

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MARIA ALICE NOVELLI LIBERATTO CIUFFA**

**EXTRATO DA FOLHA DA *Urera baccifera* POR TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA  
COMPARADA ÀS METODOLOGIAS CONVENCIONAIS**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**MARIA ALICE NOVELLI LIBERATTO CIUFFA**

**EXTRATO DA FOLHA DA *Urera baccifera* POR TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA  
COMPARADA ÀS METODOLOGIAS CONVENCIONAIS**

**Extract from the leaf of *Urera baccifera* by supercritical technology compared  
to conventional methodologies**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Irede Angela Lucini Dalmolin.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**MARIA ALICE NOVELLI LIBERATTO CIUFFA**

**EXTRATO DA FOLHA DA *Urera baccifera* POR TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA  
COMPARADA ÀS METODOLOGIAS CONVENCIONAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia de Alimentos da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Data de aprovação: 30/novembro/2021

---

Irede Angela Lucini Dalmolin  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Losiane Cristina Paviani Diehl  
Doutorado  
Universidade Estadual de Campinas

---

Luciano Lucchetta  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter me guiado, me dando sabedoria, paciência e muita força durante este caminho.

Aos meus pais, Roberto e Flora, que sempre foram o meu suporte, independente das minhas escolhas e das minhas trajetórias, sempre me apoiando e torcendo para o meu sucesso.

Aos meus irmãos, José Arthur, Sérgio Alexandre e Sílvia Aline; às minhas tias e tios, Assunta, Arthur, Wanda, Felício, que me ajudaram da melhor maneira possível, me incentivando ao longo de todos esses anos da minha graduação.

Aos meus amigos e colegas de graduação e amigos de infância/adolescência, que de qualquer maneira, acompanharam toda minha evolução até aqui e torcem por mim.

À professora Iredé Angela Lucini Dalmolin, por ter-me “adotado” e me orientado da melhor maneira nesse estudo. Pela dedicação e carinho, me inserindo a este tema de estudo, o qual eu não tinha conhecimento algum e despertando uma paixão ainda maior pela engenharia. Por confiar na minha capacidade e gerar desafios, que para mim foram de muito aprendizado e evolução.

Agradeço os colegas de laboratório, Adela, Ingrithy e Guilherme, que compartilharam dos seus conhecimentos me guiando no que precisei para esse estudo.

À Universidade de Campinas (UNICAMP), em específico o Laboratório de Tecnologia Supercrítica: Extração, Fracionamento e Identificação de Extratos Vegetais- LASEFI (*Laboratory of Supercritical Technology: Extraction Fractionation and Identification of Extracts*) que foi onde realizei parte das análises desse estudo, podendo usar os equipamentos e materiais necessários; enriquecendo-me com todo o conhecimento da linha de pesquisa.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus de Francisco Beltrão, que em todos esses anos me deu oportunidades para a construção da minha vida acadêmica, como projetos de extensão os quais fui bolsista, me proporcionando o interesse para a área da pesquisa. Aos laboratórios da COEXP (Química e Bioquímica), que mesmo em tempos de pandemia foi possível a realização e todo o apoio para as análises necessárias.

## RESUMO

A planta *Urera bacífera* (L.) Gaudich, conhecida como “urtigão”, tem sido utilizada na medicina popular. Na região da UTFPR de Francisco Beltrão é encontrada grande quantidade dessa planta, sendo assim, se apresenta como uma matéria-prima acessível e barata. Estudos publicados quanto à obtenção de extratos e óleos voláteis dessa planta são escassos. A obtenção de óleos voláteis geralmente é feita a partir da destilação por arraste de vapor ou maceração. São processos considerados limpos e que não agredem o meio ambiente, porém para a destilação a demanda energética é alta, refletindo em custos operacionais, enquanto a maceração demanda dias de contato com o solvente. Uma forma alternativa de obter extratos vegetais se dá através de uma tecnologia emergente, a extração supercrítica (do Inglês, *Supercritical Fluid Extraction* - SFE). Resulta em extratos de alta qualidade, visto que se pode operar em temperaturas amenas preservando os compostos termossensíveis. Além disso, a tecnologia supercrítica não deixa traços de solventes no produto, eliminando a operação unitária adicional de retirada desse solvente. A temperatura e a pressão durante a SFE são parâmetros essenciais, pois afetam diretamente na capacidade do solvente solubilizar os compostos. O fluido mais utilizado nas extrações de matrizes vegetais é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O processo de SFE tem seu domínio concentrado na área acadêmica no Brasil, de tal forma, necessita de desenvolvimento para a otimização de processos e projeção de escala industrial. A implantação da SFE nas indústrias tem um custo inicial elevado, porém um retorno rápido. Devido ao pouco estudo sobre *Urera baccifera* e com a grande disponibilidade dessa planta na região, foi idealizado este trabalho, buscando a comparação do extrato obtido por tecnologia supercrítica com tecnologias convencionais – destilação por arraste de vapor, por Soxhlet e maceração. Foi possível também comparar as extrações, em termos de rendimento, com solventes diferentes. A condição que resultou em maior rendimento para a extração supercrítica foi 60 °C e 40 MPa. O maior rendimento foi verificado para a técnica empregando Soxhlet com etanol, seguido de maceração com etanol, Soxhlet com hexano e supercrítica com CO<sub>2</sub>. Verificou-se que o extrato resultante do arraste a vapor possui traços de compostos fenólicos e atividades antioxidantes.

