra alimentada ao extrator (equação 17)

$$R = \frac{m_{\text{extraído em um tempo}}}{m_{\text{alimentado ao extrator}}} \quad \text{Equação 17}$$

4.3.5 Modelo de Kandiah e Spiro (1990)

Kandiah e Spiro (1990) realizaram a extração do 6-gingerol do rizoma do gengibre jamaicano. Essas extrações foram feitas em um intervalo de temperatura entre 50 °C e 65 °C e de pressão entre 128 bar e 197 bar. Em seu trabalho, eles ainda determinaram que 80% da curva da extração era composta pela etapa rápida da extração, em que é representada quase como uma reta na cinética da extração, enquanto os outros 20% representam a etapa lenta da extração do óleo do gengibre jamaicano.

Na construção do modelo, eles constataram que na extração com solventes orgânicos, o log da concentração com o tempo é representado por apenas uma reta, enquanto que para a

extração com fluido supercrítico a mesma é representada por duas retas. Dessas, a primeira ocorre com uma grande inclinação, enquanto a segunda apresenta uma menor inclinação. Com estas constatações, o modelo foi construído relacionando o rendimento com o tempo, mostrado na equação 18.

$$R = x_0 \{1 - [f_1 \exp(-k_1 t) + f_2 \exp(-k_2 t)]\} \quad \text{Equação 18}$$

Nesse, os parâmetros são os k_1 e k_2 (taxas de extração) e f_1 e f_2 (fração do soluto extraído).

4.3.6 Modelo de Tan e Liou (1989)

Tan e Liou (1989), em seu estudo, consideraram o processo de extração com fluido supercrítico como um processo de dessorção do soluto para o fluido supercrítico. Para seu estudo, tolueno foi adicionado ao carvão ativado, e esse foi dessorvido através do dióxido de carbono no estado supercrítico. A temperatura e a pressão foram as variáveis modificadas para avaliar a eficiência da dessorção.

Na construção do modelo, foram utilizadas equações diferenciais representando, primeiro, a fase fluida (equação 19) com suas condições de contorno (equações 20 e 21) e a fase sólida (equação 22) e sua condição de contorno (equação 23).

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -(1 - \varepsilon) \frac{\partial S}{\partial t} \quad \text{Equação 19}$$

$$t = 0, C = 0 \quad \text{Equação 20}$$

$$Z = 0, C = 0 \quad \text{Equação 21}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -kS \quad \text{Equação 22}$$

$$t = 0, S = S_o \quad \text{Equação 23}$$

Com isso, o modelo desenvolvido por Tan e Liou (1989) relacionou a massa extraída com o tempo de extração (equação 24).

$$m = \frac{V_z t}{V_o} m_o \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \{e^{-k(t - \frac{\varepsilon L}{u})} - e^{-kt}\} \quad \text{Equação 24}$$

Nesse modelo, m é a massa extraída no tempo (g), t , o tempo (min), m_o , a massa inicial de soluto na amostra a ser extraída, V_o , o volume da amostra no extrator, V_z , a vazão de CO_2 , L , o comprimento do extrator, ε , a porosidade do leito, e u , a velocidade intersticial do solvente. Esse modelo apresenta apenas um parâmetro, k , definido como taxa de dessorção.

4.3.7 Modelos de Solubilidade

A solubilidade de um processo de extração é a massa de óleo ou de um determinado composto presente no óleo extraído em relação a quantidade de solvente utilizada na extração (Equação 25). O conhecimento da solubilidade é de extrema importância para a predição da quantidade de produto a ser obtido, da vazão de solvente a ser utilizada e do conhecimento da melhor condição operacional.

$$S = \frac{m}{v_z t} \quad \text{Equação 25}$$

Por isso, tem-se necessidade da existência de modelos de solubilidade que consigam correlacionar dados existentes, assim como predizer dados de solubilidade em diferentes condições de temperatura e pressão. Entre os modelos mais conhecidos da literatura, estão os de Chrastil (1982), Adachi e Lu (1983), Del Valle e Aquilera (1988) e Gordillo *et al.* (1999).

Chrastil (1982) desejava criar um modelo que conseguisse prever a solubilidade de diferentes compostos, como ácidos esteárico e oleico, e o tocoferol, em CO₂ supercrítico com diferentes temperaturas e pressões. Para isso, Chrastil (1982) iniciou construção do seu modelo a partir da equação de equilíbrio entre o soluto e o fluido da extração. A partir de leis de associação e da entropia dos componentes da extração, foi possível chegar à equação final de seu modelo (Equação 26).

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a_2}{T} + a_3\right) \quad \text{Equação 26}$$

Neste modelo ele correlaciona a solubilidade (S) com a temperatura (T) e a densidade (ρ) do fluido. Os parâmetros a serem estimados para o modelo são k, a₂ e a₃. Por fim, Chrastil (1982) pode comparar seu modelo com os dados experimentais de solubilidade de compostos como os falados anteriormente e observou que seu modelo conseguia representar bem o que foi observado na realidade, em uma grande faixa de temperatura e de pressão.

Por conta dos bons resultados apresentados pelo modelo de Chrastil (1982), no ano de 1983, Adachi e Lu decidiram pesquisar como eles poderiam modificar a equação de Chrastil (1982) para correlacionar melhor a solubilidade de líquidos e sólidos em fluidos supercríticos para 37 sistemas. A mudança realizada foi considerar o parâmetro k como sendo dependente da densidade, como pode ser observado na equação 27.

$$S = \rho^{(a_1 + a_2 \rho^2)} \exp\left(a_3 + \frac{a_4}{T}\right) \quad \text{Equação 27}$$

Neste modelo, tem-se 4 parâmetros a serem estimados: a₁, a₂, a₃ e a₄. Ele igualmente ao outro correlaciona a solubilidade com a densidade e a temperatura. Por fim, Adachi e Lu (1983), observaram que o seu modelo conseguiu representar melhor a solubilidade experimental do que o modelo de Chrastil (1982) para todos os sistemas estudados, como o CO₂ supercrítico com naftaleno, α -tocoferol, ácido oleico, entre outros.

Del Valle e Aquilera (1988) construíram, a partir do modelo de Chrastil (1982), um modelo que conseguisse prever a solubilidade de óleos de vegetais. A mudança sugerida por eles é a adição de mais um termo no exponencial do modelo de Chrastil (1982), como pode ser visto na equação 28.

$$S = \rho^k \exp\left(a_2 + \frac{a_3}{T} + \frac{a_4}{T^2}\right) \quad \text{Equação 28}$$

Como esse modelo foi construído a partir do modelo de Chrastil (1982), ele, assim como os anteriores, correlaciona a solubilidade com a densidade e a temperatura. No entanto, ele apresenta 4 parâmetros a serem estimados, k, a₂, a₃ e a₄. Por fim, eles mostraram que o modelo deles conseguiu representar os dados de solubilidade proveniente da literatura dos óleos de soja, girassol e de semente de algodão, em uma ampla faixa de temperatura (293 – 353 K) e de pressão (180 – 880 atm).

Gordillo *et al.* (1999) estudaram a solubilidade da Penicilina G em CO₂ supercrítico em uma faixa de pressão, 100 – 350 bar, e de temperatura, 313,15 – 333,15 K. Por conta disso, ele decidiu construir um novo modelo de solubilidade, com base no modelo de Yu *et al.* (1994), mostrado na equação 29. Esse modelo correlaciona a solubilidade com a pressão (P) e a temperatura.

$$S = c_0 + c_1P + c_2P^2 + c_3PT(1 - S) + c_4T + c_5T^2 \quad \text{Equação 29}$$

No entanto, em seu trabalho ele constatou que o modelo de Yu *et al.* (1994) apresentou um resultado considerado ruim para a solubilidade da Penicilina G. Por conta disso, ele sugeriu uma mudança no modelo (Equação 30).

$$\ln S = c_0 + c_1P + c_2P^2 + c_3PT + c_4T + c_5T^2 \quad \text{Equação 30}$$

O modelo proposto apresentou 6 parâmetros a serem estimados, $c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$. Nele conseguiu-se desvio relativo médio menor do que o apresentado para os outros modelos estudados por eles, Chrastil (1982), del Valle e Aquilera (1988) e Yu *et al.* (1994).

4.3.8 Análise dos modelos cinético e de solubilidade (desvio relativo médio)

O grau de ajuste dos modelos da cinética da extração e de solubilidade aos dados experimentais, foi avaliado utilizando o desvio relativo médio, DRM% (equação 31). Nessa equação, N_{exp} é a quantidade de pontos experimentais em cada ensaio realizado, para as modelagens cinéticas, e a quantidade de ensaios experimentais, para os modelos de solubilidade.

$$DRM\% = \frac{100}{N_{exp}} \sum \frac{e_{experimental} - e_{calculado}}{e_{experimental}} \quad \text{Equação 31}$$

5. Resultados e Discussões

Nesse capítulo serão abordados os resultados obtidos envolvendo a matéria prima de estudo, com relação à extração do óleo usando dióxido de carbono supercrítico em diferentes condições e a comparação com os resultados da extração convencional (Soxhlet). Por fim, são apresentados os resultados da análise estatística dos resultados experimentais da extração com fluido supercrítico, da análise cromatográfica de todos os extratos obtidos por fluido supercrítico e via Soxhlet e a discussão dos resultados da modelagem matemática da cinética da extração e da solubilidade.

5.1 Características da matéria prima

A Tabela 3 mostra os valores da densidade aparente da semente de seringueira moída, da porosidade do leito do extrator na extração supercrítica e da umidade da matéria prima.

Tabela 3 - Porosidade do leito, densidade aparente e teor de umidade da amostra.

Densidade aparente (kg/m ³)	Porosidade	Teor de umidade da amostra (%)
459,64	0,482	4,75

Os dados de densidade aparente da semente da seringueira moída e a porosidade do leito do extrator são importantes, pois são constantes necessárias à etapa de modelagem, visto que são utilizados nas equações de Sovová (1994) e Tan e Liou (1989).

O teor de umidade da amostra deve ser analisado, pois ele exerce influência no rendimento da extração do óleo. Um alto teor de umidade (acima de 10%), faz com que a água aja como um cosolvente durante a extração supercrítica. Com isso, a água atua como uma barreira ao CO₂ para que este entre em contato com a superfície da matéria prima, dificultando a extração de compostos apolares. Além disso, por essa água atuar como um cosolvente, ela aumenta a densidade no interior do extrator do supercrítico, levando à maior extração de materiais mais polares presentes na semente da seringueira (CAMEL *et al.*, 1993). Devido a isso, é importante que a amostra apresente um baixo teor de umidade, abaixo de 10%.

5.2 Extração Convencional (Soxhlet)

A extração por Soxhlet foi realizada em triplicata, sendo utilizada a metodologia descrita na seção 4.2.2. Na Tabela 4, encontram-se os resultados de massa extraída de óleo de semente de seringueira e o rendimento (R% - equação 17) para cada experimento realizado, a média e o desvio padrão (DP).

Primeiramente, verifica-se que a massa extraída média de óleo da semente de seringueira foi de 2,4364 g, levando a um rendimento de 30,43%. A extração por Soxhlet é conhecida por ser capaz de extrair todo o óleo presente nas matérias primas, podendo-se dizer que na semente da seringueira tem-se 30,43% do peso da semente como óleo. Esse fato, vai de acordo com os dados encontrados na literatura e abordado na revisão bibliográfica, em que se verificou que o óleo representava, em geral, entre 18 e 45% do peso do óleo de semente de seringueira.

Tabela 4 - Massa e rendimentos obtidos nas extrações utilizando Soxhlet.

Experimentos	m (g)	Rendimento (%)
1	2,4070	30,07
2	2,6762	33,41
3	2,2261	27,82
média	2,4364	30,43
DP	0,2264	2,81

Em seu trabalho, Chaikul *et al.* (2017) obtiveram um rendimento de óleo da semente da seringueira de 19,32%, enquanto Onoji *et al.* (2016) conseguiram um rendimento de 44,00% na extração desse óleo. Além disso, destaca-se que o primeiro resultado foi obtido em um período de 6 h utilizando o mesmo solvente e, mesmo assim, o segundo conseguiu extrair mais óleo em 45 min. A principal explicação para esta variação, assim como a diferença desses para o presente trabalho, dá-se por questões do clima e da composição do solo onde as seringueiras se desenvolveram, o que influencia diretamente na quantidade de óleo da semente e sua composição.

Esses resultados serão comparados aos obtidos usando o fluido supercrítico, não somente em relação ao rendimento, mas também avaliando a composição de cada extrato.

5.3 Extração com CO₂ supercrítico

As extrações com fluido supercrítico foram realizadas para diferentes condições de temperatura e pressão, determinadas a partir do planejamento de experimentos mostrado na seção 4.2.3.1. Dessa maneira, a Tabela 5 apresenta as condições experimentais de temperatura e pressão, a massa extraída de óleo para cada uma dessas condições, o rendimento R% e o rendimento em base livre de soluto (e%).

Tabela 5 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, assim como a massa extraída, os rendimentos e o tempo em cada condição estudada.

Experimentos	T (°C)	P (bar)	m _{óleo} (g)	e (%)	R (%)	tempo (min)
1	46	244	0,0195	0,2803	0,1950	360
2	74	244	0,0060	0,0862	0,0600	240
3	46	456	0,0434	0,6238	0,4340	300
4	74	456	0,0322	0,4626	0,3218	280
5	40	350	0,0249	0,3579	0,2490	340
6	80	350	0,0480	0,6897	0,4798	280
7	60	200	0,0100	0,1437	0,0999	240
8	60	500	0,0579	0,8323	0,5790	300
9	60	350	0,0255	0,3865	0,2549	220

A partir dos dados expostos na Tabela 5, constata-se que os maiores rendimentos das extrações foram obtidos nas condições de maiores pressões. A condição onde se obteve a

maior massa extraída de óleo (0,0579 g) foi a 500 bar e 60 °C. Já a condição de 244 bar e 74 °C, foi a que apresentou a menor massa extraída (0,006 g). Com isso, pode-se constatar que a condição que extraiu menos óleo, extraiu, aproximadamente, 10% do óleo extraído na condição a 500 bar e 60 °C.

Esse comportamento foi igualmente observado nos trabalhos presentes na literatura, como o de Mohd-Setapar *et al.* (2014), que pesquisaram a extração desse óleo até o tempo total de 180 min, amostrando-se óleo a cada 30 min. Eles obtiveram como melhor condição a que extraiu a maior quantidade de óleo a 300 bar, que foi a pressão máxima dos experimentos, com R de 25%. Mohd-Setapar *et al.* realizaram, em 2012, o mesmo estudo, mas em uma faixa de pressão diferente da utilizada no trabalho anterior (300-500 bar), amostrando-se a cada 10 min, até se completar o tempo de 60 min. Com isso, novamente, a extração em que se constatou o maior rendimento (R%) foi a 500 bar, com 21,47%.

Como pode-se observar, a extração a 300 bar de Mohd-Setapar *et al.* (2014) obteve maior rendimento que a 500 bar, no trabalho de 2012. A principal razão para esse comportamento, está no tempo em que foram realizadas as extrações. Enquanto no trabalho de 2014, o tempo de extração total para todos os experimentos foram de 180 min, no de 2012 as mesmas duraram 60 min. Com isso, observa-se que, enquanto nas extrações que duraram 180 min a curva está próxima de sua saturação, as extrações com 60 min ainda se apresentavam longe da saturação da curva.

De forma a observar a saturação das curvas experimentais obtidas, a Figura 10 apresenta as curvas da cinética da extração para todas as condições experimentais estudadas a partir do planejamento de experimentos, podendo-se verificar os diferentes comportamentos durante a extração do óleo, devido à variação da pressão e temperatura.

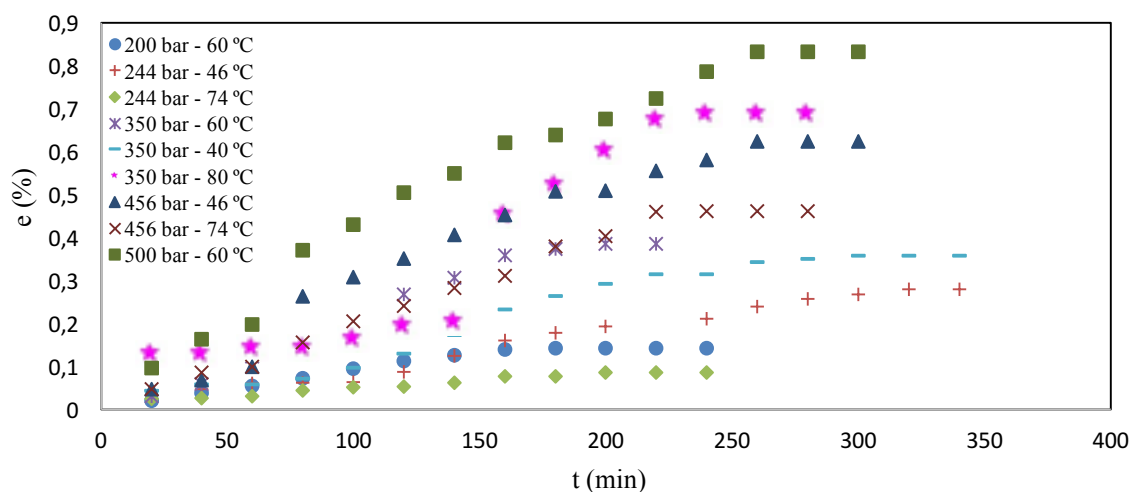


Figura 10 - Curvas de extração do óleo da semente da seringueira para todas as condições operacionais, usando CO₂ supercrítico.

Como foram muitas as condições experimentais estudadas, as Figuras 11, 12 e 13 apresentam as curvas separadamente, visando analisar separadamente de acordo com as variações de temperatura e pressão. Elas foram divididas dessa maneira para facilitar a visualização de alguns fenômenos e comportamentos que ocorreram nessas condições operacionais. De igual modo, as Figuras 14, 15 e 16 apresentam as curvas experimentais das extrações que apresentavam a mesma temperatura, com o mesmo objetivo das mencionadas para as condições que apresentavam a mesma pressão.

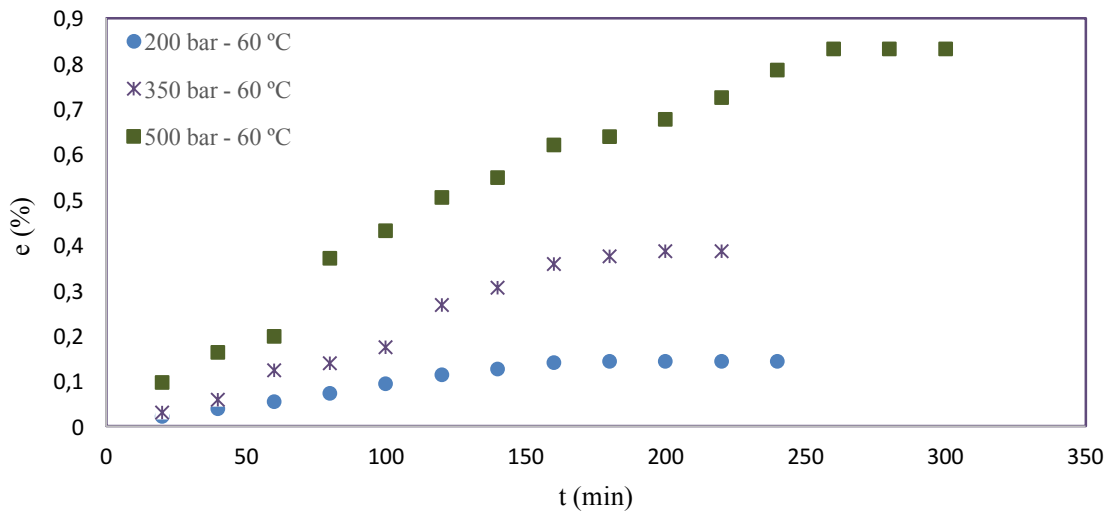


Figura 11 - Curvas de extração a 60 °C, variando a pressão de 200, 350 e 500 bar.

Na Figura 11, o aumento da pressão de 200 para 500 bar, levou a um aumento que representa 82,7% do que foi extraído a 200 bar, constatando o aumento da densidade do CO₂, que ocorre com o aumento da pressão. Essa elevação da densidade provoca um maior poder de solvatação por parte do CO₂, aumentando o rendimento da extração do óleo da seringueira (BENITO-ROMÁN *et al.*, 2018).

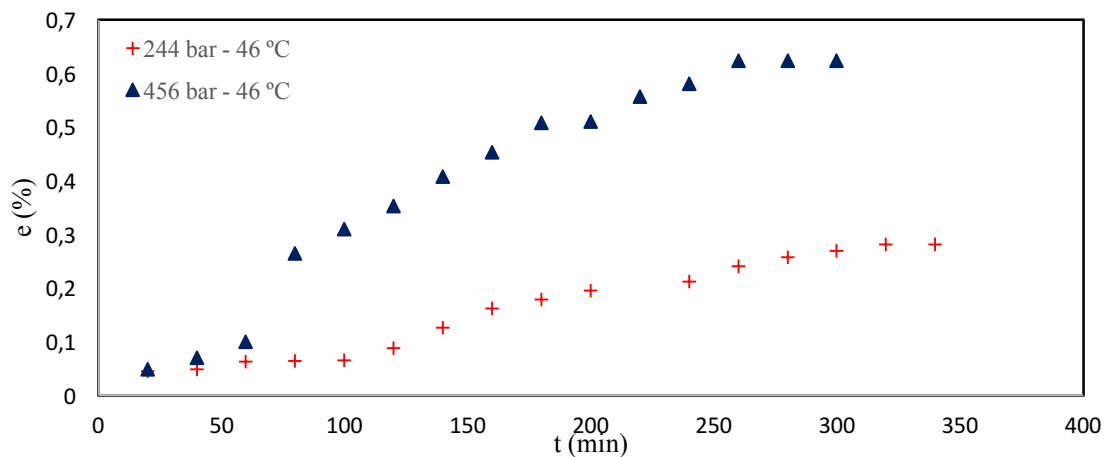


Figura 12 - Curvas de extração a 46 °C, variando a pressão de 244 e 456 bar.

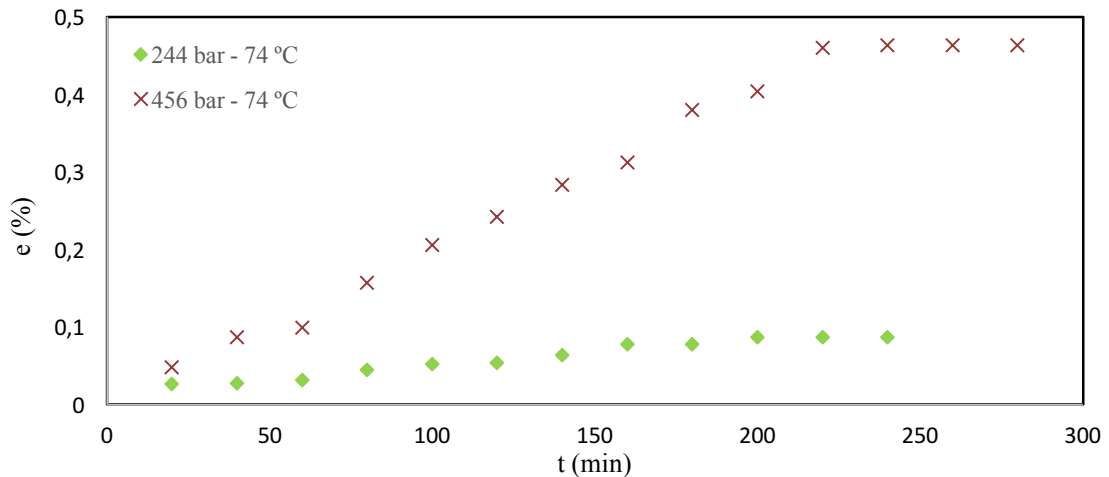


Figura 13 - Curvas de extração a 74 °C, variando a pressão de 244 e 456 bar.

Nas Figuras 12 e 13, um comportamento semelhante ao observado na Figura 11 é constatado. Fixando a temperatura a 46 e 74 °C e aumentando a pressão de 244 para 456 bar, observa-se o aumento do rendimento da extração. Com isso, constata-se que a pressão, em todas as temperaturas estudadas, tem relação direta com o rendimento.

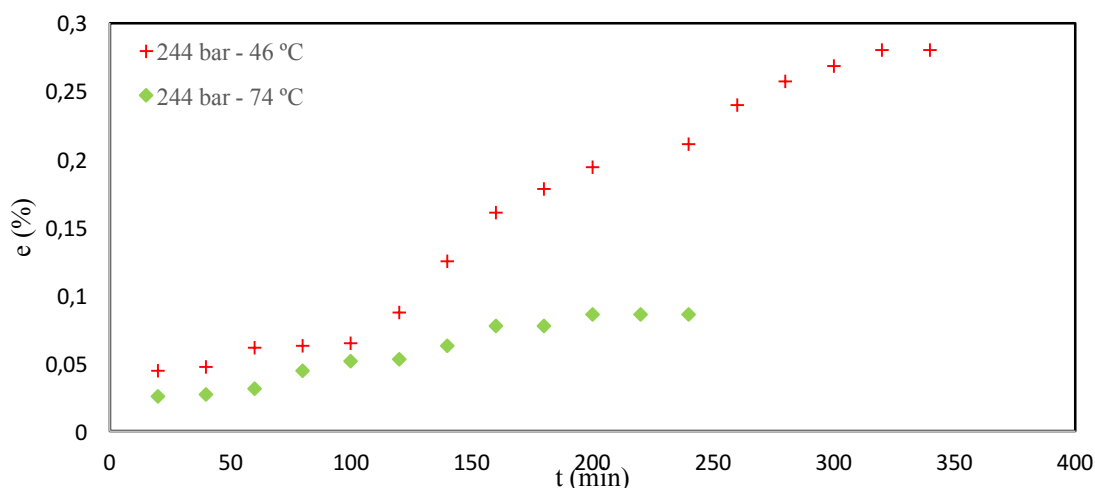


Figura 14 - Curvas de extração a 244 bar variando a temperatura de 46 e 74 °C.

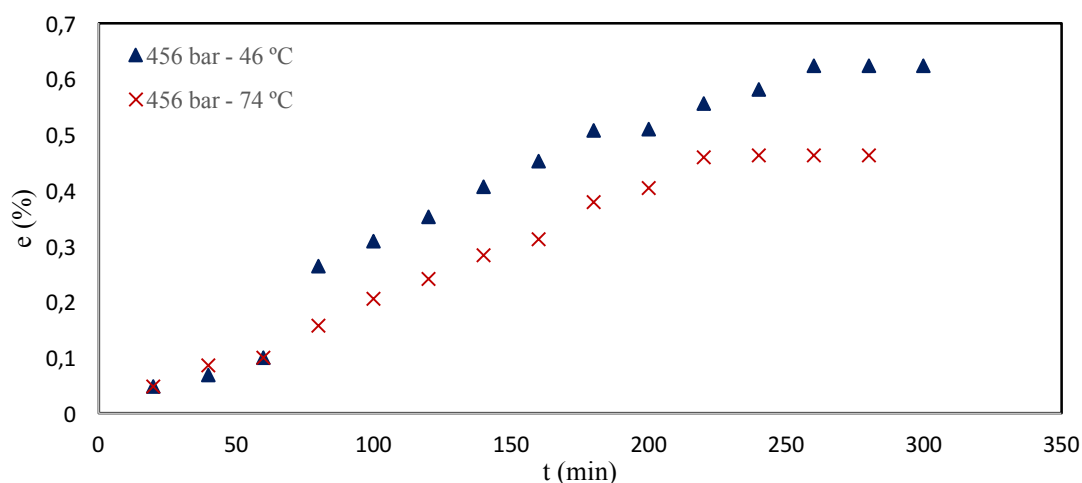


Figura 15 - Curvas de extração a 456 bar variando a temperatura de 46 e 74 °C.

O comportamento que pode ser visualizado nas Figuras 14, 15 e 16 é a influência que a temperatura exerce na cinética da extração dependendo da pressão operacional. Nas Figuras 14 e 15, observa-se que o aumento da temperatura a mesma pressão, levou à diminuição do rendimento da extração. Esse resultado já era esperado, por conta do comportamento apresentado nas Figuras 11, 12 e 13. Como o aumento da temperatura, a pressão constante, acarreta na diminuição da densidade do CO₂ no interior do extrator, diminui também o poder de solvatação do fluido e, conseqüentemente, o rendimento.

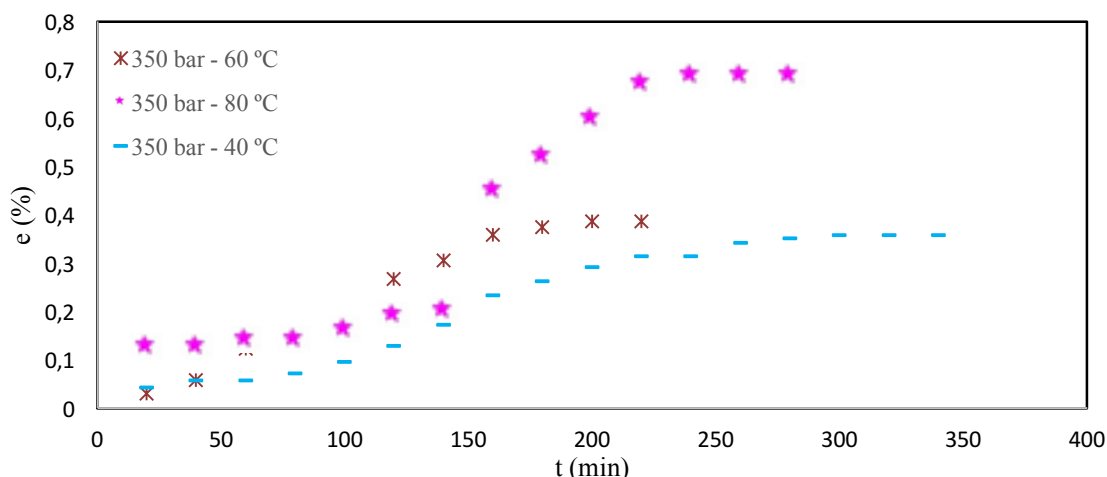


Figura 16 - Curvas de extração a 350 bar, variando a temperatura de 40, 60 e 80 °C.

Na Figura 16, observa-se que a 350 bar, quanto maior a temperatura do sistema, maior foi o rendimento da extração. No entanto, outro comportamento era esperado visto a discussão do comportamento observado nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15. O aumento da temperatura a pressão constante diminui a densidade do CO₂, diminuindo assim o rendimento. Apesar disso, o efeito contrário pode ser constatado, devido ao aumento da pressão de vapor dos componentes, que exerceu maior influência que a densidade do CO₂. Com isso, dependendo da pressão operacional e dos compostos presentes no óleo, o fator que exerce maior influência variará com a pressão de vapor dos componentes e/ou a densidade do CO₂ (GÜÇLÜ e TEMELLI, 2000).

Um fenômeno comum às extrações com fluido supercrítico pode ser visualizado na Figura 14, entre as curvas das condições a 350 bar e 60 e 80 °C. As curvas apresentam um cruzamento, denominado 'crossover'. Esse fenômeno ocorre pela competição da influência na extração entre a densidade do CO₂ e a pressão de vapor dos componentes. Isso é constatado nas condições mencionadas, em que entre 60 e 160 min, a condição de 350 bar e 60 °C extrai mais do que a 80 °C. No entanto, a partir de 160 min, a condição experimental a 80 °C passa a extrair mais que a anterior, demonstrando que, ao fim da extração, a pressão de vapor influenciou mais na extração do que a densidade do CO₂. Isso pode ser explicado e constatado pela classe de substâncias que estão sendo extraídas nesse momento da extração.

Por conta dos resultados considerados satisfatórios para a extração com fluido supercrítico do óleo da semente da seringueira, analisou-se o processo estatisticamente, através da variância (ANOVA), com relação a influência das duas variáveis, pressão e temperatura, sob 95% de nível de confiança ($p\text{-valor} \leq 0,05$). Para isso, os fatores de pressão (linear e quadrático), temperatura (linear e quadrático) e a interação entre temperatura e pressão foram investigados quanto à significância para a extração. Na Tabela 6 estão mostrados os fatores estudados, o coeficiente de regressão, o erro padrão e o p-valor de cada fator.

A Figura 17 mostra o gráfico de Pareto, que confirma, através do p-valor, a pressão como variável independente significativa. Esse fato é corroborado pelos dados obtidos experimentalmente, onde se verificou uma relação direta do aumento da pressão com o rendimento. Um modelo foi gerado a partir dos coeficientes de regressão da Tabela 6 que relaciona o rendimento da extração com a pressão (equação 32).

$$e = 0,2542 + 0,1473 P$$

Equação 32

Tabela 6 - Fatores, coeficiente de regressão, p-valor e erro padrão calculados a partir dos resultados experimentais.

Fator	Coeficiente	p-valor	Erro padrão
Pressão (L)	0,147255	0,014427	0,040112
Pressão (Q)	0,017856	0,723957	0,047784
Temperatura (L)	0,010210	0,808328	0,039921
Temperatura (Q)	0,030202	0,549106	0,047039
Interação T-P	0,005700	0,923891	0,056745

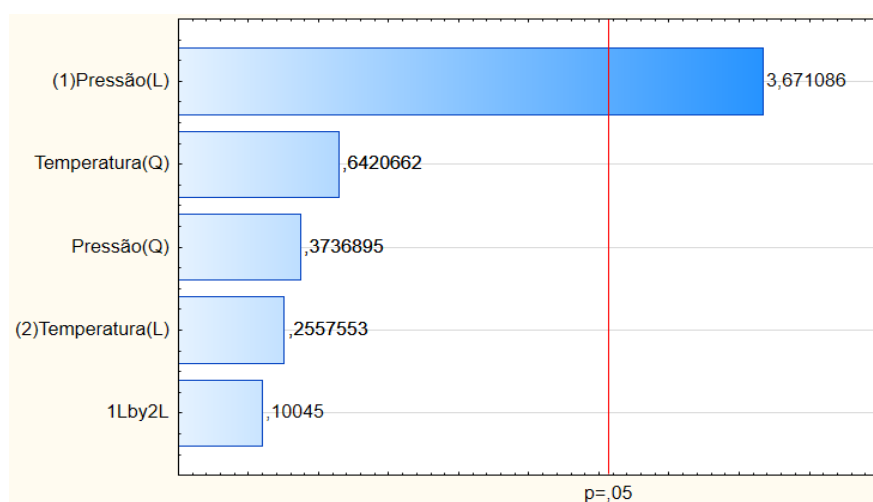


Figura 17 - Gráfico de Pareto da análise do processo de extração do óleo.

O p-valor do modelo foi de 0,0067, como a análise foi feita com 95% de nível de confiança, indica que o modelo se ajusta bem aos dados. Esse modelo apresentou um F_{cal} (9,98) maior que o F_{tab} (4,46), mostrando mais uma vez que o modelo consegue representar bem a realidade. O coeficiente de determinação (R^2) foi 0,7339, ou seja, o modelo é viável para representar 73,39% da variação total dos parâmetros experimentais observados. A partir do modelo gerado (equação 32), pode-se construir uma superfície de resposta relacionando o rendimento com a temperatura e a pressão (Figura 18). Essa superfície foi gerada com o objetivo de se verificar visualmente o comportamento do rendimento com as condições de temperatura e pressão.

Através da superfície de resposta, verifica-se que a região que pode ser considerada como ótima para a extração do óleo é sob altas pressões e altas temperaturas. O gráfico indica que, com a elevação da pressão, o rendimento obtido aumenta. Esse fato é corroborado com os dados experimentais, em que se verificou que as maiores pressões foram as que foram possíveis de obter a maior quantidade de óleo. Já para a temperatura, através da Figura 16, constata-se que na faixa intermediária, tem-se que os menores rendimentos em óleo. Dessa forma, a aproximação às temperaturas dos extremos da faixa estudada geraria maior extração do óleo da semente.

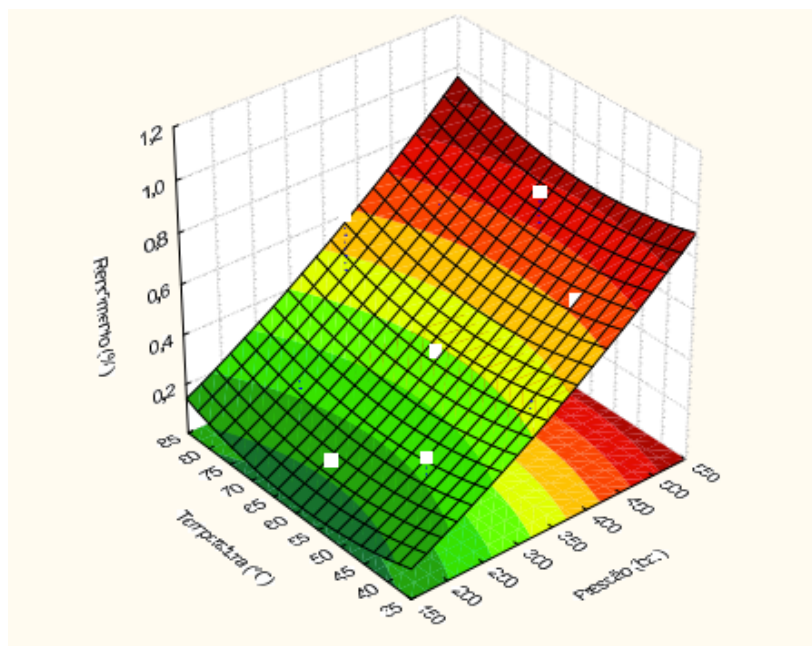


Figura 18 - Superfície de resposta relacionando o rendimento da extração em função da temperatura e da pressão.

5.4 Extração com CO₂ supercrítico com adição de cosolvente (etanol)

Com o êxito obtido na extração realizada somente com dióxido de carbono como fluido supercrítico, duas extrações extras foram realizadas. Nelas se desejava verificar como a adição de etanol como cosolvente influenciaria na extração. Por conta disso, a extração a 500 bar e 60 °C, condição em que se obteve o maior rendimento, foi realizada novamente com a adição do cosolvente. Para isso, uma extração estática foi realizada, fixando o tempo em 300 min; uma somente com CO₂ e a outra usando etanol como cosolvente. As condições dessas extrações, bem como a massa extraída e o R% das extrações, estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação entre as massas e rendimentos das extrações com e sem cosolvente.

Experimentos	cosolvente	temperatura (°C)	Pressão (bar)	m (g)	Rendimento (%)
1	com etanol	60	500	0,3905	3,90
2	sem etanol	60	500	0,1208	1,21

Através dos dados mostrados na Tabela 7, constata-se que a adição de etanol levou ao aumento do rendimento, cerca de 323%. Isso está ligado principalmente aos compostos mais polares, que são extraídos em virtude da presença do etanol, que ajuda na solubilização dos mesmos junto ao CO₂. A principal razão para isso ocorrer é que, com essa adição, um comportamento semelhante ao aumento da pressão ocorre como o aumento da densidade do sistema. Como já demonstrado na seção 5.3, o aumento da pressão leva a um aumento da densidade do CO₂ gerando uma maior extração do óleo da semente.

Esses comportamentos também são observados em outros trabalhos presentes na literatura. Guedes *et al.* (2018) avaliaram a extração do óleo presente na citronela utilizando CO₂ supercrítico com e sem cosolvente. Primeiro, eles avaliaram a extração na faixa de pressão (90 – 200 bar) que extrairia a maior quantidade de óleo dessa planta e observaram que

a 200 bar foi onde obtiveram maior rendimento de óleo, 3,5%. A partir disso, realizaram a extração com etanol como cosolvente. Os autores identificaram que a adição de etanol aumentou o rendimento da extração, sendo mais adequada a utilização da maior razão etanol – amostra, pois foi possível obter 6,2% de óleo, ou seja, um pouco menos do dobro da extração sem cosolvente.

Esse comportamento também foi observado por Souza *et al.* (2018), na extração do óleo presente na folha da bardana. Ao realizarem a extração sem a presença de cosolvente, o rendimento foi de 1,39% (massa de óleo em relação a massa de amostra). Com a adição de cosolvente (1,88 g etanol/g CO₂), o rendimento aumentou para 5,58%. Por fim, eles constataram que a utilização do etanol, na extração do óleo da bardana, influenciou para uma apreciável atividade antioxidante. Eles ligam essa atividade aos terpenoides presentes nesses extratos.

Já Santos *et al.* (2017), avaliaram a presença do etanol como cosolvente na extração do óleo da madeira da candeia (*Eremanthus erythropappus*), a 240 bar e 70 °C. Foi observado uma elevação do rendimento em 52% com a utilização de 5% em massa de etanol na amostra. Além disso, observaram a maior extração do composto de interesse (α -bisabolol) com a utilização de cosolvente.

Por fim, a extração supercrítica do óleo da semente da magnólia chinesa foi estudada por Lin *et al.* (2015). Eles observaram que a adição de 7,49% em peso de etanol na amostra na condição de 250 bar e 50 °C, acarretou num aumento de 190 para 240 g de óleo para cada kg de amostra de semente.

Com isso, pode-se constatar que a utilização de etanol como cosolvente na extração com CO₂ supercrítico acarreta em um maior rendimento de óleo extraído, fato esse observado e corroborado nesse trabalho.

5.5 Análise dos extratos

A composição do óleo da semente da seringueira extraído por fluido supercrítico foi analisada por um cromatógrafo em fase gasosa e os resultados da composição deles estão mostrados na Tabela 8. Os cromatogramas de cada um dos óleos extraídos estão presentes no Anexo II

Primeiramente, destaca-se a grande porcentagem de ácido linoleico presente na amostra, como apresentado no óleo extraído com Soxhlet. Isso já era esperado, visto que Mohold-Setapar *et al.* (2013) já haviam apresentado resultado semelhante. No entanto, eles avaliaram a composição do óleo obtido pelo Soxhlet, não avaliando a composição extraída pela extração com supercrítico. Na Tabela 8 pode-se verificar que, apesar de em algumas condições não se observar a presença desse composto; a 500 bar e 60 °C com a extração ocorrendo de maneira estática, ou seja, sem realizar amostragem durante a extração, houve uma maior seletividade em relação à extração do ácido linoleico. Outra condição que apresentou uma grande quantidade desse ácido foi a 350 bar e 60 °C, 76,73%, em que se pode observar, também, uma maior seletividade da extração com fluido supercrítico em relação à técnica convencional.

Outro composto de importância e objeto de estudo identificado é o ácido α -linolênico, composto mencionado na maior parte dos trabalhos da literatura, que extraíram óleo de semente de seringueira proveniente do sudeste asiático (MOHOLD-SETAPAR *et al.*, 2013; EKA *et al.*, 2010; YOUSIF *et al.*, 2013). No entanto, avaliando o extrato obtido por Soxhlet, observa-se que a semente de

Tabela 8 - Compostos identificados e composição dos óleos para cada condição experimental.

Compostos	Soxhlet	200 bar 60 °C	244 bar 46 °C	244 bar 74 °C	350 bar 60 °C	350 bar 40 °C	350 bar 80 °C	456 bar 46 °C	456 bar 74 °C	500 bar 60 °C	500 bar 60 °C s/ etanol	500 bar 60 °C c/ etanol
Éster metílico do ácido palmítico	-	-	-	-	0,71	-	4,73	3,81	1,89	3,05	0,95	0,81
Éster etílico do ácido Pentadecanóico	-	-	-	-	-	-	2,74	3,22	-	-	-	1,73
Éster metílico do ácido Linoleico	-	-	2,24	-	-	4,38	11,24	10,01	5,16	7,19	1,2	1,6
Éster metílico do ácido Linolenico	0,31	-	-	-	1,41	4,32	11,68	10,03	4,8	7,89	1,23	1,63
Éster metílico do ácido esteárico	-	-	-	-	0,47	-	3,45	3,3	1,64	2,29	0,5	-
Éster etílico do ácido linoleico	-	-	-	-	-	-	7,46	10,8	2,4	3,55	-	4,71
Ácido Linolênico	-	-	-	-	-	-	-	10	1,59	3,13	-	4,62
Éster etílico do ácido Heptadecanóico	-	-	-	-	-	-	2,89	3,35	-	-	-	1,06
Ácido cis, cis-Linoleico	73,76	-	-	-	76,73	-	-	-	-	-	88,41	78,7
Esqualeno	-	78,42	79	15,02	-	5,44	10,13	6,46	3,9	9,32	0,53	0,74
Timol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,33

Tabela 8 - Compostos identificados e composição dos óleos para cada condição experimental (Continuação).