**Palavras-chave:** *Urera baccifera*; extrato; SFE; solvente.

## ABSTRACT

*Urera baccifera* (L.) Gaudich, known as "nettle", has been used in folk medicine. In the region around UTFPR in Francisco Beltrão, a large quantity of this plant is found, thus presenting itself as an accessible and cheap raw material. Published studies on how to obtain extracts and volatile oils from this plant are scarce. Obtaining volatile oils is generally done by steam distillation or maceration. These processes are considered clean and environmentally friendly; however, distillation requires a high energy input, which reflects on operational costs, while maceration requires days of contact with the solvent. An alternative way to obtain plant extracts is through an emerging technology, the Supercritical Fluid Extraction (SFE). It results in high quality extracts, since it can be operated at mild temperatures preserving the thermosensitive compounds. In addition, the supercritical technology does not leave traces of solvents in the product, eliminating the additional unit operation of removing this solvent. The temperature and pressure during SFE are essential parameters, as they directly affect the solvent's ability to solubilize the compounds. The most commonly used fluid in plant matrix extractions is carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The SFE process has its domain concentrated in the academic area in Brazil, so it requires development for process optimization and industrial scale projection. The implementation of SFE in industries has a high initial cost, but a fast return. Due to the scant number of studies related to *Urera baccifera* and with the great availability of this plant in the region, this research was idealized, seeking the comparison of the extract obtained by supercritical technology with conventional technologies - steam drag distillation, Soxhlet and maceration. It was also possible to compare the extractions, in terms of yield, with different solvents. The condition that resulted in the highest yield for the supercritical extraction was 60 °C and 40 MPa. The highest yield was verified for the technique using Soxhlet with ethanol, followed by maceration with ethanol, Soxhlet with hexane and supercritical with CO<sub>2</sub>. It was found that the extract resulting from steam drag has traces of phenolic compounds and antioxidant activities.

**Keywords:** *Urera baccifera*; extract; SFE; solvent.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Planta <i>Ureia baccifera</i> .....	13
Figura 2 – Folhas da <i>Ureia baccifera</i> .....	14
Figura 3 – Espinhos urticantes dos caules de <i>Ureia baccifera</i> .....	15
Figura 4 – Espinhos urticantes da parte dorsal das folhas de <i>Ureia baccifera</i> .....	15
Figura 5 – Diagrama de um processo de extração de fluido supercrítico.....	18
Figura 6 – Diagrama $P$ - $\rho$ - $T$ para o dióxido de carbono .....	19
Figura 7 – Diagrama temperatura ( $T$ ) versus entropia ( $S$ ) para dióxido de carbono durante o processo SFE.....	21
Figura 8 – Etapas do processo SFE.....	24
Figura 9 – OEC de SFE com os três períodos característicos: taxa de extração constante (CER), taxa de extração decrescente (FER) e taxa controlada pela difusão (DC).....	25
Figura 10 – Aparato experimental de extração supercrítica .....	33
Figura 11 – Aparato experimental de extração por arraste de vapor d'água.....	36
Figura 12 – Aparato experimental de extração por Soxhlet .....	38
Figura 13 – Matéria-prima colhida para o estudo .....	40
Figura 14 – Folhas da planta: separadas e cortadas antes de serem colocadas na estufa .....	40
Figura 15 – Matéria-prima a) moída no moinho de facas e b) triturada em liquidificador convencional.....	41
Figura 16 – Peneiras acopladas para diâmetro médio das partículas.....	43
Figura 17 – Coluna de extração de 5 mL e quantidade de matéria-prima suportada.....	45
Figura 18 – Extratos por extração supercrítica. a) Frente dos frascos com identificação; b) Atrás dos frascos.....	47
Figura 19 – Estrutura para a análise de arraste de vapor d'água.....	50
Figura 20 – Tubos de ensaio da análise de fenólicos .....	52
Figura 21 – Análise de DPPH. a) Logo após a aplicação do extrato. b) Após 30 minutos da aplicação do extrato.....	54
Figura 22 – Processo de Soxhlet a) com etanol e b) com hexano .....	55
Figura 23 – Extrato por Soxhlet com etanol .....	56
Figura 24 – Extrato por Soxhlet com hexano .....	56
Figura 25 – Estrutura para o processo de maceração .....	57
Figura 26 – Extratos de maceração .....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Umidade após a folha seca em estufa por 48 h .....	42
Tabela 2 – Diâmetro médio de partículas Lote 1 .....	43
Tabela 3 – Diâmetro médio de partículas Lote 2.....	44
Tabela 4 – Avaliação das variáveis do processo de extração supercrítica em relação ao rendimento de extração.....	46
Tabela 5 – Dados para a elaboração da OEC.....	48
Tabela 6 – Extração por arraste de vapor d'agua .....	50
Tabela 7 – Concentração de fenólicos totais.....	51
Tabela 8 – Médias das leituras de absorvância das triplicatas para cada diluição da análise de DPPH .....	53
Tabela 9 – Rendimento de extração via Soxhlet utilizando etanol ou hexano como solvente.....	54
Tabela 10 – Rendimento de maceração com etanol como solvente .....	57
Tabela 11 – Rendimento de extrações.....	58



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b><i>Urera baccifera</i></b> .....	<b>13</b>
3.1.1	Espécie.....	13
3.1.2	Origem.....	14
3.1.3	Uso medicinal.....	15
<b>3.2</b>	<b>Extração</b> .....	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Tecnologia supercrítica</b> .....	<b>17</b>
3.3.1	Fluido supercrítico .....	18
3.3.2	Parâmetros da extração supercrítica (SFE) .....	22
3.3.3	Etapas da extração supercrítica (SFE).....	23
3.3.4	Cinética de extração – curvas globais de extração (OEC) .....	24
<b>3.4</b>	<b>Metodologias convencionais</b> .....	<b>26</b>
3.4.1	Destilação por arraste a vapor .....	26
3.4.1.1	<u>Atividade Antioxidante e compostos fenólicos</u> .....	<u>27</u>
3.4.2	Soxhlet .....	28
3.4.3	Maceração.....	28
<b>3.5</b>	<b>Aspectos gerais</b> .....	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização da matéria-prima</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Procedimentos</b> .....	<b>30</b>
4.2.1	Umidade e voláteis .....	31
4.2.2	Diâmetro médio de partículas.....	31
<b>4.3</b>	<b>Tecnologia supercrítica</b> .....	<b>32</b>
4.3.1	Cinética de extração.....	34
<b>4.4</b>	<b>Metodologias convencionais</b> .....	<b>35</b>
4.4.1	Destilação por arraste a vapor .....	35
4.4.1.1	<u>Atividade antioxidante e compostos fenólicos totais</u> .....	<u>36</u>
4.4.2	Soxhlet .....	38
4.4.3	Maceração.....	39