Compostos	Soxhlet	200 bar 60 °C	244 bar 46 °C	244 bar 74 °C	350 bar 60 °C	350 bar 40 °C	350 bar 80 °C	456 bar 46 °C	456 bar 74 °C	500 bar 60 °C	500 bar s/ etanol	500 bar c/ etanol
Tolueno	2,25	8,07	2,77	7,26	1,47	4,43	19,38	14,73	9,18	16,61	2,17	-
4-hidroxi-4-metil 2-Pentanona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17
O-Xileno	0,94	-	-	-	0,57	-	-	-	3,00	3,44	0,34	-
Nonano	1,17	-	-	-	0,75	4,30	-	-	4,44	4,76	0,43	-
2-Metil-1-octanol	0,91	-	-	-	0,35	3,70	-	-	2,56	-	0,22	-
2-Butil-1-octanol	0,78	-	-	-	0,60	-	-	-	3,01	-	0,12	-
Mesitileno	-	-	-	-	-	13,43	-	-	7,66	8,75	0,34	-
M-Etil-tolueno	2,24	-	-	-	1,51	-	-	-	-	-	-	-
Metil-p-xileno	-	-	-	-	0,30	4,09	-	-	1,55	-	-	-
Decano	5,73	9,06	8,25	12,53	4,31	32,32	13,81	19,23	27,76	21,02	1,61	-
2,5,5-Trimetilheptano	0,72	-	-	-	0,56	4,30	-	-	3,57	2,59	0,22	-
Cumeno	0,76	-	-	-	0,55	3,82	-	-	3,16	2,43	0,21	-
p-Cimeno	0,60	-	-	-	0,45	5,49	-	-	3,14	-	-	-
Undecano	1,11	-	-	-	0,94	6,43	-	-	5,49	3,98	0,33	-
Heneicosano	-	-	-	31,65	-	-	-	-	-	-	-	0,53
Octadecil vinil éter	-	-	-	18,82	-	-	-	-	-	-	-	-

seringueira do Brasil não apresenta essa mesma característica, de ser rica nesse ácido graxo. Isso pode ocorrer por motivos diversos, desde a composição dos solos onde as seringueiras são plantadas até o clima do local. Apesar disso, ao analisar as extrações com fluido supercrítico que ocorreram sob altas pressões (maior que 400 bar), observou-se uma maior seletividade para a extração desse composto. Por conta disso, na condição de 456 bar e 46 °C, 10% da composição é desse ácido, apesar dele não ser identificado no extrato obtido com o Soxhlet. Em contrapartida, o extrato obtido na condição a 500 bar e 60 °C, apresentou uma menor quantidade desse ácido, 3,13% do óleo. Quando se observa a influência da temperatura na extração desse ácido, constata-se que na pressão de 456 bar, ao aumentar a temperatura de 46 para 74 °C, a quantidade do ácido graxo no extrato diminuiu de 10% para apenas 1,59%, indicando que a temperatura tem um efeito inverso na extração desse óleo.

Outros compostos também presentes nos extratos, obtidos sob alta pressão, são os ésteres de ácidos graxos. Nos extratos obtidos em pressões abaixo de 350 bar (pressão do ponto central) os mesmos não foram identificados. Isso pode ser explicado pela grande dependência da alta densidade e, também, uma maior seletividade desses nessas pressões, pois em todos houve um aumento da concentração nessas condições. Quanto à influência da temperatura, a mesma pode ser verificada nas condições a 456 bar. O aumento da temperatura de 46 para 74 °C, levou à diminuição da concentração de todos os ésteres presentes no óleo. Isso, mais uma vez, indica a dependência da extração deles com o comportamento da densidade do CO₂. Como com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da densidade, isso dificulta a extração dos mesmos.

Além desses já mencionados, pode-se identificar em praticamente todos os extratos a presença do esqualeno. Esse composto também é encontrado em fontes vegetais, apesar de, em geral, ser encontrado em uma menor proporção do que na fonte animal (GARCÍA *et al.*, 2017). A principal fonte animal é encontrada em fígado de tubarões, levando a uma pesca predatória desses animais. Normalmente, as fontes vegetais que apresentam uma maior quantidade de esqualeno em sua composição são o óleo de oliva, o azeite de dendê, óleo de amaranto, entre outros. Esse composto apresenta ainda uma grande quantidade de aplicações, destacando a sua utilização nas indústrias de cosméticos (69% do mercado), a farmacêutica (8%) e a alimentícia (23%) (www.gminsights.com, 2016). Quanto à aplicação na indústria de cosméticos, ele é utilizado como antioxidante, hidratante e emoliente. No entanto, na indústria farmacêutica, o uso do mesmo tem aumentado com sua utilização como um adjuvante imunológico em vacinas como herpes, malária, gripes pandêmicas, entre outras (LIPPE *et al.*, 2010). Por conta disso, a demanda de esqualeno no mundo foi de 267.000 toneladas no ano de 2014, o que representou 102,4 bilhões de dólares (GARCÍA *et al.*, 2017).

Com isso, pode-se verificar a importância de se obter um extrato rico em esqualeno através da extração supercrítica, pois esse é um composto de alto valor agregado. Na Tabela 9 mostra-se a massa de esqualeno (g/kg de óleo extraído) para as condições de 200 bar – 60 °C e 244 bar, nas temperaturas de 46 e 74 °C.

Tabela 9 – Massa (g) de esqualeno extraído por kg de óleo extraído nas condições com maior composição de esqualeno.

Substância	Condições operacionais		
	200 bar/ 60 °C (g por kg de óleo)	244 bar/ 46 °C (g por kg de óleo)	244 bar / 74 °C (g por kg de óleo)
esqualeno	0,7842	1,5405	0,0901

Através dessas tabelas, pode-se identificar que na condição de 244 bar e 46 °C, o mesmo é majoritário no óleo (79%) e apresenta a maior quantidade de g por kg de amostra. Desse modo, essa condição mostra-se promissora para a extração seletiva dessa substância.

Para se verificar a influência da temperatura e da pressão na extração supercrítica do esqualeno, construiu-se os gráficos de barras mostrados nas Figuras 19 e 20. Na Figura 19, agrupou-se as condições com mesma pressão, enquanto na Figura 18 a temperatura foi avaliada.

Na Figura 19, percebe-se que, em geral, o aumento da temperatura gerou uma diminuição do rendimento do esqualeno. A única exceção ocorre quando a temperatura aumenta de 40 para 80 °C na pressão de 350 bar. No entanto, de 40 para 60 °C a 350 bar, verifica-se que houve uma diminuição do rendimento do esqualeno entre os extratos.

Já na Figura 20, verifica-se que o aumento da pressão, em geral, gera uma diminuição do rendimento do esqualeno. Por conta desses fatos expostos, para a extração seletiva dessa substância, escolher-se-iam pressões e temperaturas mais próximas ao mínimo da faixa estudada.

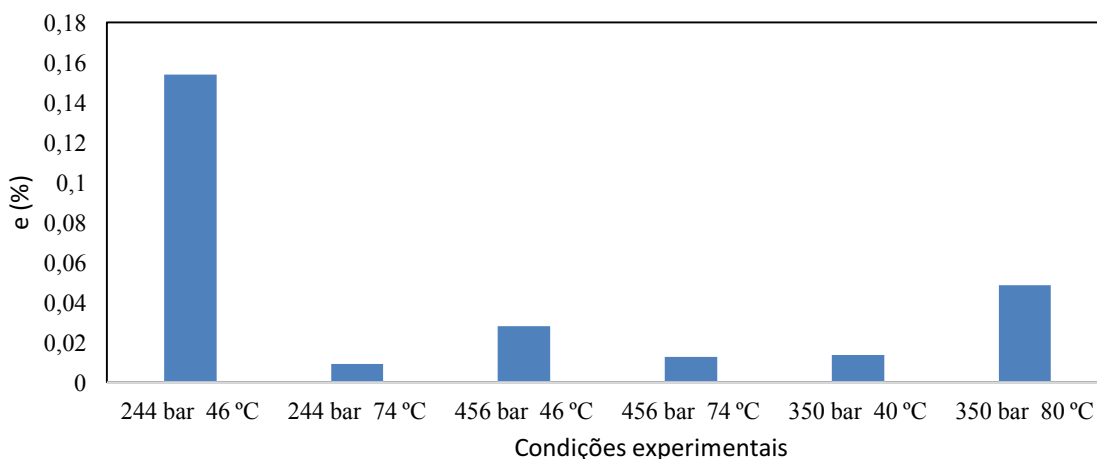


Figura 19 - Rendimento (e%) de esqualeno para cada condição experimental, avaliando experimentos submetidos a mesma pressão.

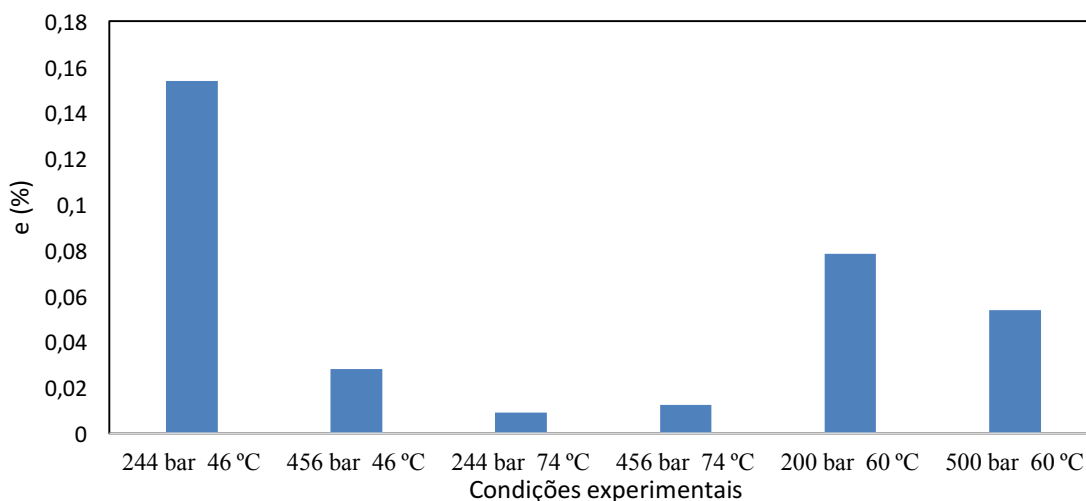


Figura 20 - Rendimento (e%) de esqualeno para cada condição experimental, avaliando experimentos conduzidos a mesma temperatura.

Na extração do óleo da semente do amaranto, Wejnerowska *et al.*, em 2013, estudaram como a variação da temperatura e da pressão influenciava na extração de esqualeno. O comportamento observado nesse trabalho corroborou o dos autores, pois ao aumentar a pressão de 200 para 300 bar, ocorreu uma diminuição na composição do esqualeno no óleo, de 40 para 10%; a 80 °C. Um comportamento diferente do esperado é observado a 200 bar, onde o aumento da temperatura leva a um aumento da porcentagem de esqualeno, aumentando de 15 para 35%, na faixa entre 40 e 80 °C.

Haloui e Menia (2017) também verificaram a presença de esqualeno no óleo extraído do argão, usando CO₂ supercrítico. Eles identificaram um decréscimo da composição do esqualeno, 5,65 para 3,86%, com o aumento da pressão de 250 para 400 bar, a 55 °C. Mais uma vez, esse comportamento corrobora o encontrado nesse trabalho. No entanto, ao diminuir a temperatura de 55 para 35 °C, a 250 bar, observou-se uma diminuição na composição do esqualeno, de 5,65 para 4,53%. Isso difere do observado para a seringueira, mas já tinha sido constatado por Wejnerowska *et al.* (2013). A primeira explicação pode ser atribuída ao aumento da pressão de vapor desse componente, com o aumento da temperatura, mas não se pode esquecer da sinergia que as substâncias possuem em um determinado óleo.

O único extrato em que não se observou a presença do esqualeno foi o obtido através do Soxhlet. Esse mesmo comportamento foi encontrado no trabalho de Mustapa *et al.* (2015), ao extrair o óleo da *Clinacanthus nutans Lindau*. Nele, realizaram-se 3 tipos diferentes de extração, Soxhlet, CO₂ supercrítico e extração assistida por microondas. Entre essas, apenas na extração supercrítica (350 bar e 60 °C), observou-se a presença do esqualeno. Isso mostra, mais uma vez, a maior seletividade que essa técnica de extração tem frente às outras.

Conclui-se, então, que os principais componentes de interesse do óleo da seringueira são os ácidos graxos e o esqualeno. Com isso, esse óleo poderia ter inúmeras aplicações industriais, além de poder ser também utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel.

5.6 Solubilidade experimental

A solubilidade tem a capacidade de descrever o comportamento verificado entre solvente e soluto, sendo esse o óleo ou os componentes desse óleo. Por conta disso, na Tabela 10 estão mostrados a solubilidade experimental do óleo e do esqualeno para todas as condições experimentais. Nessa etapa do trabalho, resolveu-se estudar separadamente a solubilidade do esqualeno, visto que, através da análise dos extratos, pode-se observar a presença do mesmo em todos eles.

Ao se analisar como a solubilidade do óleo varia com a temperatura e a pressão, verifica-se um comportamento muito semelhante ao apresentado pelo rendimento do óleo. O aumento da pressão, mantendo-se a temperatura, leva-se a um aumento da solubilidade. De mesmo modo, a temperatura influencia de maneira também semelhante; fixando as pressões em 244 e 456 bar, o aumento da temperatura gera uma diminuição da solubilidade.

No entanto, na pressão de 350 bar, o aumento da temperatura leva a um diferente comportamento, com o aumento da solubilidade do óleo. A principal razão está relacionada à pressão de vapor, tendo maior influência que a densidade do CO₂, levando os compostos extraídos a essa pressão a ir mais facilmente para o estado vapor e, com isso, sendo solvatado pelo fluido. Nas Figuras 21 e 22, pode-se observar a variação da solubilidade em função das variáveis operacionais, para o óleo e para o esqualeno, respectivamente.

Tabela 10 - Condições operacionais e a solubilidade do óleo e do esqualeno para todas as condições experimentais.

Experimentos	Condições operacionais		Solubilidade (g de amostra/g de CO ₂)	
	T (°C)	P (bar)	Óleo	Esqualeno
1	46	244	0,0090	0,00711
2	74	244	0,0041	0,00061
3	46	456	0,0240	0,00155
4	74	456	0,0190	0,00074
5	40	350	0,0121	0,00065
6	80	350	0,0284	0,00287
7	60	200	0,0069	0,00541
8	60	500	0,0320	0,00298
9	60	350	0,0205	0

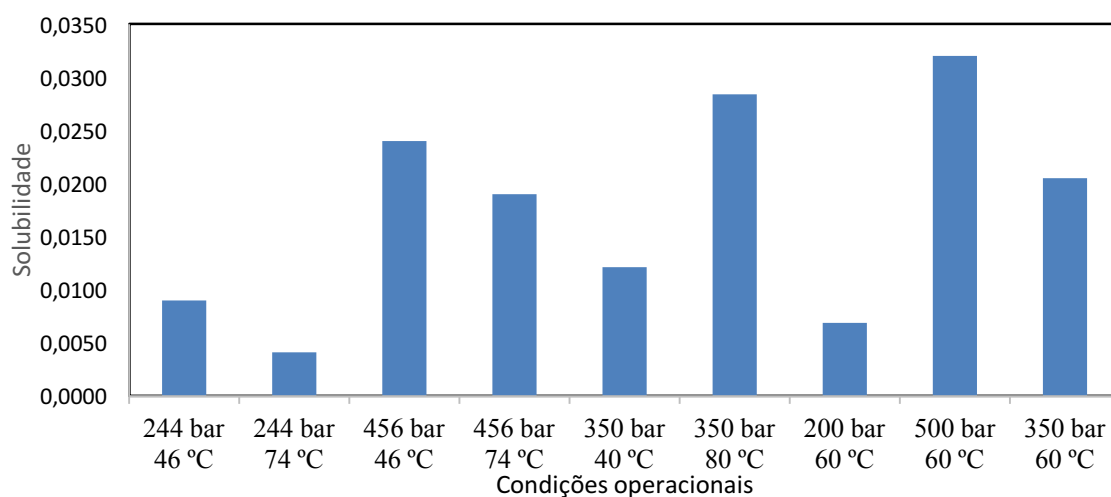


Figura 21 - Solubilidades experimentais do óleo da semente da seringueira para todas as condições experimentais.

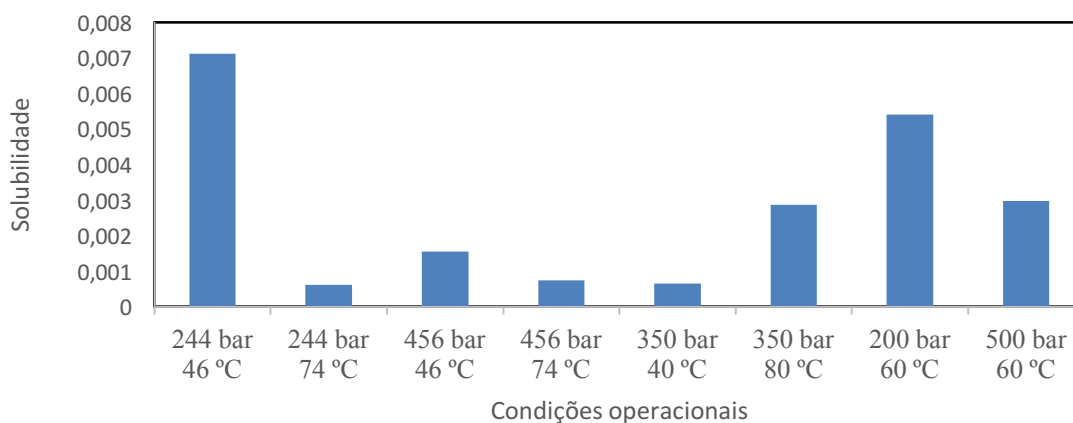


Figura 22 - Solubilidades experimentais do esqualeno para todas as condições experimentais.

Quanto ao esqualeno, o mesmo comportamento, em relação ao óleo, é observado ao se variar a temperatura e a pressão. Desse modo, o aumento da temperatura gerou uma diminuição da solubilidade do esqualeno, assim como o aumento da pressão.

Como se conseguiu observar como a variação da temperatura e da pressão influenciava o rendimento pelos experimentos, decidiu-se analisar o processo estatisticamente, através da variância (ANOVA), sob o mesmo nível de confiança (p-valor $\leq 0,05$). Para isso, os mesmos fatores de pressão (linear e quadrático), temperatura (linear e quadrático) e a interação entre temperatura e pressão foram investigados. Na Tabela 11 estão mostrados os fatores estudados, o coeficiente de regressão, o erro padrão e o p-valor de cada fator.

Tabela 11 - Fatores, coeficiente de regressão, p-valor e erro padrão calculados a partir dos resultados experimentais.

Fator	Coeficiente	p-valor	Erro padrão
Pressão (L)	0,00817	0,00456	0,0023
Pressão (Q)	-0,00197	0,49996	0,0027
Temperatura (L)	0,00166	0,49784	0,0023
Temperatura (Q)	-0,00152	0,59488	0,0027
Interação T-P	-0,00003	0,99411	0,0032

Desse modo, como o p-valor foi menor que 0,05 apenas para o fator pressão (linear), considera-se que apenas ele foi significativo para a solubilidade do óleo. A partir disso, pode-se gerar um modelo relacionando a pressão e a solubilidade (Equação 33).

$$s = 0,0205 + 0,0082 P$$

Equação 33

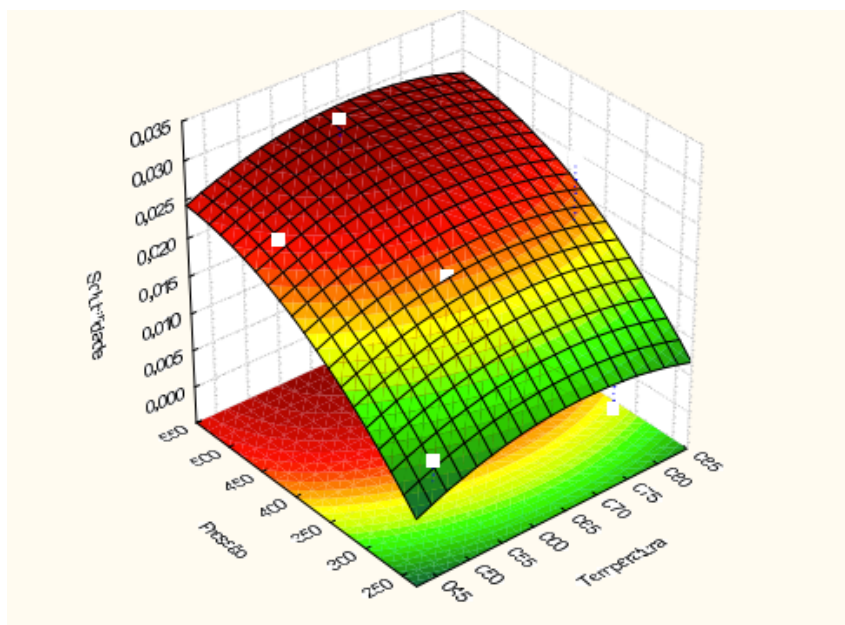


Figura 23 - Superfície de resposta relacionando a solubilidade do óleo da semente de seringueira com a pressão e a temperatura.

O p-valor do modelo foi de 0,0125, como a análise foi feita com 95% de nível de confiança, indica que o modelo se ajustar aos dados experimentais. Esse modelo apresentou um F_{cal} (7,95) maior que o F_{tab} (4,46), mostrando mais uma vez que o modelo consegue representar a realidade. O coeficiente de determinação (R^2) foi 0,7377, ou seja, o modelo é viável para representar 73,77% da variação total dos parâmetros experimentais observados. A partir da equação, gerou-se uma superfície de resposta relacionando a solubilidade com a pressão e a temperatura (Figura 23).

Na superfície, observa-se que a solubilidade ótima do óleo depende de altas pressões e temperaturas intermediárias da faixa estudada.

5.7 Modelagem matemática

5.7.1 Estudo da Cinética do Processo de Extração

Os resultados dos modelos matemáticos utilizados, Sovová (1994), Esquivel *et al.* (1999), Reverchon e Osseo (1994), Zekovic *et al.* (2003), Brunner (1984), Kandiah e Spiro (1990) e Tan e Liou (1989), assim como os parâmetros estimados de cada modelo, a partir de um programa de estimação de parâmetro desenvolvido para um software matemático, são apresentados.

Para o modelo de Sovová (1994), como dito na seção de modelagem matemática nos materiais e métodos, utiliza-se o rendimento em base livre de soluto (equação 5). Desse modo, na Tabela 12 estão presentes os parâmetros (k_{fao} , k_{sao} e x_k) estimados, o DRM% e a densidade do dióxido de carbono para cada condição.

Tabela 12 - Condições operacionais de pressão e temperatura para cada experimento, parâmetros estimados para o modelo de Sovová (1994), DRM% e a densidade do fluido.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	k_{fao}	k_{sao}	x_k	DRM (%)	ρ_f (kg/m ³)
1	200	60	0,00064	0,000260	0,9960	4,79	723
2	244	46	3,50150	0,000071	0,9037	9,28	847
3	244	74	0,08780	0,000100	0,7956	6,52	705
4	350	40	0,00099	0,000112	0,9901	7,40	935
5	350	60	2,35430	0,000337	0,9773	2,62	863
6	350	80	0,51770	0,000180	0,9904	10,06	789
7	456	46	14,8625	0,000148	0,7648	4,27	959
8	456	74	4,04410	0,000125	0,8984	6,11	873
9	500	60	0,39760	0,000112	0,9399	5,93	934

Primeiramente, deve-se destacar a coerência presente na Tabela 10 no que diz respeito aos valores dos parâmetros k_{fao} e k_{sao} . Devido ao fato do k_{fao} ser a constante de transferência de massa da fase fluida, ou seja, da primeira etapa da extração em que se extrai rapidamente o óleo, seu valor deve ser maior do que o k_{sao} , que é o coeficiente de transferência de massa da etapa mais lenta da extração. Em Piva *et al.* (2018), este comportamento dos parâmetros também é apresentado, na extração de óleo da semente da linhaça. Com isso, os resultados estimados para esses parâmetros na Tabela 10 estão de acordo com o esperado a partir do modelo de Sovová (1994). O DRM (%) de todos os experimentos não ultrapassou 10%,

também observado no trabalho de Huang *et al.* (2011), assim como em Taher *et al.* (2014), Pederssetti *et al.* (2011), Han *et al.* (2009).

As curvas experimentais e preditas pelo modelo de Sovová (1994) para as condições experimentais a 200 bar – 60°C, 244 bar – 46°C e 244 bar – 74°C, estão presentes na Figura 21. Estas condições foram destacadas por conta do bom ajuste do modelo aos dados experimentais frente aos outros modelos. As demais condições experimentais estão presentes no Anexo I.

De acordo com a figura, o modelo foi capaz de representar as curvas cinéticas em toda a sua extensão. Na condição de 200 bar – 60°C, pode-se visualizar as três regiões apresentadas na Figura 9 representadas pelo modelo ajustando-se bem aos dados experimentais. Desse modo, as condições de 200 bar – 60°C (4,7893%), 350 bar – 60°C (2,6245%) e 456 bar – 46°C (4,2677%), foram as condições que apresentaram menor DRM%.

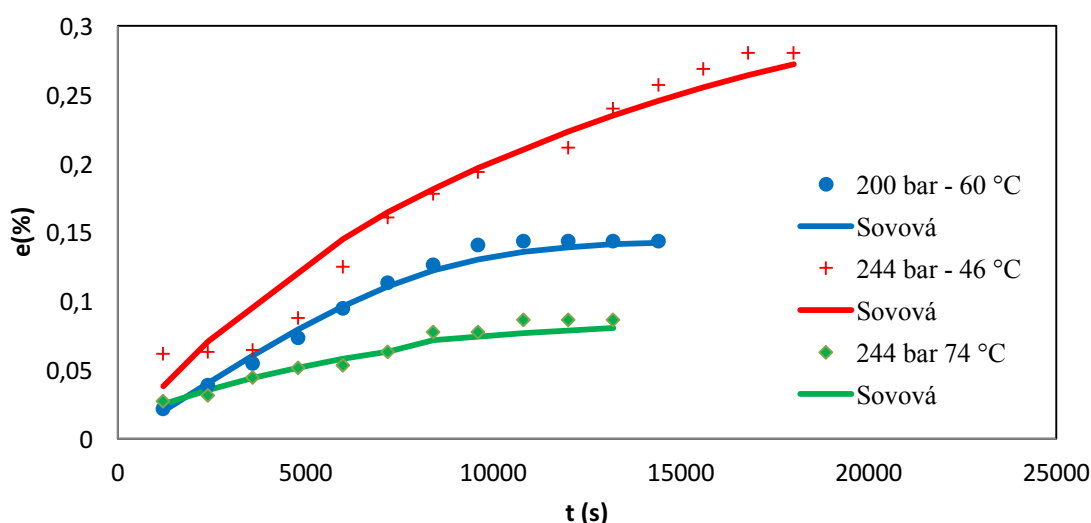


Figura 24 – Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 200 bar - 60°C, 244 bar - 46°C e 244 bar - 74°C.

Assim como no modelo de Sovová (1994), os parâmetros do modelo de Esquivel *et al.* (1999) foram estimados e são mostrados na Tabela 13. Quanto ao valor estimado para o parâmetro e_{lim} do modelo, observou-se que seu valor foi próximo àquele apresentado pelo rendimento $e\%$. Esse resultado corrobora para indicar que o modelo conseguiu representar adequadamente a extração do óleo da semente da seringueira. Pode-se afirmar isso, visto que o e_{lim} representa o rendimento máximo que seria obtido se a extração ocorresse em um tempo infinito.

De maneira geral, o parâmetro b tem o mesmo comportamento observado quando a temperatura aumenta, a pressão constante. Pode-se dizer que, à mesma pressão, o valor do parâmetro diminui quando a temperatura aumenta. O mesmo foi observado ao se comparar a outros trabalhos, como os de Vlacic *et al.* (2016), Pavli *et al.* (2017) e Nascimento *et al.* (2016).

Na Figura 22 estão mostradas as curvas experimentais e preditas pelo modelo de Esquivel *et al.* (1999), para as condições experimentais a 200 bar – 60°C, 244 bar – 46°C e 244 bar – 74°C. Essas condições estão sendo apresentadas pelo bom ajusta dos dados da modelagem a curva experimental e por permitir uma comparação com o modelo anterior. As demais condições experimentais estão contidas no Anexo I.

Tabela 13 - condições operacionais de pressão e temperatura na extração, os parâmetros estimados para o modelo de Esquivel et al. (1999) e o DRM%.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	e_{lim}	b	DRM (%)
1	200	60	0,3920	341,21	6,61
2	244	46	0,4839	233,39	8,16
3	244	74	0,1135	88,96	8,76
4	350	40	1,0366	561,85	6,61
5	350	60	1,1499	345,17	4,80
6	350	80	1,5971	223,19	9,95
7	456	46	1,0673	164,30	4,88
8	456	74	0,7942	163,94	5,31
9	500	60	1,4705	200,78	5,33

A partir da curva predita pelo modelo de Esquivel *et al.* (1999) para a condição de 200 bar e 60 °C, pode-se verificar que o modelo conseguiu melhor representar a primeira região da extração (etapa rápida) em detrimento da etapa final. Esse fato difere do que foi observado no modelo de Sovová (1994), em que se visualizou a representação de todas as regiões da curva de extração. A principal razão para essa diferença observada, se dá pelo modelo de Sovová (1994) apresentar uma equação para cada região da extração, enquanto Esquivel *et al.* (1999) utiliza uma única equação para representar todas essas regiões.

Apesar disso, o DRM% para todas as condições foram também menores que 10%. Isso mostra que, por mais que não represente tão bem todas as etapas da extração, é apto para descrever essa cinética de extração.

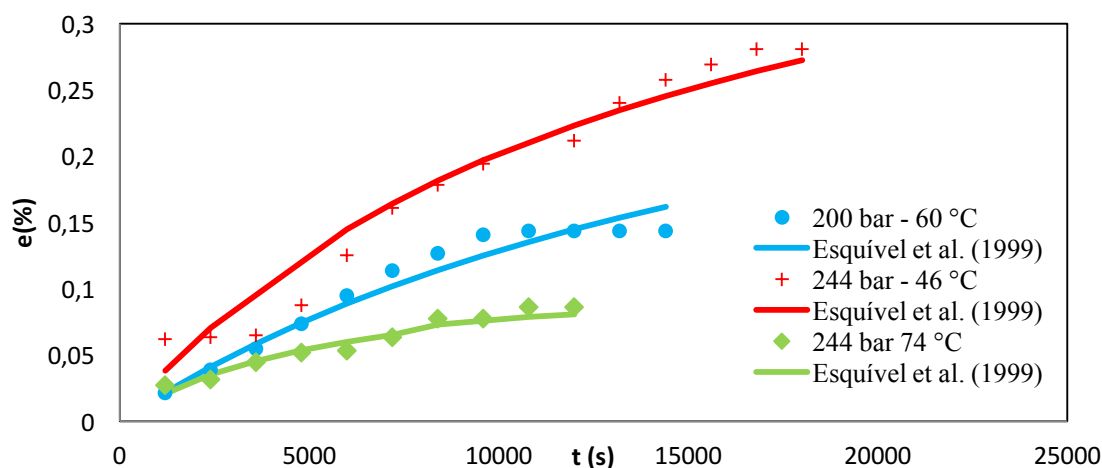


Figura 25 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Esquivel *et al.* (1999), a 200 bar-60 °C, 244 bar-46 °C e 200 bar-74 °C.

Outros dois modelos estudados para a extração do óleo da semente de seringueira foram os de Reverchon e Osseo (1994) e Zekovic *et al.* (2003). Os parâmetros de cada modelo, assim como o DRM% frente aos dados experimentais, estão expostos nas Tabelas 14 e 15. Pode-se observar que eles não representaram tão bem as curvas experimentais como o modelo de Sovová (1994). A principal razão para esse comportamento é que eles representam

melhor a etapa inicial da extração, ou seja, a etapa rápida da extração, quando se extrai o material facilmente acessível. No entanto, em sementes, essa etapa rápida representa uma menor parte da etapa da extração, e, portanto, eles tiveram maior dificuldade para representá-la.

Além disso, pode-se dizer que o comportamento dos parâmetros a e b do modelo de Zeković et al. (2003) estão dentro do esperado, visto que nos trabalhos encontrados na literatura, o parâmetro a sempre é negativo, e o valor de b alterna entre positivo e negativo (SARTORI *et al.*, 2017; SOUZA, 2015). Na Figura 23 comparam-se as curvas experimental e predita por esses dois modelos, a 350 bar e 60 °C, por ser possível verificar a diferença do ajuste de cada modelo aos dados experimentais. As demais curvas de extração experimental e predita pelos modelos, nas diferentes condições operacionais, estão contidas no Anexo I.

Tabela 14 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, os parâmetros estimados para o modelo de Reverchon e Osseo (1994) e o DRM%.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	t	DRM (%)
1	200	60	1,3991	16,72
2	244	46	2,0825	11,68
3	244	74	1,3612	9,02
4	350	40	1,9713	14,01
5	350	60	1,2225	16,11
6	350	80	1,1210	12,36
7	456	46	1,4258	6,87
8	456	74	1,4622	8,74
9	500	60	1,6906	6,88

Tabela 15 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, os parâmetros estimados para o modelo de Zeković et al. (2003) e o DRM%.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	a	b	DRM (%)
1	200	60	-0,8738	0,2283	13,55
2	244	46	-0,4903	0,0228	11,74
3	244	74	-0,6843	-0,0651	8,54
4	350	40	-0,5607	0,1266	11,94
5	350	60	-0,9864	0,2064	9,38
6	350	80	-1,0409	0,1787	12,99
7	456	46	-0,7373	0,0515	5,36
8	456	74	-0,7380	0,0814	9,43
9	500	60	-0,6311	0,0667	7,75

Nesta figura pode-se verificar que, apesar de um melhor ajuste à curva por parte do modelo de Zeković *et al.* (2003), ambos os modelos, em geral, subestimaram o resultado experimental apresentado. Com isso, constata-se que maiores tempos de extração seriam necessários para os modelos alcançarem o resultado experimental observado.

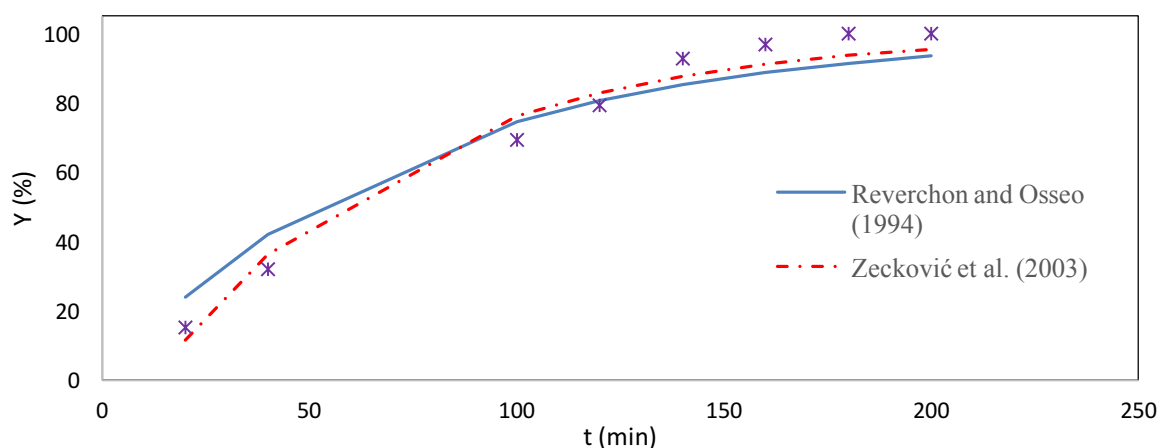


Figura 26 - Curvas experimental e predita para os modelos de Reverchon e Osseo (1994) e Zekovic (2003), a 350 bar e 60 °C.

Além desses, dois modelos ainda foram abordados: o de Brunner (1994) e Kandiah e Spiro (1990). Desse modo, nas Tabelas 16 e 17 estão mostrados os parâmetros estimados e o DMR% apresentado para cada condição experimental. Nesse caso, os autores realizam a modelagem dividindo as curvas experimentais em intervalos de tempo, caracterizando-os pelas etapas de extração. Nesse trabalho, foi verificado que a cada 60 min seria uma boa representação das etapas da curva de extração.

Tabela 16 - Condições operacionais de pressão e temperatura, parâmetros estimados para o modelo de Kandiah e Spiro (1990) e DRM%.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	f_1	$K_1 (h^{-1})(10^3)$	f_2	$K_2 (h^{-1})(10^3)$	DRM (%)
1	200	60	0,965	0,009	0,034	0,009	7,53
2	244	46	0,999	82,118	0,101	0,008	12,69
3	244	74	0,957	0,004	0,042	0,004	1,69
4	350	40	0,200	0,012	0,800	0,012	16,86
5	350	60	0,453	0,114	0,549	0,556	4,80
6	350	80	0,909	0,026	0,091	0,026	23,67
7	456	46	0,002	18,800	0,998	0,019	0,54
8	456	74	0,969	0,021	0,031	0,021	3,62
9	500	60	0,003	22,800	0,997	0,025	0,74

Nesses dois modelos, dois comportamentos distintos podem ser visualizados. Enquanto o modelo de Kandiah e Spiro (1990) apresentou o menor desvio relativo de todos os modelos estudados, nas condições de 456 bar – 46 °C (0,54%) e 500 bar – 60 °C (0,74%), o modelo de Brunner (1984) não apresentou resultados tão satisfatórios.

Tabela 17 - Condições operacionais de pressão e temperatura na extração, parâmetros estimados para o modelo de Brunner (1994) e DRM%.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	K (h ⁻¹)(10 ³)	DRM (%)
1	200	60	96,256	12,34
2	244	46	0,010	14,90
3	244	74	0,006	24,79
4	350	40	0,013	19,11
5	350	60	0,288	16,25
6	350	80	0,024	23,33
7	456	46	0,029	10,63
8	456	74	0,022	6,43
9	500	60	0,042	14,50

Com isso, pode-se destacar que o modelo de Brunner (1984) não consegue representar bem a extração supercrítica do óleo da semente da seringueira. A razão é semelhante à apresentada para os dois modelos abordados na Figura 22. O modelo de Brunner (1984) representa, principalmente, a etapa inicial da extração. Como a semente da seringueira apresenta uma maior resistência à transferência de massa, o modelo não se ajusta bem. É importante destacar que a maior parte dos estudos em que o modelo de Brunner se ajusta bem envolvem folhas e plantas como matérias-primas. Desse modo, justifica-se o pior resultado apresentado pelo modelo de Brunner (1984), frente aos demais já mostrados.

Na Figura 24 estão mostradas as curvas experimental e predita para os modelos de Kandiah e Spiro (1990) e Brunner (1984), para a condição de 500 bar e 60 °C. Através da figura, pode-se ver que o modelo de Kandiah e Spiro (1990) se ajustou adequadamente aos dados da curva experimental a 500 bar e 60 °C. No entanto, o modelo de Brunner (1984), como dito anteriormente, conseguiu representar apenas a parte inicial da curva da cinética da extração, tendo dificuldade de se adequar aos resultados experimentais apresentados ao final da extração. As demais condições operacionais modeladas a partir de cada um dos modelos estão contidas no Anexo I.

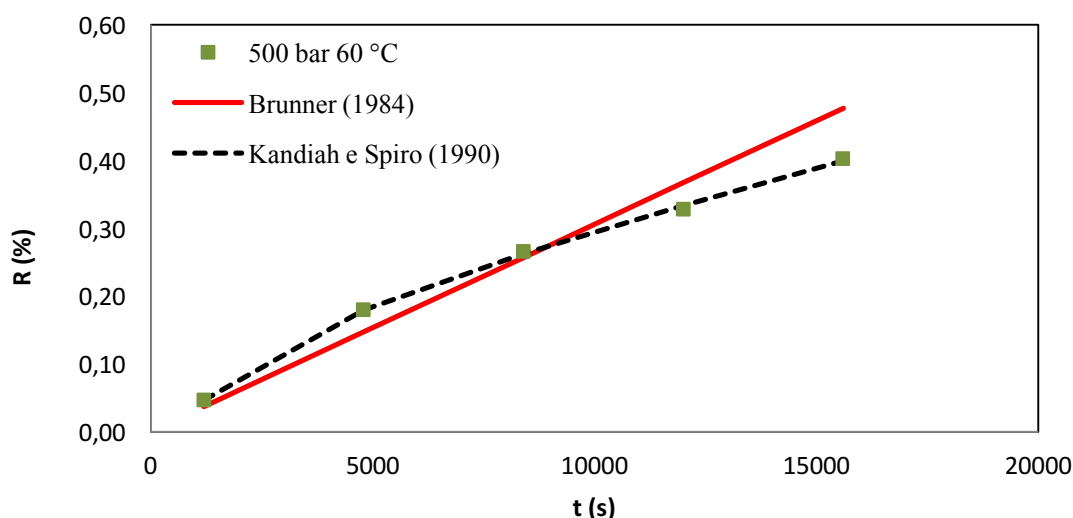


Figura 27 - Curvas experimental e predita pelos modelos de Brunner (1984) e Kandiah e Spiro (1990) da extração do óleo da semente da seringueira, a 500 bar e 60 °C.

Por fim, os parâmetros do modelo de Tan e Liou (1989) estão expostos na Tabela 18, juntamente com o DRM% e as condições operacionais de cada ensaio do planejamento de experimentos. Pela tabela, observa-se através do desvio relativo, a dificuldade do modelo em se ajustar à curva experimental. A razão para esse comportamento está ligada aos conceitos teóricos do modelo. Tan e Liou (1989) consideram a extração com fluido supercrítico como uma dessorção do soluto para o solvente, fato esse evidenciado visto que eles adicionam o tolueno ao carvão ativado e, posteriormente, realizam a extração do mesmo. Desse modo, o tolueno está facilmente acessível ao solvente e o modelo consegue representar bem essa etapa rápida da extração. No entanto, na extração de óleos presentes em sementes, a resistência à transferência de massa é maior. Com isso, o modelo tem dificuldade de representar a extração supercrítica do óleo da semente da seringueira. Este difícil ajuste à curva fica claro ao verificar na Figura 25, o comportamento das curvas previstas pelo modelo perante as curvas experimentais das condições a 456 bar – 46 °C, 456 bar – 74 °C e 500 bar – 60 °C. A escolha por representar essas condições, ocorreu por conta delas representarem bem o comportamento geral do modelo frente a extração do óleo da semente da seringueira. As demais condições modeladas estão contidas no Anexo I.

Tabela 18 - Condições operacionais de pressão e temperatura, parâmetros estimados para o modelo de Tan e Liou (1989) e DRM%.