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>40</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização da matéria-prima</b>	<b>40</b>
<b>5.2</b>	<b>Procedimentos</b>	<b>41</b>
5.2.1	Umidade e voláteis da folha	41
5.2.2	Diâmetro médio de partículas	42
<b>5.3</b>	<b>Tecnologia supercrítica</b>	<b>44</b>
5.3.1	Cinética de extração	48
<b>5.4</b>	<b>Metodologias convencionais</b>	<b>49</b>
5.4.1	Destilação por arraste a vapor	49
5.4.1.1	<u>Atividade antioxidante e compostos fenólicos</u>	<u>51</u>
5.4.2	Soxhlet	54
5.4.3	Maceração	57
<b>5.5</b>	<b>Avaliação do rendimento global</b>	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

*Urera baccifera* (L.) Gaudich, é uma planta popularmente conhecida como “urtigão” utilizada para fins medicinais. Em algumas comunidades e grupos étnicos, o conhecimento sobre plantas medicinais simboliza muitas vezes o único recurso terapêutico (MACIEL; PINTO; VEIGA JÚNIOR, 2002). Na região da UTFPR de Francisco Beltrão e redondezas são encontradas grandes quantidades desta planta, sendo assim pode-se considerar uma matéria-prima barata e acessível.

Poucos são os estudos registrados com esta planta, principalmente na área de obtenção de extratos. Badilla *et al.* (1999) buscaram observar ações farmacológicas de frações aquosas da planta aplicadas em ratos. Com os resultados desse estudo, os autores concluíram que a frações aquosas da *Urera baccifera* apresentam tanto atividade anti-inflamatória, quanto analgésica e fornecem um potencial farmacêutico e comercial.

Uma forma de obter extratos vegetais é através do uso de uma tecnologia dita emergente, a extração supercrítica (do Inglês, *Supercritical Fluid Extraction* - SFE). Neste processo obtêm-se extratos de alta qualidade, preservando os compostos termossensíveis pelo fato de possibilitar o uso de temperaturas amenas. Outro fator relevante é que a tecnologia supercrítica não deixa resíduo do solvente utilizado no produto final, nem mesmo na matriz sólida. Já nos métodos tradicionais faz-se necessário a adição, posterior à extração, de uma operação unitária somente para a remoção do solvente utilizado.

Através da tecnologia supercrítica é possível obter extratos com altíssima pureza. É possível também fracioná-los por meio da manipulação de pressão e temperatura, e assim obter produtos com alto valor agregado e diferenciados. A temperatura e a pressão durante este processo são parâmetros essenciais, pois afetam diretamente na capacidade do solvente solubilizar os compostos.

O fluido mais utilizado nas extrações de matrizes vegetais é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A escolha se deve ao fato de ser um solvente barato, não inflamável, sem risco de explosão e quimicamente inerte. Nas áreas de alimentos e fármacos, chama atenção sua temperatura crítica próxima à temperatura ambiente, propriedade que permite evitar a degradação térmica de compostos termossensíveis. Ao término da extração, tem-se um extrato vegetal com alta pureza e sem solvente residual, pois basta apenas a redução do sistema para a pressão

ambiente e a separação do solvente do extrato é feita por mudança de fase do solvente, de líquido para gasoso (BRUNNER, 1994). Pode-se também reutilizar o solvente, fazendo a recirculação e condensação, retornando ao início do processo.

No Brasil, a SFE é um processo considerado de domínio concentrado na área acadêmica. Pesquisas que impulsionem o desenvolvimento e otimização deste processo, bem como o aumento de escala industrial fomentam a saída da academia para o meio industrial. A implantação da SFE nas indústrias tem um custo inicial elevado, porém um retorno rápido. É um processo considerado limpo e quando retornado o solvente ao sistema, não agride o meio ambiente.

Com a pouca aplicação industrial da tecnologia de SFE para a obtenção dos óleos voláteis, a destilação por arraste de vapor ou a maceração são preferidas. Apesar de considerados processos limpos e amigáveis ao meio ambiente, assim como a extração por fluido supercrítico, a destilação por arraste a vapor tem demanda energética alta, refletindo assim em maiores custos operacionais, ao passo que a maceração ocorre em batelada e requer dias de contato entre a matriz sólida e o solvente.

A primeira indústria que fez a aplicação da SFE foi a indústria do café, para a obtenção de café descafeinado. Logo foi sendo aplicada esta tecnologia em outras indústrias da área de alimentos e farmacológica, como por exemplo, para se obter o extrato de lúpulo na indústria cervejeira (LEAL, 2008).

Alguns fatores levam às análises tais como; a avaliação e melhores condições operacionais na SFE, tendo em vista rendimento, porém proporcionando a maior pureza no extrato e valor agregado; a comparação dos extratos obtidos por diferentes técnicas de extração; e a aplicabilidade dos extratos obtidos nas indústrias.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a obtenção do extrato da *Urera baccifera* por via supercrítica e sua comparação com três tecnologias de extração tradicionais – destilação por arraste a vapor, maceração e pelo método oficial por Soxhlet.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Obter extrato da folha da *Urera baccifera* através de diferentes tecnologias de extração.

### 2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram elencados.

- Realizar a extração da folha da *Urera baccifera* por via supercrítica, por arraste de vapor d'água, por Soxhlet e maceração;
- Determinar as melhores condições operacionais na extração supercrítica para pressões de 10, 20, 30 e 40 MPa e temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C visando maior rendimento de extração;
- Determinar a cinética de extração por tecnologia supercrítica.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 *Urera baccifera*

##### 3.1.1 Espécie

A espécie *Urera baccifera* (L.) Gaudich. ex Wedd. (Figura 1), nativa do Brasil, apresenta espinhos urticantes que causam irritações dérmicas e deram origem aos seus nomes populares: urtigão-do-mato, urtiga-brava e urtiga-vermelha (GINDRI, 2016).