Experimentos	P (bar)	T (°C)	m (g)	k(10 ⁴)	DRM (%)
1	200	60	0,0125	0,58	17,31
2	244	46	0,0220	0,83	15,37
3	244	74	0,0071	0,36	24,95
4	350	40	0,0273	0,96	16,03
5	350	60	0,0311	1,60	15,97
6	350	80	0,0585	3,43	16,85
7	456	46	0,0532	2,38	21,06
8	456	74	0,0390	1,86	18,53
9	500	60	0,0692	2,94	18,07

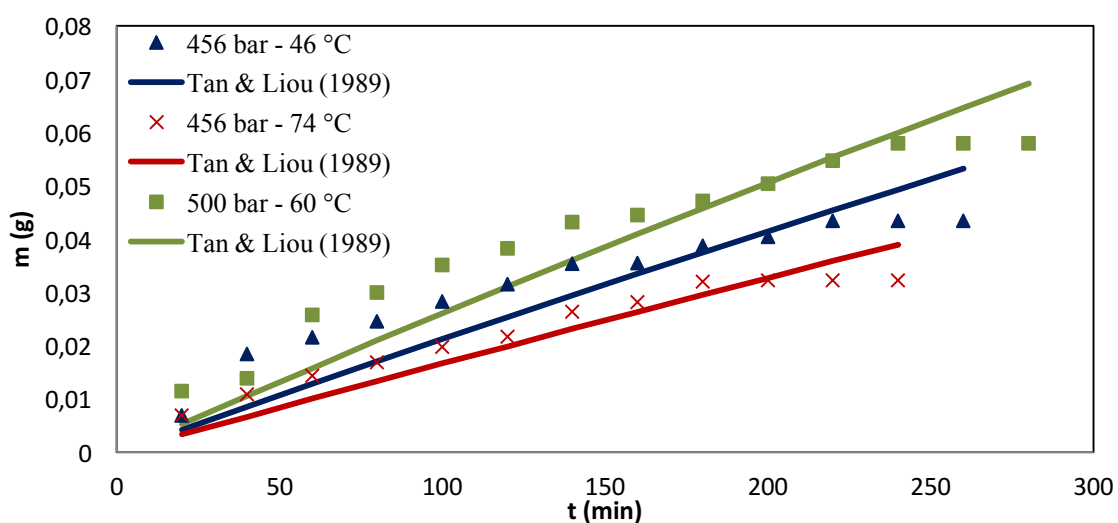


Figura 28 - Curvas de extração experimental e prevista pelo modelo de Tan e Liou (1989), a 500 bar-60 °C, 456 bar-46 °C e 456 bar-74 °C.

Os mesmos modelos estudados nesse trabalho, Sovová (1994), Esquível *et al.* (1999), Brunner (1994) e Tan e Liou (1989), foram usados para representar a extração supercrítica do óleo da carqueja (Silva *et al.*, 2009). O modelo de Tan e Liou (1989) teve maior facilidade para representar, visto que o soluto está mais facilmente acessível em plantas, fato esse que é citado pelos autores. Por fim, é ainda possível constatar que a ordem de grandeza do parâmetro k do trabalho de Silva *et al.* (2009) está próximo ao obtido para extração do óleo da semente da seringueira.

O mesmo comportamento é observado na extração do óleo da folha da *Croton zehntneri* Pax et Hoff de Sousa *et al.* (2005). Nela, os valores do parâmetro k estão novamente na mesma ordem de grandeza da modelagem da extração do óleo da seringueira. No entanto, como em plantas, o soluto está mais facilmente acessível ao solvente que em sementes, por conta da menor resistência à transferência de massa; portanto, o ajuste do modelo a curva experimental foi melhor, com desvio quadrático médio de $0,756 \cdot 10^{-6}$ e $0,904 \cdot 10^{-6}$. Desse modo, conclui-se que esse modelo é mais adequado para representar processo de extração de óleos provenientes de plantas.

Mais ainda, deseja-se um modelo que consiga representar com eficiência as curvas de extração, independentemente da matéria-prima a ser utilizada, o que ainda é um desafio, visto que depende da composição do óleo e da forma como o mesmo está contido nas plantas ou sementes.

5.7.2 Modelos de solubilidade

Os modelos de solubilidade são de grande importância para o entendimento de como ocorre a interação entre soluto e o solvente. Com isso, o principal interesse em estudá-los é verificar o modelo que melhor representa a solubilidade do óleo ou de qualquer componente específico, e determinar a melhor condição para a extração, sem a necessidade de realizar novos experimentos.

Diante das análises e dos resultados promissores, quatro modelos da literatura foram utilizados para representar a solubilidade do óleo: Chrastil (1982), Adachi e Lu (1983), Del Valle e Aguilera (1988) e Gordillo *et al.* (1999). Na Tabela 19 estão mostrados cada um dos parâmetros estimados para os modelos mencionados, assim como o desvio relativo médio.

A partir dos resultados obtidos através das modelagens, pode-se constatar que o modelo desenvolvido por Gordillo (1999) apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com apenas 1,22% de DRM%.

Em seu trabalho, Gordillo (1999) apresentou o mesmo comportamento relatado no presente trabalho. Enquanto o ajuste aos dados experimentais dos modelos de Chrastil (1982) e Dell Valle e Aguilera (1988) obtiveram desvio relativo médio de 32,4%. Apesar disso, o modelo proposto em seu trabalho apresentou 14,4% de desvio, um desvio muito menor do que o verificado para os outros modelos, assim como nesse trabalho.

Danielski *et al.* (2007) estudaram a solubilidade da óleo-resina da cavalinha (*Equisetum giganteum L.*) no CO_2 . Com isso, eles utilizaram diferentes modelos, o de Gordillo *et al.* (1999), Chrastil (1982) e del Valle e Aguilera (1988). Entre esses, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Gordillo *et al.* (1999), com um DRM de 0,4%, nos experimentos a 40 °C, enquanto Chrastil (1982), 8,25%, e del Valle e Aguilera (1988), 65,76%.

Tabela 19 - Modelos de solubilidade, parâmetros e DRM% obtido em cada modelo de solubilidade.

Modelo	Parâmetros						DRM (%)
Chrastil (1982)	K	a2		a3			15,53
	7,8562	-48,1353		-3,08E+03			
Adachi e Lu (1983)	a1	a2	a3		a4		19,53
	3,1401	5,25E-04	-25,5129		-1,00E+03		
dell Valle e Aquilera (1988)	a1	a2	a3		a4		15,46
	7,8496	-49,0132	-2,47E+03		-99821		
Gordillo <i>et al.</i> (1999)	c0	c1	c2	c3	c4	c5	1,22
	-203,06	0,00211	-0,00001	0,00004	1,20	-0,00184	

O modelo de Chrastil (1982) e de Adachi e Lu (1983) foram estudados por Chan *et al.* (2018), para a solubilidade de fenóis presentes na casca de palmiste em CO₂ supercrítico. Com isso, pode-se constatar que ambos os modelos apresentaram um DRM menor que 10%, sendo o de Chrastil (1982), 1,51%, menor que o de Adachi e Lu (1983), 6,52%. O resultado desse trabalho foi semelhante ao observado na solubilidade do óleo da semente da seringueira, com o modelo de Chrastil (1982) se ajustando melhor ao dado experimental que o de Adachi e Lu (1983).

Tai e Kin (2014) realizaram a extração do óleo do Gac (*Momordica cochinchinensis Spreng*) com fluido supercrítico. Na modelagem da solubilidade do óleo em CO₂ supercrítico, eles utilizaram o modelo de Chrastil (1999), que apresentou um coeficiente de determinação (R²) de 0,94, dessa forma, representando bem os dados experimentais.

Por fim, Lee *et al.* (2018) estudaram a solubilidade do óleo da palmeira vermelha em CO₂ supercrítico, usando 3 diferentes modelos: Chrastil (1982), Adachi e Lu (1983) e del Valle e aguilera (1988). Entre esses o que melhor se ajustou as solubilidades experimentais foi o de Adachi e Lu (1983), com DRM de 13,57%, enquanto os outros modelos obtiveram DRM superior a 40%.

6. Conclusões e Sugestões

A extração com fluido supercrítico mostrou-se tecnicamente viável para a extração do óleo da semente da seringueira. Dentre as condições estudadas, as extrações a 500 bar - 60 °C, 350 bar - 80 °C e 456 bar - 46 °C foram as que extraíram a maior quantidade de óleo, com rendimento de 0,58%, 0,48% e 0,43%, respectivamente. Além disso, a pressão foi a variável mais significativa na obtenção de um alto rendimento.

A extração com a utilização do etanol como cosolvente, extraiu 3 vezes mais que a extração sem utilização de cosolvente. A justificativa se deve ao fato da adição do etanol auxilia na extração de compostos mais polares presentes na semente da seringueira.

A análise da composição dos óleos obtidos mostrou a presença dos ácidos linoleico e α -linolênico, comprovando os dados já apresentados na literatura, para sementes de outras regiões. Além disso, o ácido α -linolênico não foi identificado na extração por Soxhlet, constatando-se, assim, uma maior seletividade para a extração desse composto na extração com fluido supercrítico. Ele se apresentou em destaque na composição do óleo na condição de 456 bar e 46 °C. Quanto ao ácido linoleico, esse foi identificado como composto majoritário no óleo proveniente da extração por Soxhlet, 73% em massa do óleo, enquanto que o mesmo representou 88% em peso do extrato obtido a 500 bar e 60 °C.

Apesar do interesse inicial ter residido nos ácidos graxos, outra substância foi identificada na grande maioria dos extratos, enriquecendo ainda mais a discussão dos resultados. O esqualeno mostrou-se presente com destaque nos extratos obtidos nas condições de 200 bar - 60 °C (78%) e 244 bar e 46 °C (79%). Além disso, a extração desse composto pelo CO₂ supercrítico evidenciou a maior seletividade que o fluido nesse estado apresenta em relação às técnicas convencionais. Isso é evidenciado pois, na extração por Soxhlet, esse composto não foi identificado. Mais ainda, ele não foi identificado em apenas uma condição experimental da extração supercrítica.

Quanto à modelagem da cinética da extração, se observou que o modelo que melhor representou as extrações supercríticas foi o de Sovová (1994). Além de apresentar DRM menor que 10 % para todas as condições operacionais, esse consegue representar as 3 etapas distintas da extração supercrítica. Os demais modelos também obtiveram um bom ajuste aos dados experimentais, mas representando principalmente a etapa rápida da extração, tendo dificuldade de se ajustar à etapa lenta da extração. Conclui-se que o modelo de Tan e Liou (1989) não deve ser aplicado para representar a extração de óleos a partir de sementes, que normalmente apresentam uma maior resistência à transferência de massa, fazendo com que a etapa lenta da extração seja a mais importante.

Quanto aos modelos de solubilidade, o modelo de Gordillo *et al.* foi o que apresentou o menor DRM, 1,22%, mostrando que o mesmo pode ser aplicado para prever resultados de solubilidade do óleo de seringueira no CO₂ supercrítico, em detrimento do modelo de Adachi e Lu (1983), que não obteve um bom ajuste aos dados experimentais.

Diante dos resultados apresentados, com a perspectiva de trabalhos futuros, sugere-se:

- Realizar a extração supercrítica com outros cosolventes, sendo ele uma variável do planejamento de experimentos;
- Analisar a composição de extrato para cada tempo operacional, visando identificar a classe de compostos que está sendo extraída, de modo a melhor estudar o comportamento da solubilidade;
- Verificar a atividade biológica dos extratos;

- Utilizar modelos matemáticos mais complexos que levem em consideração processos de transporte para a modelagem cinética.

Referências Bibliográficas

ABDULKADIR, B. A.; UEMURA, Y.; RAMLI, A.; OSMAN, N. B.; KUSAKABE, K.; KAI, T. Production of Biodiesel from Rubber Seeds (*Hevea Brasiliensis*) by In Situ Transesterification Method. **Journal of the Japan Institute of Energy**, v. 94, p. 763–768, 2015.

ADACHI, Y.; LU, B. C. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 147–156, 1983.

AGOSTINI, D. L. S. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. 2009. 87p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista - UNESP, Presidente Prudente, 2009.

ANTONIO, V.; NEPOMUCENO, P. Análise De Diferentes De Substratos No Crescimento De Mudas De Seringueira. **Revista Científica Eletrônica De Engenharia Florestal**, v. 14, n. 3, p. 8–17, 2009.

ASBAHANI, A. EL; MILADI, K.; BADRI, W.; SALA, M.; ADDI, E. H. A.; CASABIANCA, H.; MOUSADIK, A. E; HARTMANN, D.; JILALE, A.; RENAUD, F. N.R.; ELAISSARI, A. Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, p. 220-243, 2015.

ASUQUO, J. E.; ANUSIEM, A. C. I.; ETIM, E. E. Extraction and Characterization of Rubber Seed Oil. **International Journal of Modern Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 109–115, 2012.

AYDIN, R. Conjugated Linoleic Acid: Chemical Structure, Sources and Biological Properties. **Turkish Journal of Veterinary and Animal Science**, v. 29, p. 189 – 195, 2005.

BALDINO, L.; DELLA PORTA, G.; OSSEO, L. S.; REVERCHON, E.; ADAMI, R. Concentrated oleuropein powder from olive leaves using alcoholic extraction and supercritical CO₂ assisted extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 65-69, 2018.

BARCELÓ-COBLIJN, G.; MURPHY, E. J. Alpha-linolenic acid and its conversion to longer chain n-3 fatty acids: Benefits for human health and a role in maintaining tissue n-3 fatty acid levels. **Progress in Lipid Research**, v. 48, n. 6, p. 355-374, 2009.

BELLO, E. I.; OTU, F.; RAO, S. S. Physicochemical Properties of Rubber (*Hevea brasiliensis*) Seed Oil, Its Biodiesel and Blends with Diesel. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 6, n. 3, p. 261–275, 2015.

BENITO-ROMÁN, O.; RODRÍGUEZ-PERRINO, M.; SANZ, M. T.; MELGOSA, R.; BELTRÁN, S. Supercritical carbon dioxide extraction of quinoa oil: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 139, p. 62 – 71, 2018.

BERGER, T. A. Chromatography: supercritical fluid. **Historical Development. Encyclopedia of Separation Science**, p. 1-6, 2007.

BRUNNER, G. Mass transfer from solid material in gas extraction. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 88, p. 887-891, 1984.

CAMEL, V.; TAMBUTÉ, A.; CAUDE, M. Analytical-scale supercritical fluid extraction: a promising technique for the determination of pollutants in environmental matrices. **Journal of Chromatography**, v. 642, p. 263 – 281, 1993.

CARRILHO, E.; TAVARES, M.C.H.; LANÇAS, F.M. Supercritical fluid in analytical chemistry. I. Supercritical fluid chromatography: Thermodynamic definitions. **Quimica Nova**, v. 24, n. 4, p. 509 – 515, 2001.

CHAIKUL, P.; LOURITH, N.; KANLAYAVATTANAKUL, M. Antimelanogenesis and cellular antioxidant activities of rubber (*Hevea brasiliensis*) seed oil for cosmetics. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 56–62, 2017.

CHAN, Y. H.; YUSUP, S.; QUITAIN, A. T.; CHAI, Y. H.; UEMURA, Y.; LOH, S. K. Extraction of palm kernel shell derived pyrolysis oil by supercritical carbon dioxide: Evaluation and modeling of phenol solubility. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, p. 106 – 112, 2018.

CHEMICALBOOK. Disponível em: <
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2112323.htm>. Acesso em:
jun. 2018.

CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 3016-3021, 1982.

CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. **Phytochemistry**, v. 57, n. 7, p. 1123–1134, 2001.

CORSO, M. P.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SILVA, E. A.; CARDOZO FILHO, L.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C., Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 1, p. 56-61, 2010.

CRAMPON, C.; NIKITINE, C.; ZAIER, M.; LÉPINE, O.; TANZI, C. D.; VIAN, M. A.; CHEMAT, F.; BADENS, E. Oil extraction from enriched *Spirulina platensis* microalgae using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 289-296, 2017.

DANIELSKI, L.; MICHELIN, E. M.Z.; FERREIRA, S. R.S. Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO₂: Experimental solubility and empirical data correlation. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 1054 – 1059, 2007.

DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. An Improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable Oils in Supercritical CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, p. 1551-1553, 1988.

EBEWELE, R. O.; IYAYI, A. F.; HYMORE, F. K. Considerations of the extraction process and potential technical applications of Nigerian rubber seed oil. **International Journal of Physical Sciences**, v. 5, n. 6, p. 826–831, 2010.

EKA, H. D.; TAJUL ARIS, Y.; WAN NADIAH, W. A. Potential use of Malaysian rubber (*Hevea brasiliensis*) seed as food, feed and biofuel. **International Food Research Journal**, v. 17, n. 3, p. 527-534, 2010.

EKINCI, M. S.; GÜRÜ, M. Extraction of oil and β -sitosterol from peach (*Prunus persica*) seeds using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 319-323, 2014.

GIMBUN, J.; ALI, S.; KANWAL, C. C. S. C.; SHAH, L. A.; GHAZALI, N. H. M.; CHENG, C. K.; NURDIN, S. Biodiesel Production from Rubber Seed Oil Using A Limestone Based Catalyst. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 138–141, 2012.

GMINSIGHTS. Disponível em: <<https://www.gminsights.com/industry-analysis/squalene-market>>. Acesso em: jun. 2018.

GORDILLO, M. D.; BLANCO, M. A.; MOLERO, A.; MARTINEZ DE LA OSSA, E. Solubility of the antibiotic penicillin G in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 15, n. 3, p. 183–189, 1999.

GUEDES, A. R.; DE SOUZA, A. R. C.; ZANOELO, E. F.; CORAZZA, M. L. Extraction of citronella grass solutes with supercritical CO₂, compressed propane and ethanol as cosolvent: Kinetics modeling and total phenolic assessment. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 16 – 22, 2018.

GUIDUCCI, E. P. **Sistemas de produção de porta-enxertos de seringueira**. 2014. 48p. Dissertação (Mestrado em agronomia) - Universidade Estadual - UNESP, Jaboticabal, 2014.

GUZZO, C. D.; CARVALHO, L. B. D. E.; GIANCOTTI, P. R. F. Impact of the timing and duration of weed control on the establishment of a rubber tree plantation. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, p. 495–504, 2014.

HALOUI, I.; MENIAI, A. H. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from Algerian Argan (*Argania spinosa* L.) seeds and yield optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12912-12919, 2017.

HUANG, Z.; YANG, M. J.; LIU, S. F.; MA, Q. Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 31 – 39, 2011.

IAPAR. O Cultivo da seringueira (*Hevea* spp.). 2000.

JAHONGIR, H.; MIANSONG, Z.; AMANKELDI, I.; YU, Z.; CHANGHENG, L. The influence of particle size on supercritical extraction of dog rose (*Rosa canina*) seed oil. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, 2018.

JOHNER, J. C.F.; HATAMI, T.; MEIRELES, M. A. A. Developing a supercritical fluid extraction method assisted by cold pressing for extraction of pequi (*Caryocar brasiliense*). **Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 34-39, 2018.

KANDIAH, M.; SPIRO, M. Extraction of *Ginger rhizome*: kinetic studies with supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, p. 328-338, 1990.

KITTIGOWITTANA, K.; WONGSAKUL, S.; KRISDAPHONG, P.; JIMTAISONG, A.; SAEWAN, N. Fatty acid composition and biological activities of seed oil from rubber (*Hevea brasiliensis*) cultivar RRIM 600. **International Journal of Applied Research in Natural Products**, v. 6, n. 2, p. 1–7, 2013.

KRAUJALIS, P.; VENSKUTONIS, P. R. Optimisation of supercritical carbon dioxide extraction of amaranth seeds by response surface methodology and characterization of extracts isolated from different plant cultivars. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 73, p. 80-86, 2013.

LAGE, P. **Relações das características morfo-anatômicas da casca, estado nutricional e variações climáticas sazonais com a produção de látex em clones de seringueira, em Napumoceno, MG**. 2013. 100p. Dissertação (Mestrado em agronomia) - Universidade Federal de Lavras - UFLA, Lavras 2013.

LEE, W. J.; TAN, C. P.; SULAIMAN, R.; CHONG, G. H. Solubility of red palm oil in supercritical carbon dioxide: Measurement and modelling. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.26, n. 5, p. 964 – 969, 2018.

LIN, C. H.; LIN, H. W.; WU, J. Y.; HOUNG, J. Y.; WAN, H. P.; YANG, T. Y.; LIANG, M. T. Extraction of lignans from the seed of *Schisandra chinensis* by supercritical fluid extraction and subsequent separation by supercritical fluid simulated moving bed. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 17 – 24, 2015.

MARAN, J. P.; PRIYA, B. Supercritical fluid extraction of oil from muskmelon (*Cucumis melo*) seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 71-78, 2015.

MAUL, A.A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, n. 2, p. 185-200, 1996.

MOHD-SETAPAR, S. H.; LEE, Y.; SHARIF, N. S. M.; AHMED, A.; KHATOON, A.; AZIZI, C. Y. M.; IDA-IDAYU, M. Extraction of rubber (*hevea brasiliensis*) seeds oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 6, p. 1 – 6, 2012.

MOHD-SETAPAR, S. H.; NIAN-YIAN, L.; PENG, W. L.; DHAM, Z.; YUNUS, M. A. C.; MUHAMADB, I. I. Application of rubber (*hevea brasiliensis*) seeds oil extracted using supercritical carbon dioxide in cosmetics. **Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)**, v. 69, n. 4, p. 55 – 59, 2014.

MOHD-SETAPAR, S.H.; NIAN-YIAN, L.; SHARIF, N.; AHMAD, A.; KHATOON, A.; YUNUS, M. A. C.; MUHAMAD, I. I. Extraction of rubber (*hevea brasiliensis*) seeds oil using supercritical carbon dioxide. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 17, n. 10, p. 46 – 52, 2013

MUSTAPA, A. N.; MARTIN, Á.; MATO, R. B.; COCERO, M. J. Extraction of phytocompounds from the medicinal plant *Clinacanthus nutans* Lindau by microwave-assisted extraction and supercritical carbon dioxide extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 83 – 94, 2015.

NASCIMENTO, A. D. P.; SOARES, L. A. L.; STRAGEVITCH, L.; DANIELSKI, L. Extraction of *Acrocomia intumescens* Drude oil with supercritical carbon dioxide: Process modeling and comparison with organic solvent extractions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p. 1 – 7, 2016.

ONOJI, S.E.; IYUKE, S.E.; IGBAFE, A.I. Hevea brasiliensis (Rubber Seed) Oil: Extraction, Characterization, and Kinetics of Thermo-oxidative Degradation Using Classical Chemical Methods. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 12, 2016.

PAVLIĆ, B.; BERA, O.; VIDOVIĆ, S.; ILIĆ, L.; ZEKOVIĆ, Z. Extraction kinetics and ANN simulation of supercritical fluid extraction of sage herbal dust. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 130, p. 327 – 336, 2017.

PEDERSSETTI, M. M.; PALÚ, F.; DA SILVA, E. A. ROHLING, J. H.; CARDOZO-FILHO, L.; DARIVA, C. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Engineering**, v. 102, n. 2, p. 189-196, 2011.

PEREIRA, C. S. S.; PESSOA, F. L. P.; MENDONCA, S.; RIBEIRO, J. A. A.; MENDES, M. F. Technical and Economic Evaluation of Phorbol Esters Extraction from *Jatropha curcas* Seed Cake using Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Advanced Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 1 – 7, 2015.

PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; JARDIM, I. C. S. F. Extração com Fluido Supercrítico. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=ZXh0cmFjYW8tY29tLWZsdWlkby1zdXBldmNy aXRpY28=>>>. Acesso em 1 mai. 2018.

PIVA, G. S.; WESCHENFELDER, T. A.; FRANCESCHI, E.; PAROUL, N.; STEFFENS, C. Extraction and modeling of flaxseed (*Linum usitatissimum*) oil using subcritical propane. **Journal of Food Engineering**, v. 228, p. 50 – 56, 2018.

PRIYADARSHAN, P. M. **Biology of Hevea rubber**, Springer, India, 2017.

RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables. **Food Chemistry**, v. 192, p. 647-659, 2016.

RAMSEY, E. D.; GUO, W.; LIU, J. Y.; WU, X. H. Supercritical Fluids. **Comprehensive Biotechnology**, v. 2, p. 1007-1026, 2011.

RESHAD, A. S.; TIWARI, P.; GOUD, V. V. Extraction of oil from rubber seeds for biodiesel application: Optimization of parameters. **Fuel**, v. 150, p. 636–644, 2015.

SABARISH, C.S.; SEBASTIAN, J.; MURALEEDHARAN, C. Extraction of Oil from Rubber Seed through Hydraulic Press and Kinetic Study of Acid Esterification of Rubber Seed Oil. **Procedia Technology**, v. 25, n. Raerest, p. 1006–1013, 2016.

SANTOS, K. A.; FROHLICH, P. C.; HOSCHEID, J.; TIUMAN, T. S.; GONÇALVES, J. E.; CARDOZO-FILHO, L.; DA SILVA, E. A. Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil extraction using supercritical CO₂ with ethanol and ethyl acetate cosolvents. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, p. 323 – 330, 2017

SATREPS, J. *Hevea brasiliensis*. **Plants of the world online**, v. 60, n. 2, p. 3639–3640, 2011.

SEMENTESDOXINGÚ. Disponível em: <<http://sementesdoxingu.org.br/site/sementes/seringueira/>>. Acesso em: jun. 2018/

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica**. CIFOR & Imazon, 2005.

SILVA, D. C. M. N.; BRESCIANI, L. F. V.; DALAGNOL, R. L.; DANIELSKI, L.; YUNES, R. A.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of carqueja (*Baccharis trimera*) oil: Process parameters and composition profiles. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n. 4, p. 317 – 326, 2009.

Silva, R. P.F.F.; Rocha-Santos, T. A.P.; Duarte, A. C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 40 – 51, 2016.

SOUSA, E. M. B. D.; MARTÍNEZ, J.; CHIAVONE-FILHO, O.; ROSA, P. T. V.; DOMINGOS, T.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with pressurized CO₂: Solubility, composition and kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 3, p. 325 – 333, 2005.

SOUZA, A. L. B. **Extração e Caracterização da Biomassa e Do Óleo Da Microalga *Desmodesmus sp.* Usando Dióxido De Carbono Supercrítico**. 2015. 52p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica, 2015.

SOUZA, A. R. C.; GUEDES, A. R.; FOLADOR, J. M.; BOMBARDELLI, M. C. M.; CORAZZA, M. L. Extraction of *Arctium Lappa* Leaves using Supercritical CO₂ + Ethanol: Kinetics, Chemical Composition, and Bioactivity Assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, p.137 -146, 2018.

TAHER, H.; AL-ZUHAIR, S.; AL-MARZOUQI, A. H.; HAIK, Y.; FARID, M. Mass transfer modeling of *Scenedesmus sp.* lipids extracted by supercritical CO₂. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 530 – 541, 2014.

TAI, H. P.; KIM, K. P. T. Supercritical carbon dioxide extraction of Gac oil. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 567 – 571, 2014.

TRINDADE, T.; DANIEL, A. L. S. **Nanocomposite Particles for Bio-Applications : Materials**. Pan Stanford, 2012.

TOGHILL, K. E.; MÉNDEZ, M. A.; VOYAME, P. Electrochemistry in supercritical fluids: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 44, p. 27-30, 2014.

VLADIĆ, J.; ZEKOVIĆ, Z.; JOKIĆ, S.; SVILOVIĆ, S.; KOVAČEVIĆ, S.; VIDOVIĆ, S. Winter savory: Supercritical carbon dioxide extraction and mathematical modeling of extraction process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 117, p. 89 – 97, 2016.

WEJNEROWSKA, G.; HEINRICH, P.; GACA, J. Separation of squalene and oil from Amaranthus seeds by supercritical carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, v. 110, p. 39 – 43, 2013.

WILDAN, A.; INGRID A, D.; HARTATI, I. Oil Extraction Process from Solid Waste Rubber Seed by Soxhletation and Extraction Solvent by Stirring Methods. **International Conference On Chemical and Material Engeneering 2012**, p. 10–13, 2012.

YOUSIF, E.; ABDULLAH, B.; IBRAHEEM, H.; SALIMON, J.; SALIH, N. Rubber Seed Oil Properties, Authentication and Quality Assessment Using (Chloroform: Methanol) as Solvent. **Journal of Al-Nahrain University Science**, v. 16, n. 1, p. 1–6, 2013.

ANEXO I – Gráficos com o resultado dos modelos de todas as condições experimentais.

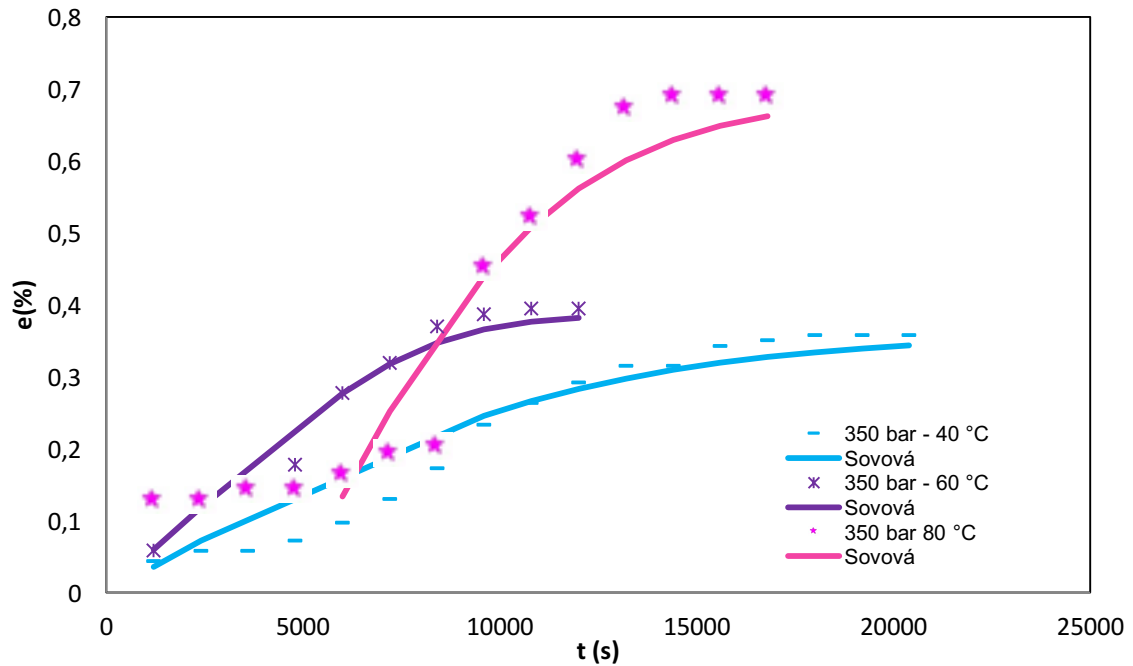


Figura 29 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.

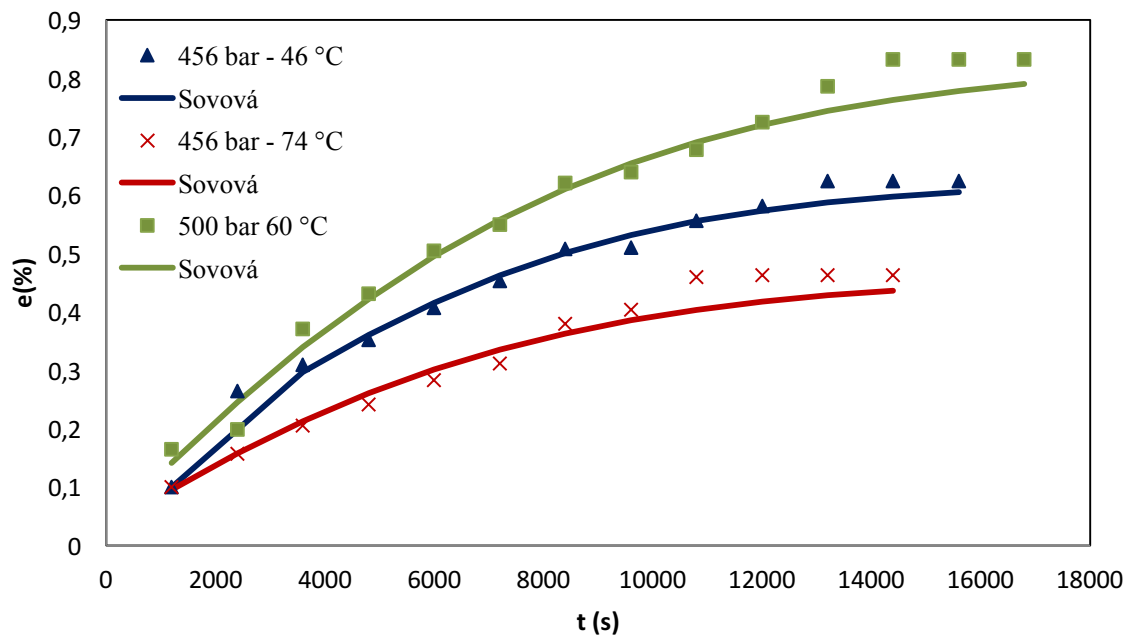


Figura 30 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.

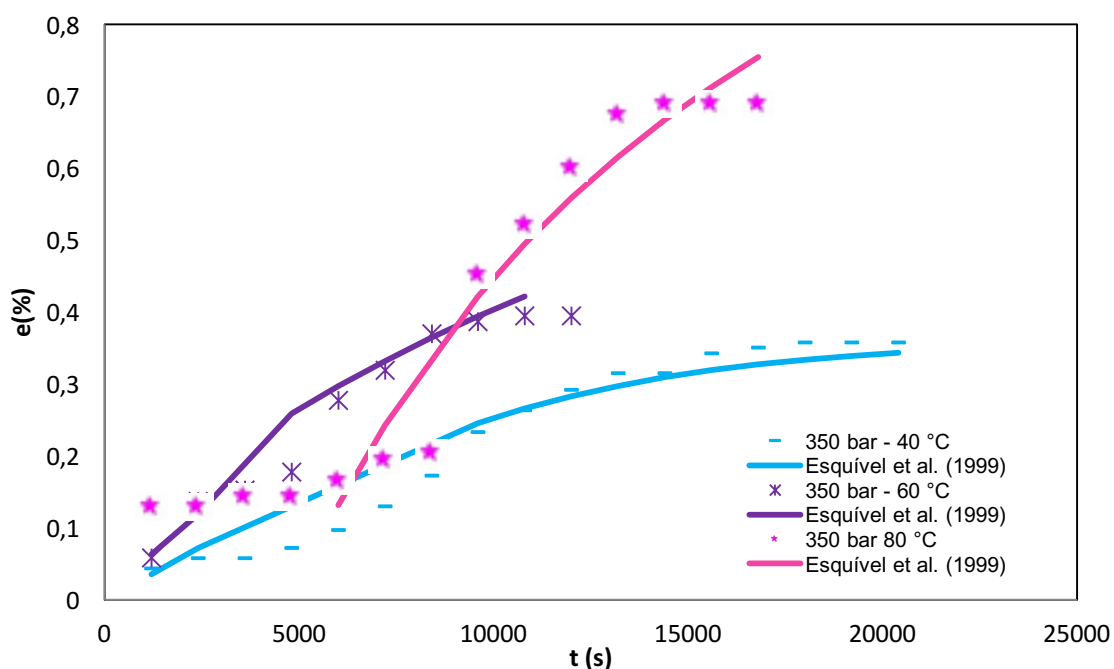


Figura 31 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Esquivel *et al.* (1999), a 350 bar-40 °C, 350 bar-60 °C e 350 bar-80 °C.

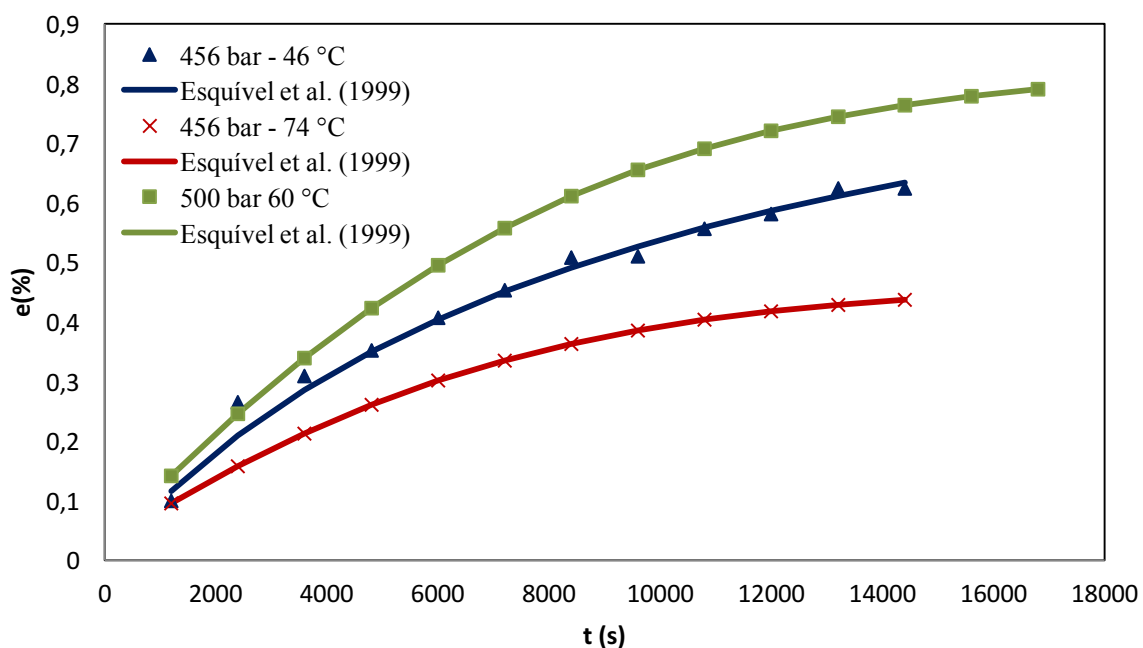


Figura 32 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Esquivel *et al.* (1999), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.

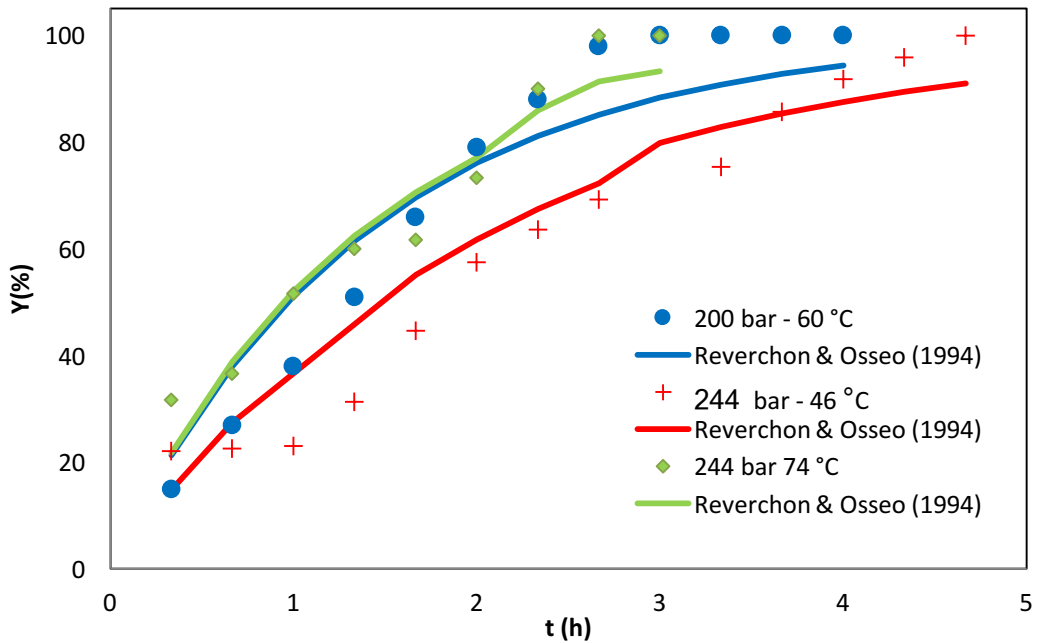


Figura 33 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Reverchon e Osseo (1994), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.

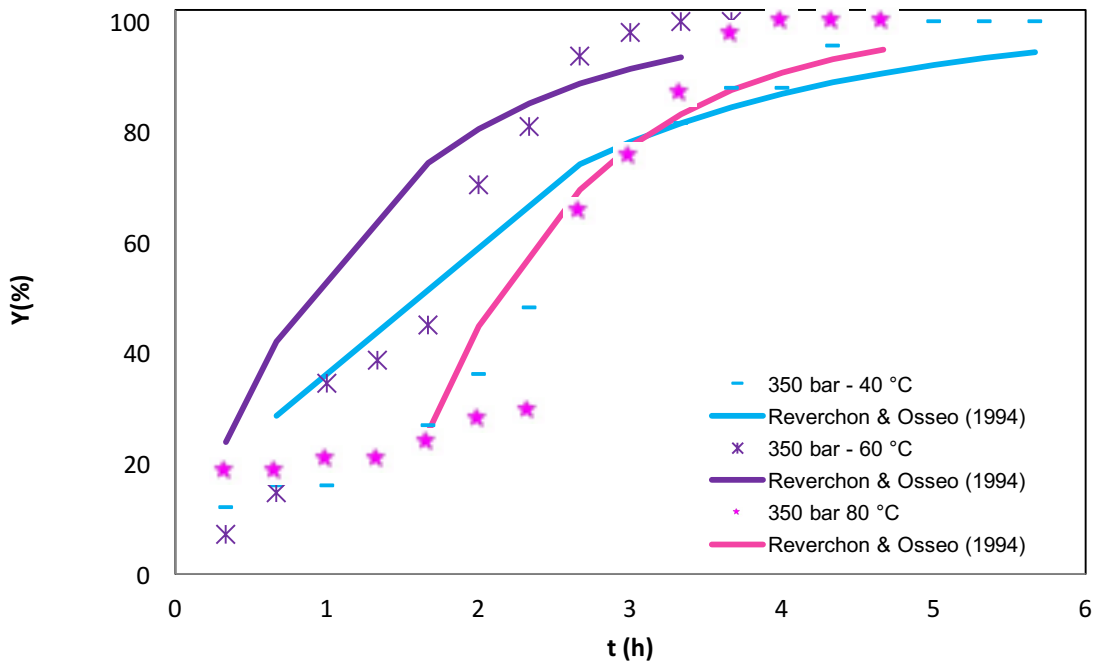


Figura 34 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Reverchon e Osseo (1994), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.

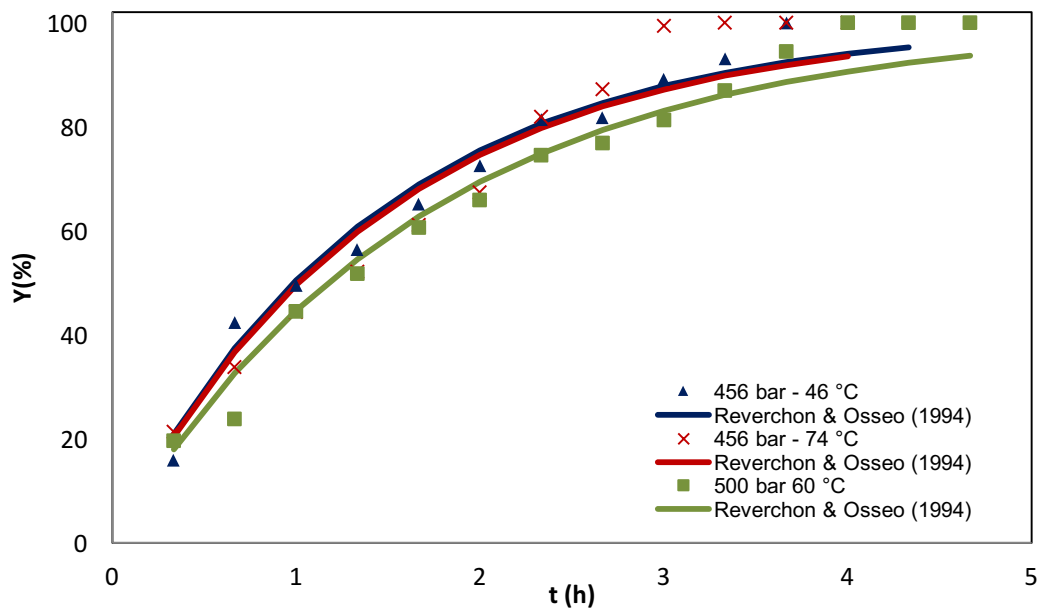


Figura 35 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Reverchon e Osseo (1994), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.