Figura 1 – Planta *Urera baccifera*



Fonte: Gindri (2016)

Vinculada da família *Urticaceae* é encontrada no Brasil, onde é representada por 8 Gêneros, dentre eles *Urtica* e *Urera*. A planta *Urera baccifera* (L.) Gaudich, é conhecida popularmente como urtiga-brava. Pode se encontrar esta planta em florestas latifoliadas em altitude superior a 800 metros (MARTINS *et al.*, 2006). Poucos são os trabalhos encontrados na literatura acerca dos componentes químicos e toxicidade desta espécie (GINDRI, 2016).

### 3.1.2 Origem

Esta planta está presente em florestas perenes ou sazonais, vegetação ribeirinha, do nível do mar até 1.400 metros, do México até Panamá, Colômbia, Peru, Bolívia, Brasil e Paraguai (MARTINS *et al.*, 2009; MONRO; RODRIGUEZ, 2009).

É uma planta arbustiva dióica (Figura 1) que geralmente possui cerca de 1 metro e meio de altura (algumas podem possuir de 3 a 4 metros de altura), apresenta espinhos urticantes que se estendem dos caules até as nervuras dorsais das folhas onde são bastante menores. Os ramos apresentam 0,5 a 1 cm de diâmetro, com tricomas urticantes desde a base. Os ramos novos são minúsculos-pubescentes como os pecíolos foliares quando novos (CORRÊA, 1984; ARAUCO; GUÉZOU, 2006; ROMANUIC NETO; GAGLIOTI; GUIDO, 2009).

As folhas (Figura 2) variam de tamanho e costumam ser menores na extremidade dos ramos do que as inferiores já adultas (CORRÊA, 1984; ARAUCO; GUÉZOU, 2006; ROMANUIC NETO; GAGLIOTI; GUIDO, 2009).

**Figura 2 – Folhas da *Urera baccifera***



**Fonte: Gindri (2016)**

Os espinhos urticantes dos caules e da parte dorsal da folha são mostrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. As flores se encontram abaixo das folhas, apresentam de 6 a 13 cm. Já as sementes são ovais, estriadas, com cotilédones largos e embriões retos (CORRÊA, 1984; ARAUCO; GUÉZOU, 2006; ROMANUIC NETO; GAGLIOTI; GUIDO, 2009).

**Figura 3 – Espinhos urticantes dos caules de *Ureca baccifera***



**Fonte: Gindri (2016)**

**Figura 4 – Espinhos urticantes da parte dorsal das folhas de *Ureca baccifera***



**Fonte: Gindri (2016)**

### 3.1.3 Uso medicinal

Em muitas comunidades e grupos étnicos, o conhecimento sobre plantas medicinais demonstra muitas vezes o único recurso terapêutico. As plantas são usadas para tratamentos e cura de enfermidades pela espécie humana desde o início de sua existência (MACIEL *et al.*, 2002).



As atividades anti-inflamatórias (BADILLA *et al.*, 1999; 2006; BADILLA; MORA; POVEDA, 1999) e antivirais (MARTINS *et al.*, 2009) da planta *U. baccifera* já foram estudadas para suas folhas, apresentando bons resultados, entretanto não se sabe o potencial anti-inflamatório e antiviral das raízes do vegetal.

Segundo Lindenmaier e Putzke (2011), na Região Central do Rio Grande do Sul, a infusão das raízes e folhas deste arbusto foi descrito como utilizado por três comunidades Mbya/Guaranis para infecção urinária. Logo, as raízes desta planta são utilizadas medicinalmente pelos descendentes de poloneses em comunidades rurais no município de Erechim, RS (CHAVES; ZANIN, 2012). Toda a planta é descrita como hipotensora, podendo interferir no tratamento com anti-hipertensivos (TEIXEIRA, 2011).

O arbusto desta planta é popularmente utilizado para circunstâncias inflamatórias. As suas folhas ou raízes podem ser utilizadas para infusão ou por via tópica. Com relatos de estudos descrevem que os ameríndios costa-riquenhos enquanto atravessavam altas montanhas batiam em si mesmos com os caules espinhosos da planta para repelir calafrios. Seu efeito rubefaciente também é empregado em dores reumáticas e artrite (BADILLA *et al.*, 1999; VALADEAU *et al.*, 2009).

O povo Anesha, também chamado Amuesha, utiliza popularmente *U. baccifera* para diarreia e dor no estômago. Sendo que o preparo seria, após ferver algumas folhas da planta e o doente ingere estas mesmas folhas fervidas seriam retiradas e aplicadas como cataplasma sobre a barriga. Para as dores reumáticas, são utilizadas poucas folhas e preparadas como chá em pequenas quantidades, e assim bebidas regularmente. As folhas quentes também têm utilidade para serem aplicadas em cataplasma sobre a articulação dolorosa. Utilizada também para tosse, gripes e resfriados com febre, é necessário beber uma xícara pequena de chá das folhas três vezes por dia (VALADEAU *et al.*, 2009; VALADEAU *et al.*, 2010).

### **3.2 Extração**

A extração, no geral, é uma operação unitária que promove a separação de substâncias (sólidas ou líquidas), por processos químicos, físicos ou mecânicos.

O processo de extração é importante por possuir várias aplicações na engenharia de alimentos. É um processo utilizado para recuperar componentes

importantes do alimento ou isolar compostos desejados, como flavorizantes e antioxidantes, além de atuar na remoção de contaminantes ou compostos indesejados, como alcaloides e colesterol de alimentos. A realização do processo de extração é uma das principais operações de manufatura de muitas indústrias de alimentos, e exige que um engenheiro de alimentos tenha conhecimentos em termodinâmica, fenômenos de transporte, métodos matemáticos de modelagem, sistemas de extração, parâmetros tecnológicos do processo e métodos de otimização (TZIA; LIADAKIS, 2003).

São várias as pesquisas com extratos vegetais na área de alimentos, cosméticos ou fármacos. Com a variedade de fontes naturais para obtenção de extratos vegetais, a comparação entre as tecnologias de extração para obtenção destes produtos se torna de grande importância para o Brasil, considerando a grande biodiversidade do país. A opção por um processo de extração deve ser baseada em um conjunto de fatores, entre eles: rendimento, qualidade do produto, tempo de operação e custo (LEAL, 2008).

Os processos de extração considerados tradicionais para produtos provenientes de fontes naturais são: extração com solvente orgânico e destilação com vapor de água. A destilação é considerada um processo simples e com equipamentos pouco sofisticados, sendo um atrativo para as grandes e pequenas indústrias (PRADO; LEAL; MEIRELES, 2009).

### **3.3 Tecnologia supercrítica**

Um processo alternativo que permite a obtenção de produtos de alta qualidade e funcionalidade é a extração supercrítica (SFE), mantendo os compostos termossensíveis (com uso de temperatura amena de processo). Para a área de alimentos e farmacológica a SFE é interessante, pois não deixa traços de solventes, seja no produto ou no resíduo sólido. Além desta tecnologia de extração ser um processo limpo e que não agride o meio ambiente (BRUNNER, 1994).

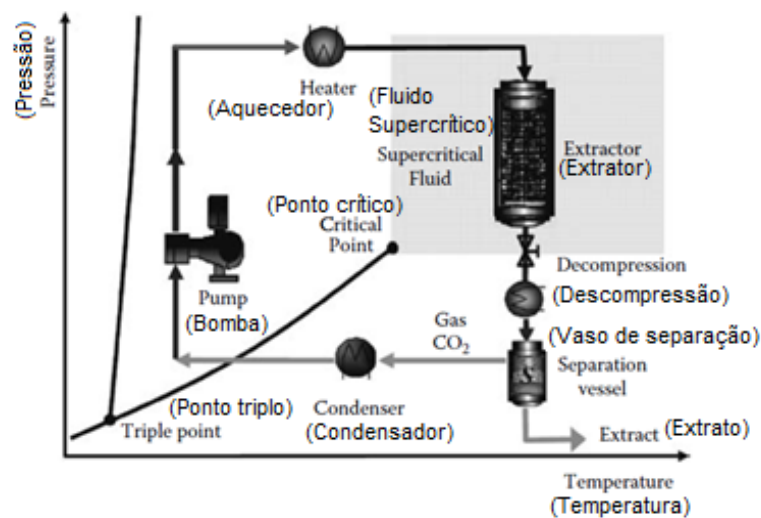
A tecnologia supercrítica explora altas densidades (semelhantes às de líquidos) mostradas pelos fluidos supercríticos, comparadas a valores intermediários de difusividade (entre gases e líquidos) e baixas viscosidades (características dos gases). Propriedades como estas apresentam altas taxas de extração devido ao grande poder de solvatação atribuído aos valores de densidades maiores, ao

mesmo tempo em que, valores baixos de viscosidade associados a altos valores de difusividade permitem alto poder de penetração na matriz sólida (RODRIGUES, 1996).

### 3.3.1 Fluido supercrítico

Para um fluido ser considerado supercrítico, deve ser submetido à uma pressão e temperatura que se apresentem acima do seu ponto crítico. O fluido mais utilizado é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que possui um ponto crítico de 7,38 MPa e 31,05 °C. A temperatura crítica desse fluido é considerada baixa, permitindo operações perto da temperatura ambiente. E a sua pressão crítica é considerada leve. Além disso, o  $\text{CO}_2$  apresenta outras vantagens como ser um solvente barato, atóxico, não inflamável, possui uma boa pureza e é um bom solvente para compostos hidrofóbicos ou ligeiramente hidrofílicos. A Figura 5 mostra um diagrama de um processo de SFE (MEIRELES, 2008).

**Figura 5 – Diagrama de um processo de extração de fluido supercrítico**

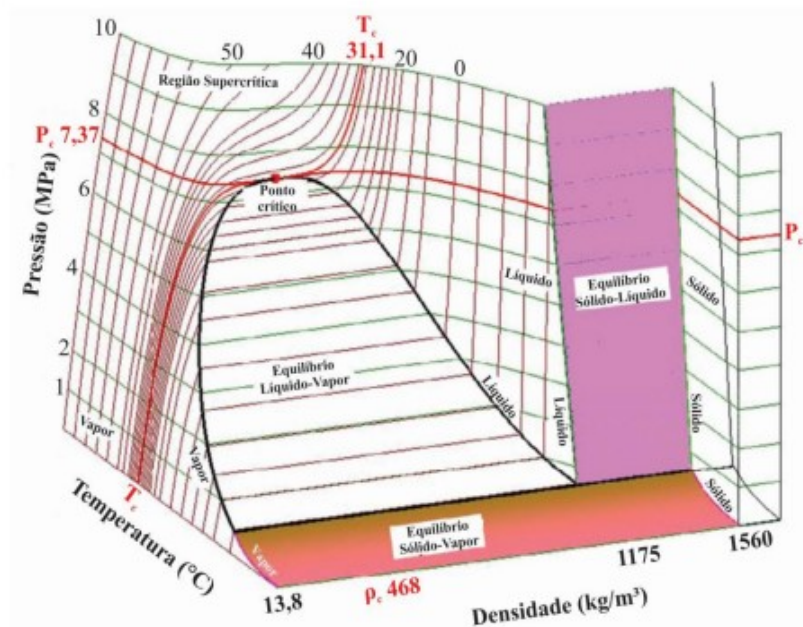


**Fonte: Adaptada de Meireles (2008)**

A extração de matrizes sólidas por SFE, feita com  $\text{CO}_2$ , tem amplas aplicações industriais, como a produção de café descafeinado, extrato de lúpulo, além de plantas para processamento de matrizes vegetais como especiarias e ervas (plantas aromáticas, condimentares e medicinais) para obtenção de extrato vegetal e óleo volátil (TZIA; LIADAKIS, 2003).