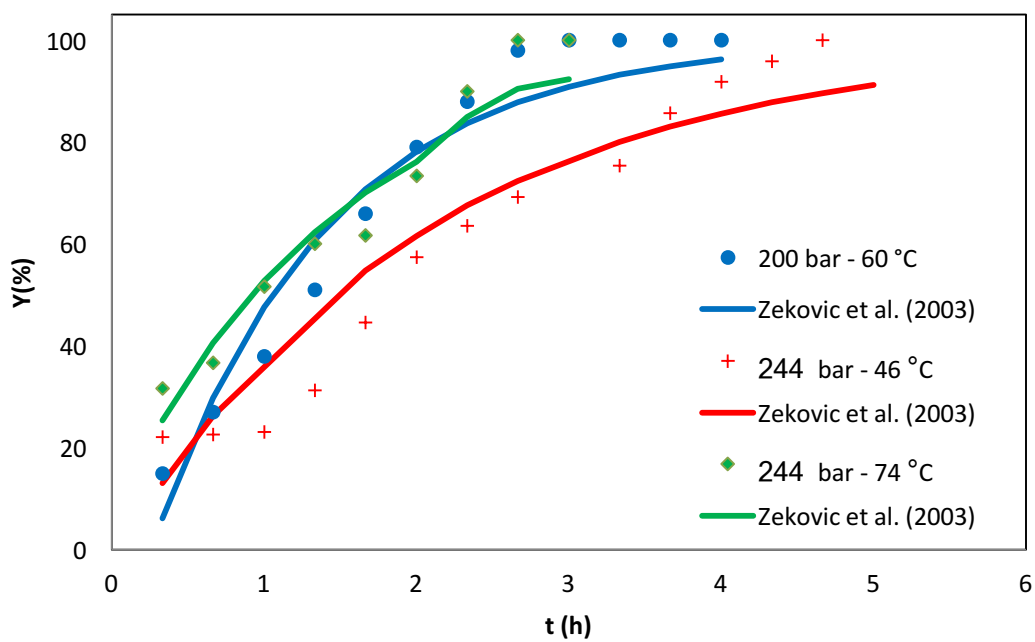


Figura 36 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Zekovic *et al.* (1994), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.

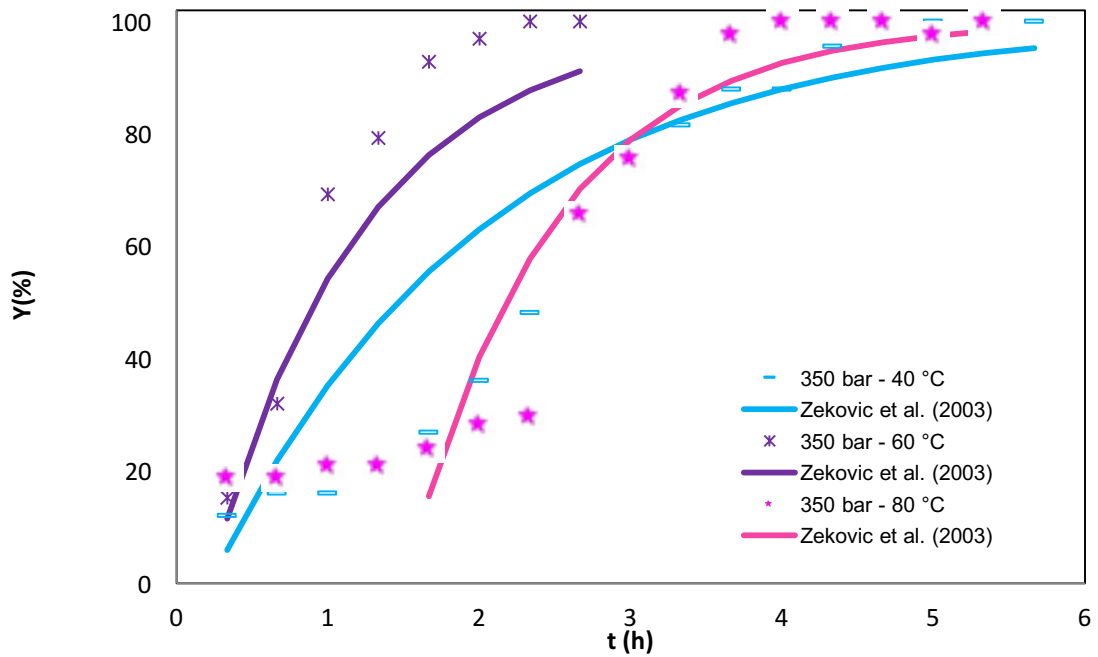


Figura 37 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Zekovic *et al.* (1994), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.

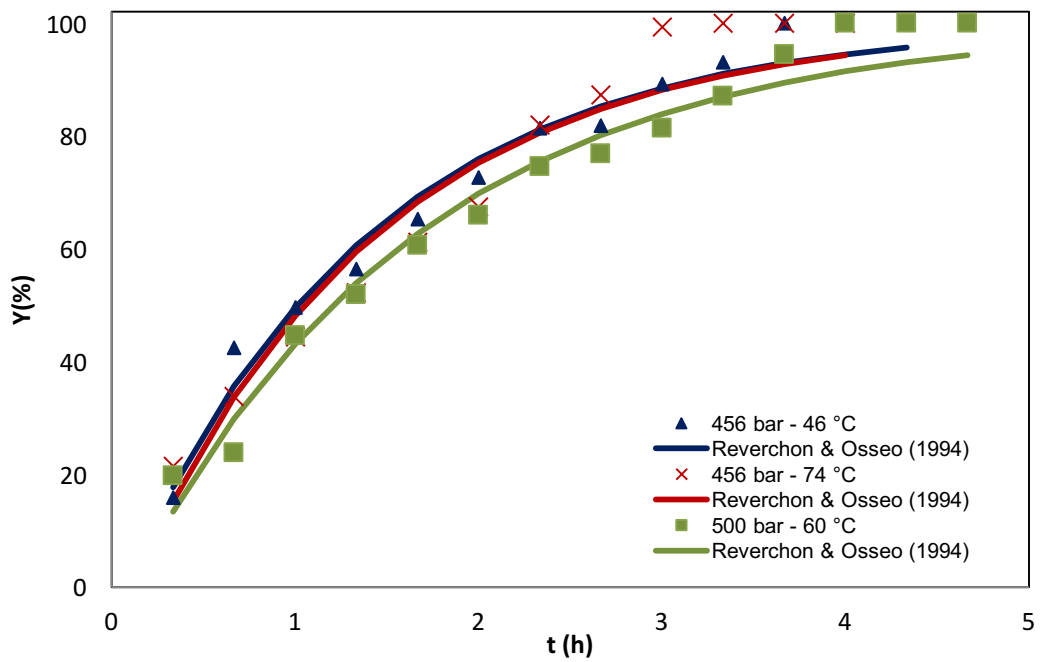


Figura 38 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Zekovic *et al.* (1994), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.

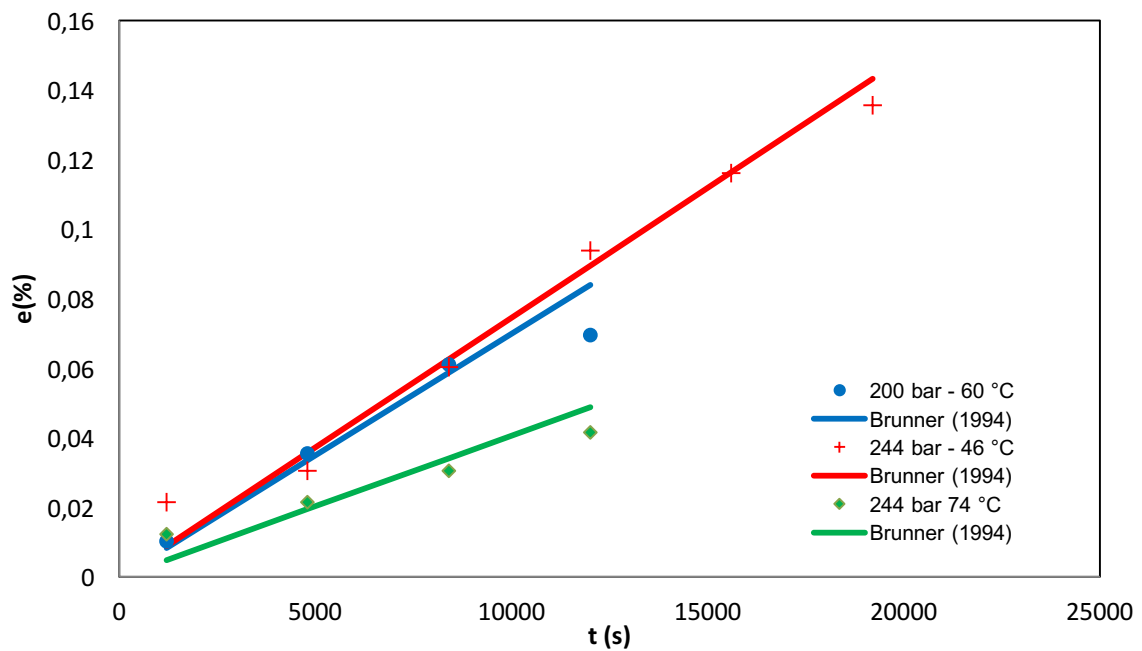


Figura 39 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.

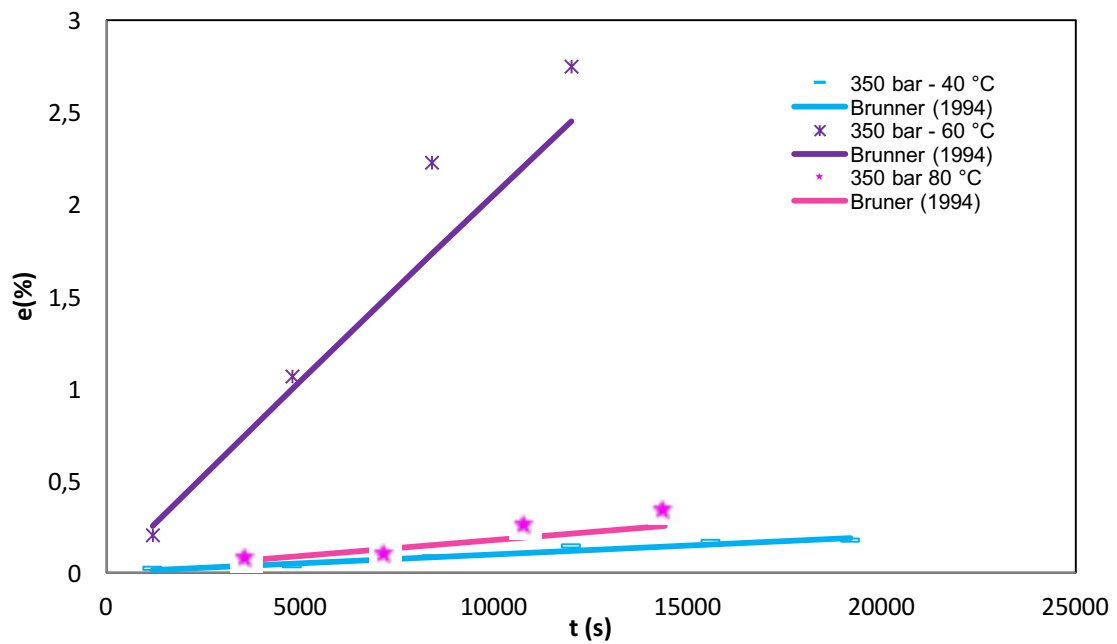


Figura 40 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.

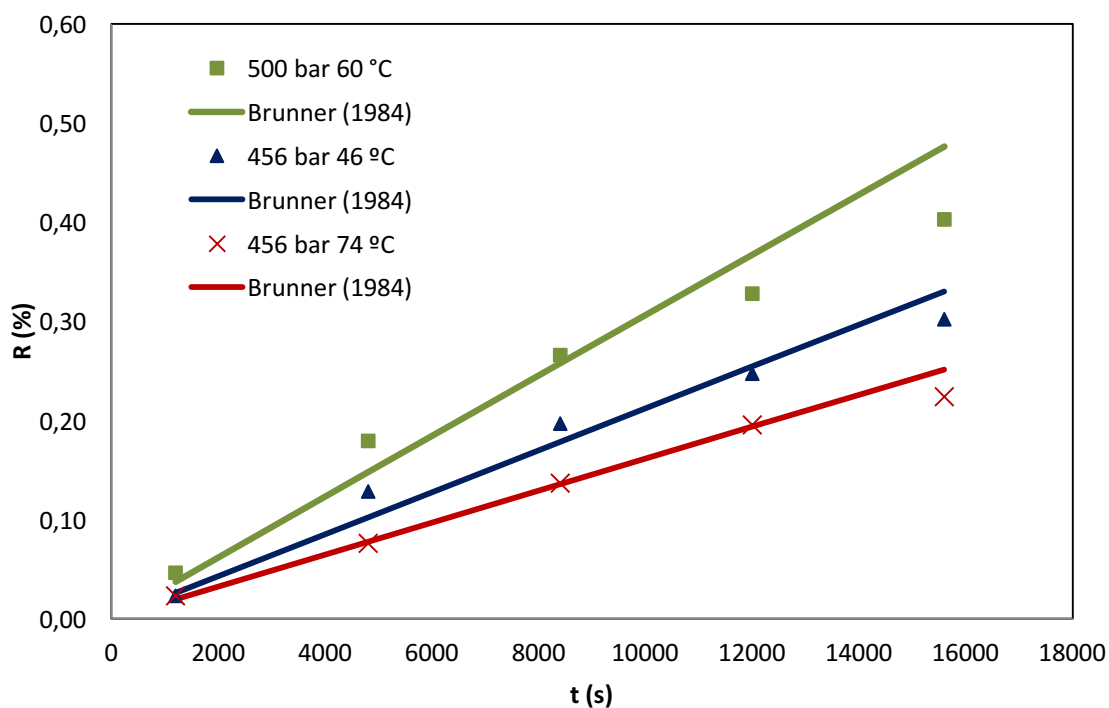


Figura 41 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.

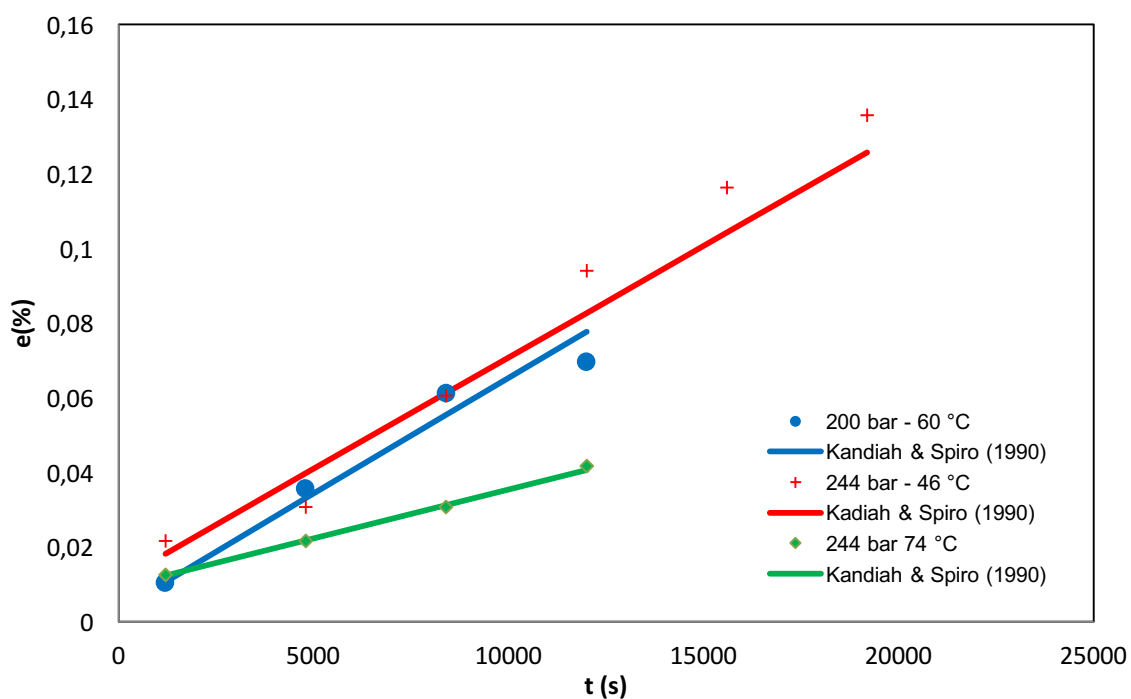


Figura 42 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.

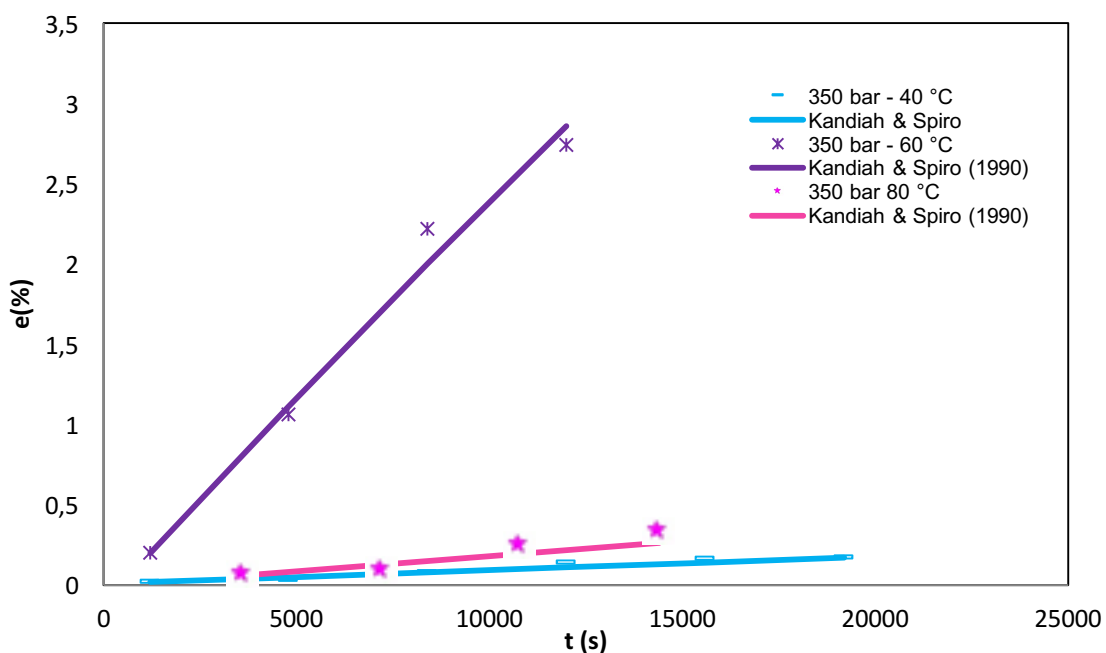


Figura 43 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.

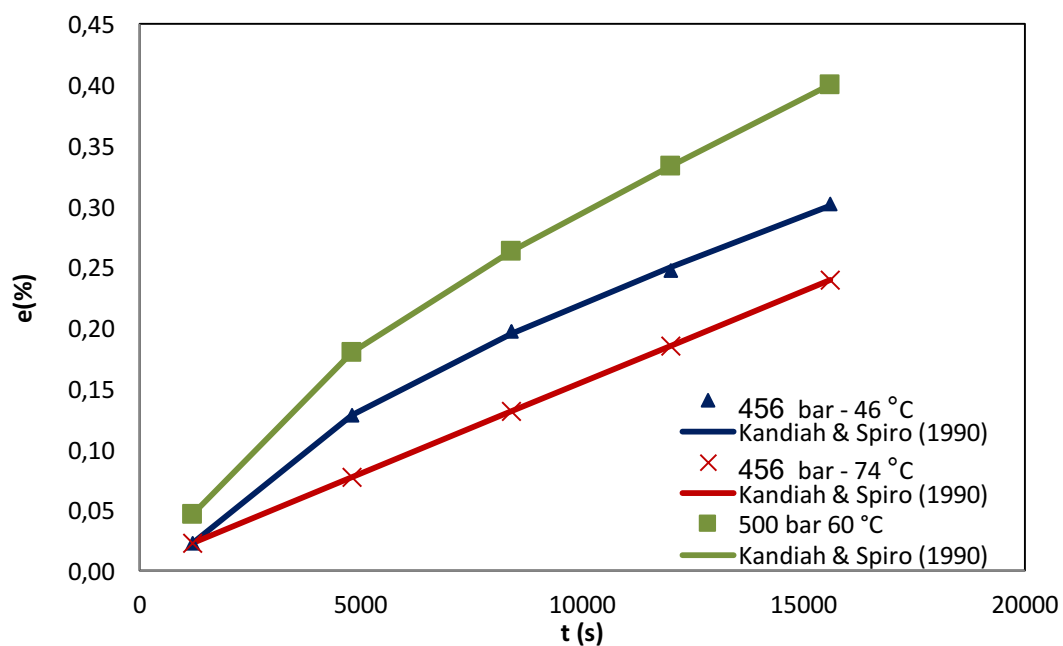


Figura 44 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 500 bar - 60 °C, 456 bar - 46 °C e 456 bar - 74 °C.