A Figura 6 mostra um diagrama tridimensional da pressão ( $P$ ) em função da densidade ( $\rho$ ) e da temperatura ( $T$ ) para o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). No diagrama  $P$ - $\rho$ - $T$  são apresentadas as regiões dos estados líquidos, vapor e sólido, bem como as regiões de coexistência entre duas fases (líquido-vapor; líquido-sólido e sólido-vapor). O estado supercrítico de uma substância, que nesse caso será o estado do solvente utilizado na técnica de extração supercrítica dando origem ao nome da técnica, é atingido quando a temperatura e a pressão do processo são superiores à sua temperatura e pressão críticas (CARVALHO, 2016).

**Figura 6 – Diagrama P- $\rho$ -T para o dióxido de carbono**



**Fonte: Adaptada de Smith *et al.* (2013)**

O estado supercrítico não apresenta separação de fases e a variação das propriedades com as condições de estado são mínimas, com exceção da região próxima ao ponto crítico (BRUNNER, 2005). Nessa região, pequenas variações na pressão e/ou na temperatura têm como reflexo, por exemplo, a significativa alteração na densidade do componente (SELVA; SUSANA; ESTEBAN, 2007).

Vários compostos já foram utilizados como solventes para a realização da SFE, como hexano, pentano, butano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre e hidrocarbonetos fluorados (SMITH, 1999). O  $\text{CO}_2$  estabeleceu-se como o fluido supercrítico padrão por ser mais utilizado na extração de compostos provenientes de

matrizes vegetais. Como solvente no processo ele apresenta temperatura crítica próxima à temperatura ambiente, o que o torna interessante em processos de extração de compostos vegetais, pois evita a degradação térmica. Além disso, o CO<sub>2</sub> não é corrosivo em presença de água, não é inflamável, não é tóxico e pode ser obtido a partir de recursos renováveis em grande escala, alta pureza e baixo custo (DEL VALLE; AGUILERA, 1999). Outra vantagem do CO<sub>2</sub> é o fato de não provocar danos aos solutos e nem às matrizes sólidas.

Segundo Brunner (2005), o CO<sub>2</sub> supercrítico, sendo o mais utilizado para extração de matrizes vegetais como visto, apresenta algumas características de solvatação:

- I) Dissolve compostos apolares ou levemente polares;
- II) O poder de solvatação para moléculas de baixa massa molecular é alto e diminui com o aumento da massa molecular;
- III) O CO<sub>2</sub> supercrítico tem alta afinidade com compostos orgânicos oxigenados de massa molecular média;
- IV) Para ácidos graxos livres e seus triacilgliceróis têm-se baixas solubilidades;
- V) Os pigmentos são ainda menos solúveis;
- VI) A água tem uma baixa solubilidade a temperaturas abaixo de 373,15 K (100 °C);
- VII) As proteínas, polissacarídeos, açúcares e sais minerais são insolúveis;
- VIII) O CO<sub>2</sub> supercrítico é capaz de separar compostos que são menos voláteis, que apresenta uma massa molecular maior ou que são mais polares (conforme aumenta a pressão).

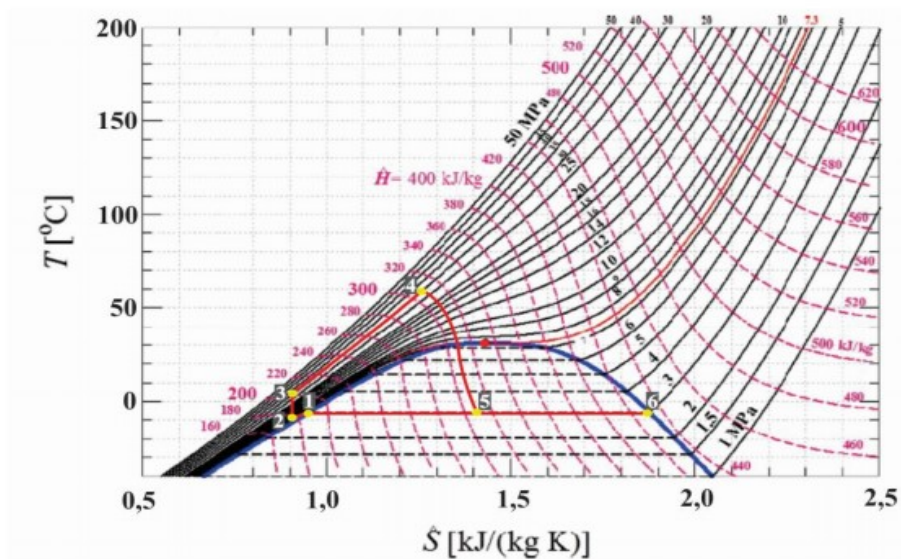
Quando compostos ainda mais polares são desejados, a polaridade do solvente pode ser alterada com a adição de um cossolvente ou modificadores (solventes orgânicos polares como etanol, metanol ou propanol).

O diagrama de fases temperatura ( $T$ ) versus a entropia ( $S$ ) para o CO<sub>2</sub>, apresentado pela Figura 7, mostra o caminho termodinâmico do solvente, a determinação dos estados do sistema (supercrítico, líquido, líquido-vapor e vapor) e auxilia para o cálculo de consumo de energia do processo (SMITH; INOMATA; PETERS, 2013).

O processo de extração que mostra o diagrama acontece em regime estacionário (não inclui a etapa transiente de pressurização dos extratores). Na

execução da extração, o CO<sub>2</sub> proveniente do tanque de solvente é alimentado a um trocador de calor, para que ocorra o resfriamento da corrente até uma temperatura adequada para a etapa de pressurização (do ponto 1 até o ponto 2 da Figura 7, com resfriamento sob pressão constante). O resfriamento tem como objetivo garantir o solvente líquido, para um bom funcionamento da bomba e evita o fenômeno de cavitação (que acontece quando são formadas bolhas de gás no interior da bomba). O CO<sub>2</sub> é pressurizado até a pressão desejada através de uma bomba de líquido de alta pressão (dos pontos 2 e 3 do diagrama que mostra a Figura 7). Com a pressão constante, utilizando um trocador de calor a temperatura do solvente é elevada até a temperatura desejada do processo (mostrado pelo ponto 3 até o ponto 4 na Figura 7) para então iniciar o processo de extração. Conforme mostra o diagrama, seu estado supercrítico (ponto 4 com  $T = 60\text{ °C}$  e  $P = 30\text{ MPa}$ , na Figura 7), o solvente entra em um lado da coluna de extração e extrai os compostos à medida que escoo pelo sistema. Na válvula de expansão ocorre a passagem da mistura e promove a rápida expansão do sistema em um processo isentálpico (do ponto 4 até o ponto 5 na Figura 7). Assim, com o aquecimento do vaso de extração, acontece a volatilização da fração de CO<sub>2</sub> e a recuperação de quase a totalidade de solvente (do ponto 5 até o ponto 6 na Figura 7) (CARVALHO, 2016).

**Figura 7 – Diagrama temperatura ( $T$ ) versus entropia ( $S$ ) para dióxido de carbono durante o processo SFE**



Fonte: Adaptada de Smith, Inomata e Peters (2013)

### 3.3.2 Parâmetros da extração supercrítica (SFE)

Os parâmetros da extração supercrítica influenciam na termodinâmica do equilíbrio entre o solvente e os solutos e na transferência de massa no leito (SOVOVÁ; ROUMIANA, 2011).

A temperatura em processos de SFE é um parâmetro essencial. Ela afeta as variáveis envolvidas no equilíbrio de fases entre solvente e soluto, como densidade do fluido supercrítico e pressão de vapor do soluto. Também influencia nas propriedades de transporte que atuam no leito de extração, como viscosidade do solvente e difusividade do soluto na fase supercrítica (BRUNNER, 1994).

A temperatura e a pressão são os primeiros requisitos para garantir uma solubilidade dos solutos no solvente supercrítico, para que ocorra uma extração eficiente. Através de experimentos de equilíbrio de fases pode ser obtida a solubilidade termodinâmica dos solutos em CO<sub>2</sub> supercrítico (AKGÜN; AKGÜN; DINÇER, 1999; CORAZZA *et al.*, 2003, SOUZA *et al.*, 2004), bem como através de equações de estado ou por meio de equações empíricas (MÉNDEZ-SANTIAGO; TEJA, 1999; DEL VALLE; URREGO, 2012). Isso se deve ao fato de que os solutos interagem fortemente entre si, com o solvente e com a estrutura celulósica do material sólido (RODRIGUES *et al.*, 2002; DEL VALLE; URREGO, 2012).

A partir de uma razão entre a massa de solvente e a massa de alimentação, representada por S/F (do Inglês *Solvent/Feed*), estabelecida baseada nas características da matéria-prima de interesse, para determinar as melhores combinações de temperatura e pressão para o processo SFE, costuma-se construir Isotermas de rendimento Global (do Inglês, *Global Yield Isotherms* - GYI's). A quantidade de material solúvel que pode ser extraído de uma determinada matriz sólida, com uma combinação de temperatura e pressão, é a definição de rendimento global (MEIRELES, 2003). No geral, o rendimento global deve depender apenas da temperatura e da pressão de extração, e é uma propriedade intensiva que pode ser um indicativo da solubilidade de solutos em fluidos supercríticos (MEIRELES, 2008).

### 3.3.3 Etapas da extração supercrítica (SFE)

Segundo Leal (2008) pode dividir a SFE em dez etapas:

Na primeira etapa dentro do extrator é formado o leito, onde contém partículas da matriz vegetal (matéria-prima). A matéria-prima deve ter umidade entre 10 e 18%. Se o teor de umidade for maior poderá atuar como cossolvente durante a extração (MEIRELES, 2003);

O solvente é armazenado em um tanque/cilindro na segunda etapa, que passa por um condensador que garante e mantém o solvente em estado líquido antes mesmo de ser alimentado na bomba de alta pressão que elevará até a pressão desejada para a operação do sistema.

A terceira etapa é usada para caso haja uma adição de cossolvente no sistema, que deverá ser adicionado em um segundo tanque/cilindro, mais uma bomba de alta pressão e um misturador.

Na quarta etapa a corrente de alimentação de solvente (CO<sub>2</sub>) alimenta o extrator. Assim na quinta etapa com o aquecimento do extrator (encamisado), o leito com a matéria-prima atinge a temperatura de operação.

Com as condições de operação atingidas (pressão e temperatura) começa a sexta etapa, onde a válvula de entrada do extrator é aberta, permitindo que ocorra o fluxo do solvente ao longo do leito.

É na sétima etapa que acontece a separação do solvente e dos compostos extraídos, no separador. O CO<sub>2</sub> se separa dos compostos extraídos e do cossolvente (caso seja utilizado) pela redução da pressão, com opção também de alteração da temperatura. Na saída do separador existem duas correntes de saída: a corrente de extrato (onde saem os compostos extraídos) e a corrente de solvente, e se for o caso de um cossolvente também sairá na corrente de extrato.