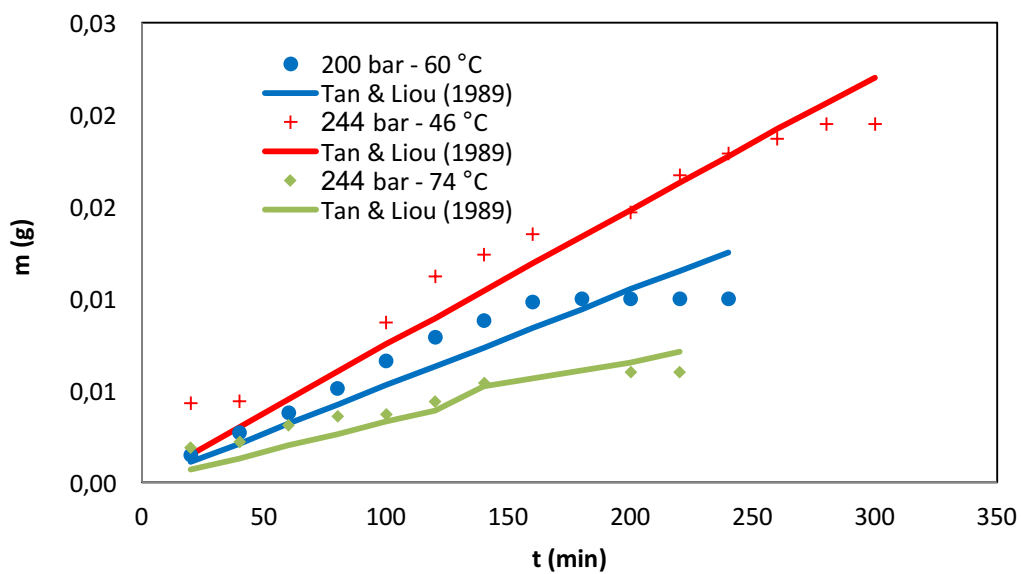


Figura 45 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Tan e Liou (1989), a 200 bar - 60 °C, 244 bar - 46 °C e 244 bar - 74 °C.

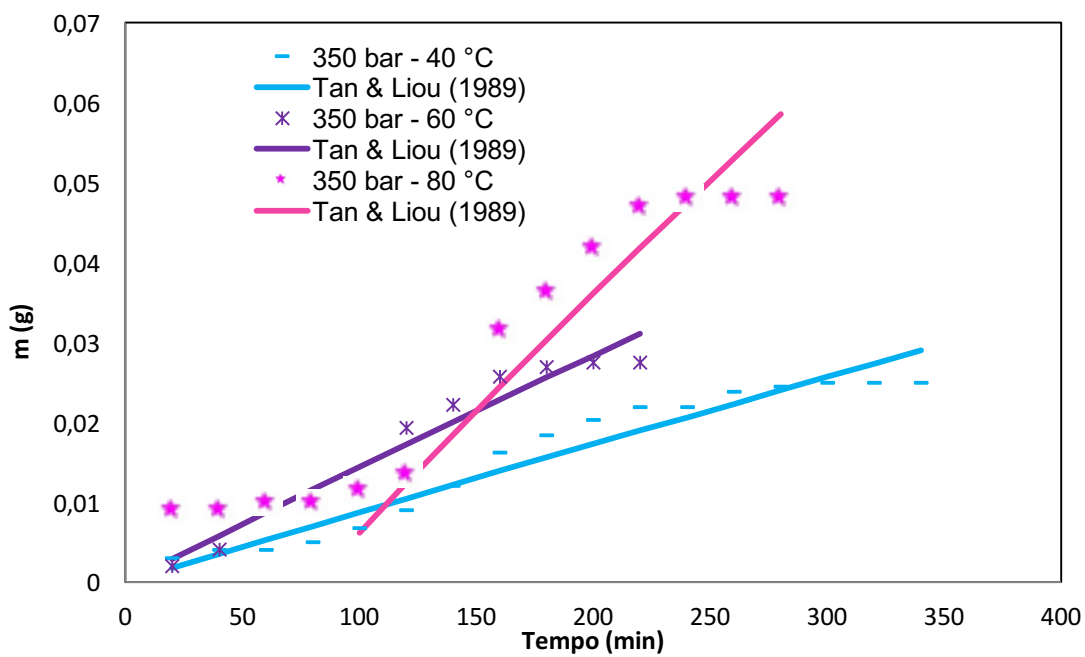


Figura 46 - Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Tan e Liou (1989), a 350 bar - 40 °C, 350 bar - 60 °C e 350 bar - 80 °C.

ANEXO II – Cromatogramas das análises em cromatografia em fase gasosa dos óleos extraídos da semente da Seringueira.

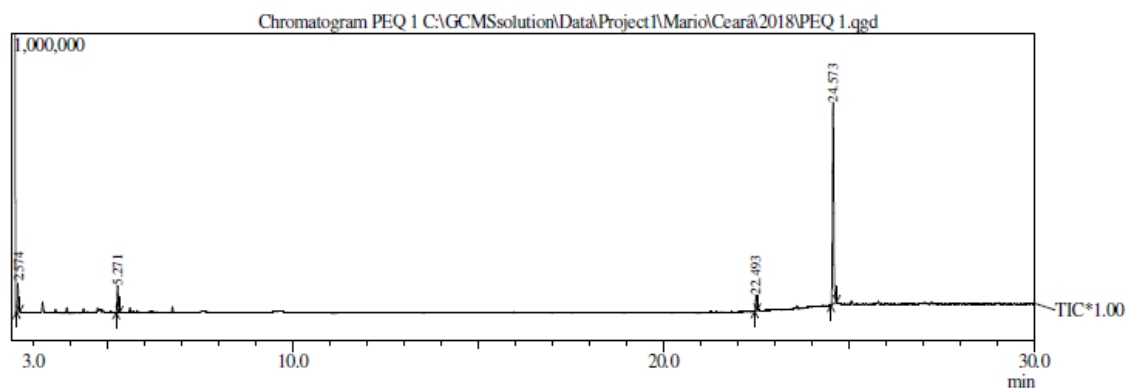


Figura 47 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 200 bar e 60 °C.

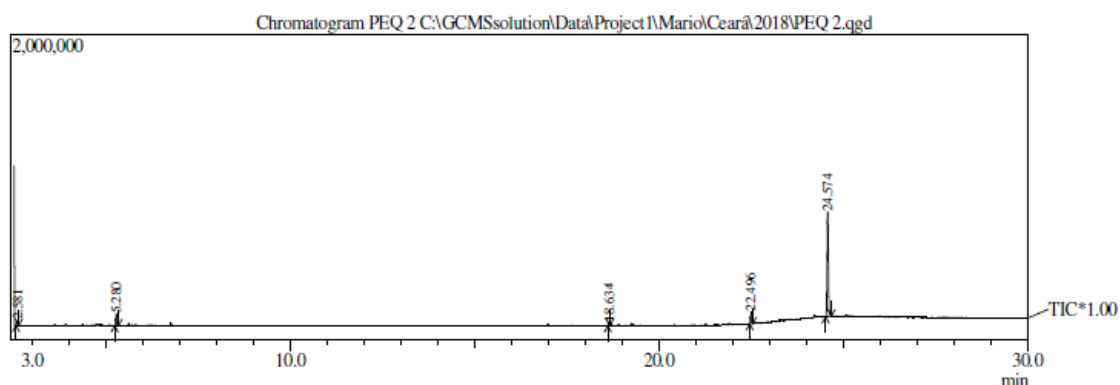


Figura 48 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 244 bar e 46 °C.

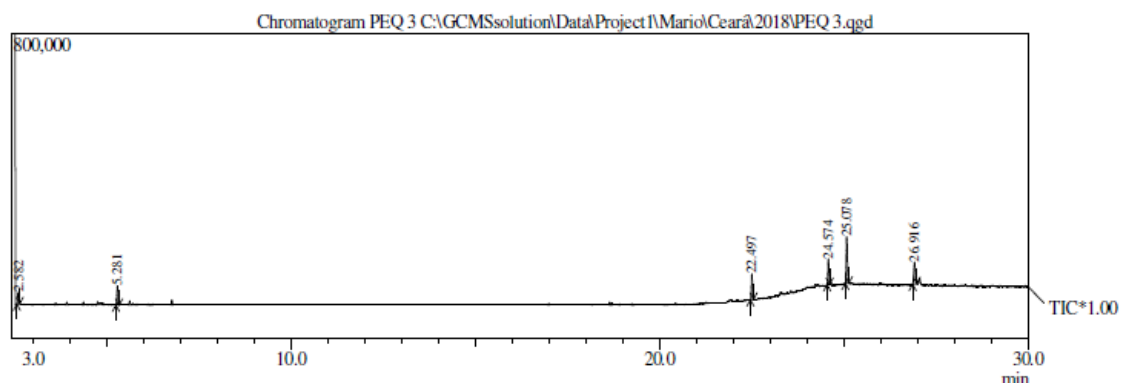


Figura 49 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 244 bar e 74 °C.

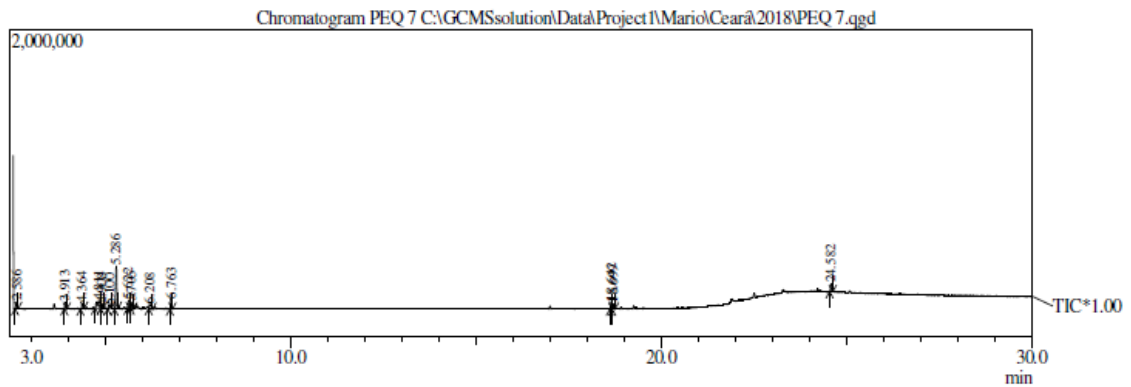


Figura 50 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 350 bar e 40 °C.

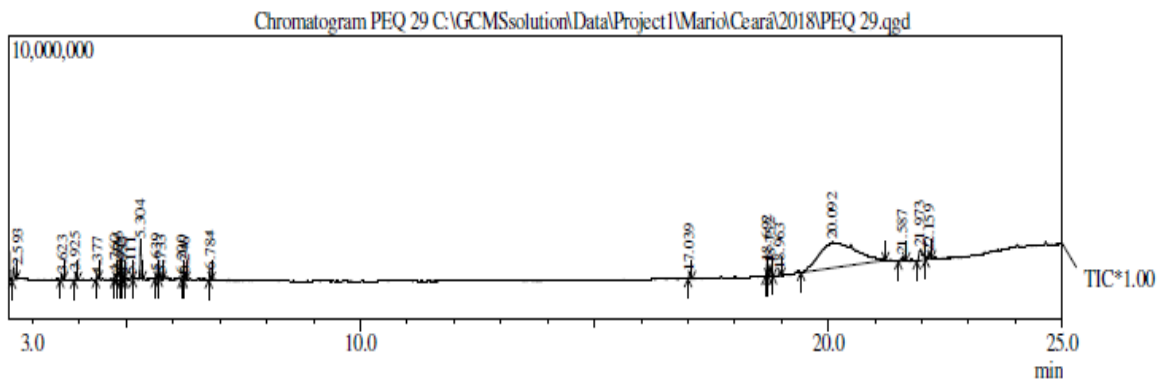


Figura 51 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 350 bar e 60 °C.

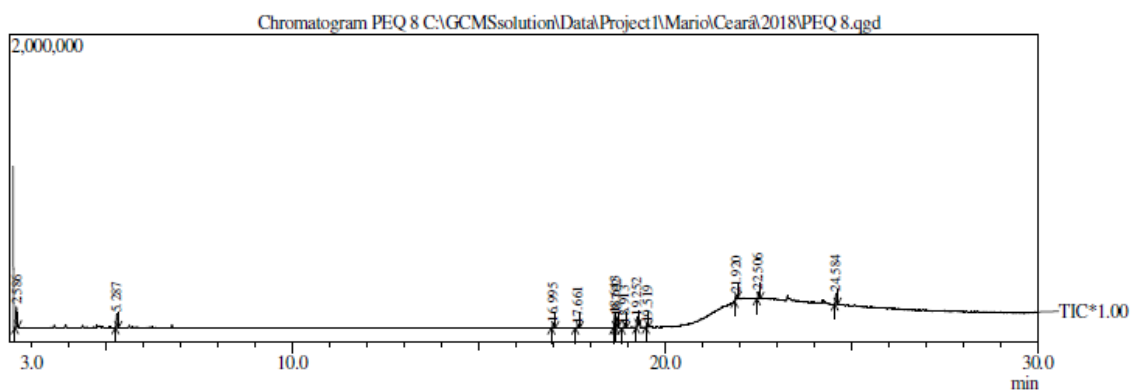


Figura 52 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 350 bar e 80 °C.

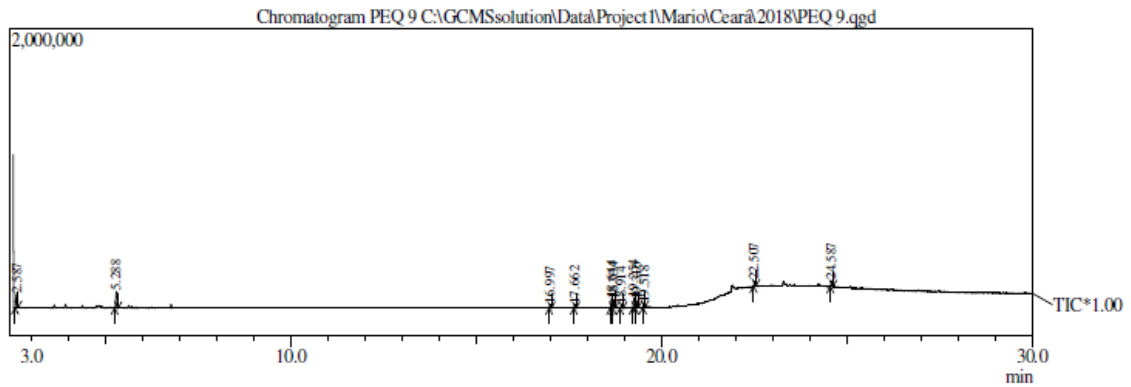


Figura 53 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 456 bar e 46 °C.

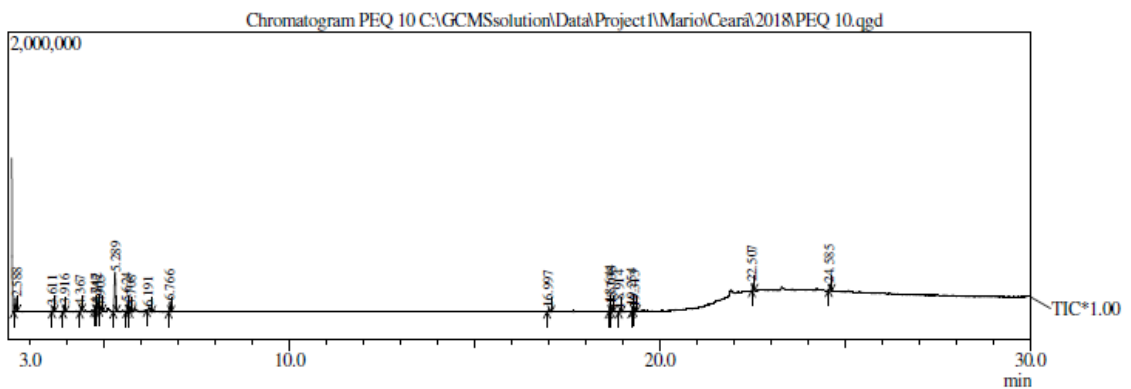


Figura 54 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 456 bar e 74 °C.

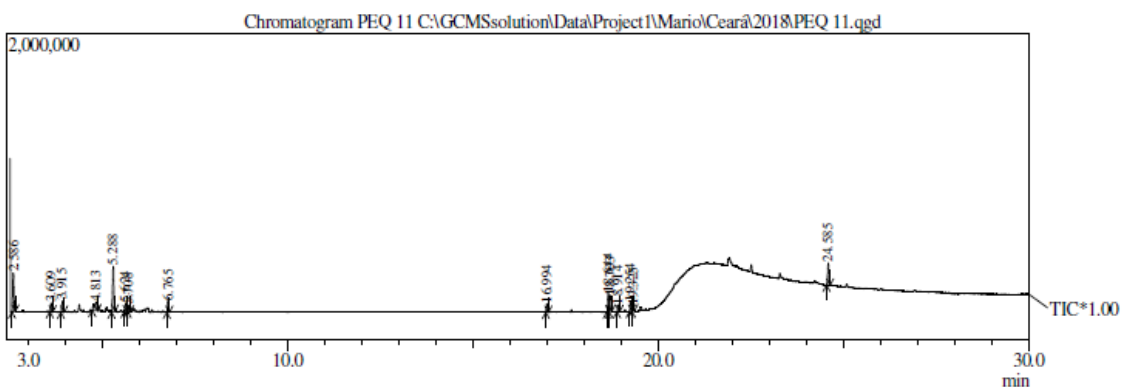


Figura 55 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 500 bar e 60 °C.

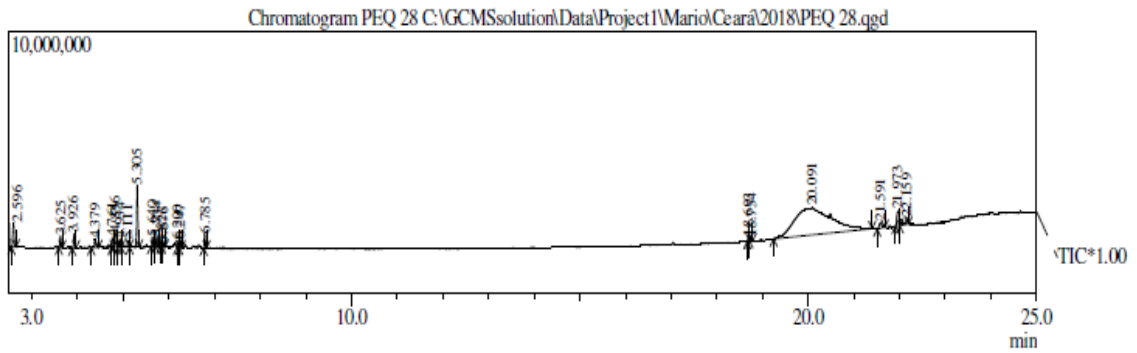


Figura 56 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por Soxhlet.

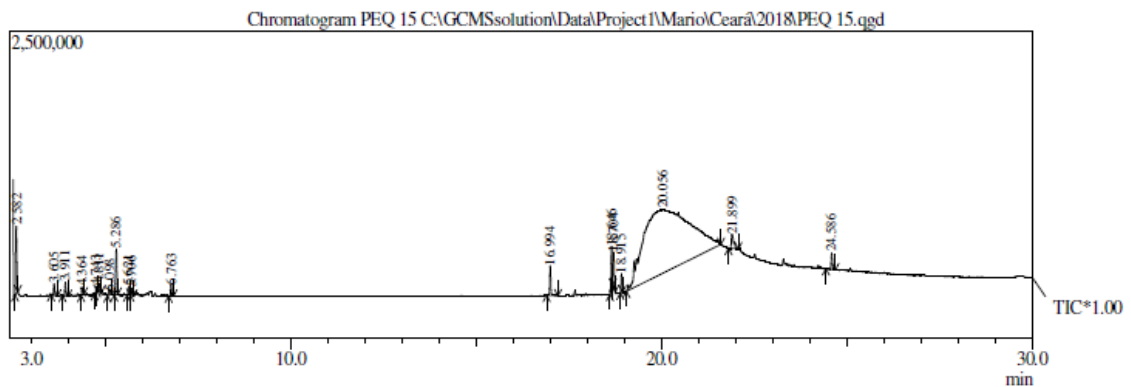


Figura 57 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 500 bar e 60 °C sem adição de cosolvente.

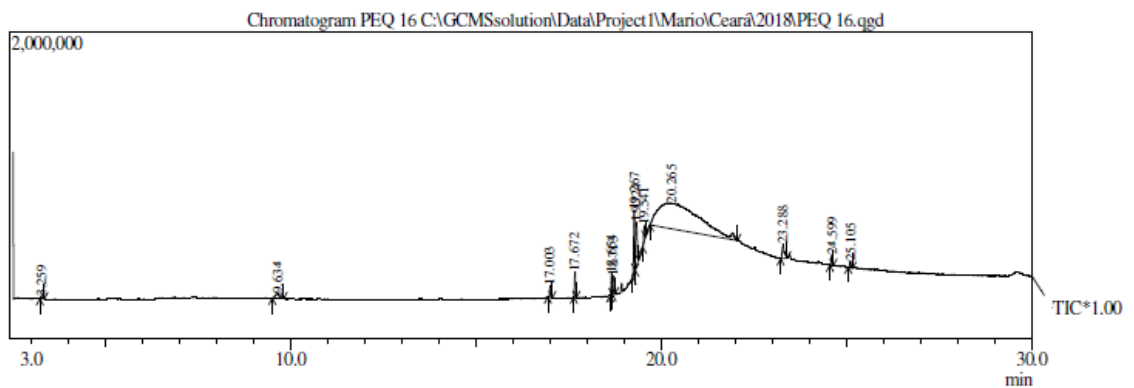


Figura 58 - Cromatograma do óleo de semente de seringueira extraído por fluido supercrítico na condição de 500 bar e 60 °C com adição de cosolvente.