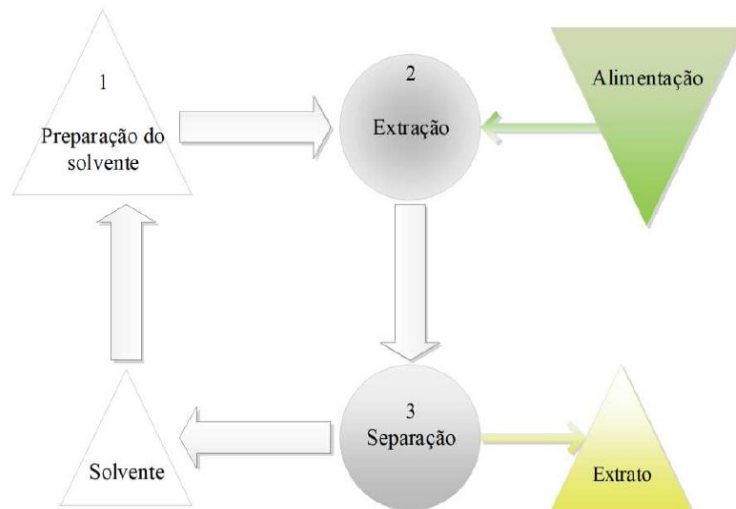
Na oitava etapa em escala laboratorial, a corrente de solvente raramente opera com reciclo, o que prejudica na eliminação do solvente após o processo de extração. A nona etapa em escala industrial, a corrente de saída do solvente CO<sub>2</sub> é mantida sob pressão (de 40 a 50 bar) e passa pelo condensador.

Se for o caso de uma operação com reciclo do CO<sub>2</sub> na décima etapa, tem-se o tanque com duas correntes de entrada: do CO<sub>2</sub> proveniente do reciclo e a da corrente de reposição do CO<sub>2</sub> proveniente do reservatório (para que se mantenha o nível mínimo do tanque).



Um diagrama das etapas resume o processo em SFE, observado na Figura 8. O extrator é alimentado em seu interior com a matéria-prima sólida e o solvente escolhido, em seguida o solvente é bombeado até que sejam atingidas condições de extração supercrítica. A mistura de extrato e solvente passa para outro vaso separador, onde o extrato é coletado na parte inferior e o solvente na parte superior podendo ser reutilizado (FLORES, 2018).

**Figura 8 – Etapas do processo SFE**



**Fonte: Flores (2018)**

### 3.3.4 Cinética de extração – curvas globais de extração (OEC)

Considerando a curva global de extração (do Inglês, *Overall Extraction Curve* - OEC) pode-se fazer uma análise de um processo, para a produção de óleos voláteis e extratos de plantas (folhas, sementes, rizomas, raízes). Primeiro é necessário estabelecer um procedimento simples para analisar os possíveis efeitos das variáveis do processo (pressão, temperatura e vazão do solvente sobre o rendimento e composição química). Em seguida, considerando o processo global as condições podem ser otimizadas (MEIRELES, 2008).

No processo SFE existem outras variáveis envolvidas que determinam a taxa de extração dos compostos e o tempo final de processo, sendo elas: a vazão de solvente, o volume e a geometria (altura/diâmetro) do extrator, o diâmetro médio das partículas e a porosidade do leito (CARVALHO, 2016).

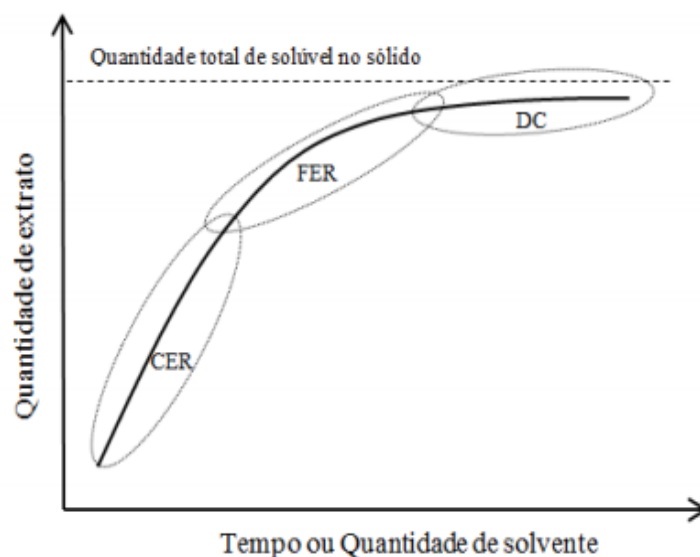
Uma OEC normalmente pode ser descrita por três etapas (BRUNNER, 1994; MEIRELES, 2008) que são descritas a seguir e estão esquematizadas na Figura 9:

I) Período de taxa de extração constante (do Inglês, *Constant Extraction Rate period* - CER): É quando a extração do soluto contido na superfície das partículas da matriz sólida ou em células foi rompida durante a etapa de pré-processamento (trituração). Neste período, que acontece a transferência de massa e é controlada pela convecção e pelo equilíbrio entre as fases solvente e sólida.

II) Período de taxa de extração decrescente (do Inglês, *Falling Extraction Rate period* - FER): No período FER, já não existe mais uma porção das partículas sólidas considerável recoberta de soluto. Logo, a taxa de transferência de massa diminui em função da queda na área de transferência de massa efetiva, assim como do aumento da influência do processo difusional (MEIRELES, 2008). Neste período, as interações do soluto de interesse com a matriz sólida e os demais compostos presentes influenciam e são importantes para a eficiência do processo.

III) Período de taxa controlada pela difusão (do Inglês, *Diffusion Controlled rate period* - DC): É no período DC que os solutos na superfície das partículas já foram totalmente removidos e o processo então é controlado apenas pela difusão no interior das partículas.

**Figura 9 – OEC de SFE com os três períodos característicos: taxa de extração constante (CER), taxa de extração decrescente (FER) e taxa controlada pela difusão (DC)**



Fonte: Carvalho (2016)

Com o comportamento da OEC, os efeitos dos parâmetros de processo podem ser avaliados através de parâmetros cinéticos obtidos por diferentes metodologias. Através do método *spline* é uma das formas mais simples para a avaliação (RODRIGUES *et al.*, 2002). Este método consiste no ajuste de duas ou três retas aos dados experimentais fazendo uso de conceitos estatísticos de regressão (FREUD; LITTLE, 1995<sup>1</sup> *apud* CARVALHO, 2016). A escolha entre duas ou três retas é definida pelo comportamento da OEC.

Segundo Carvalho (2016), a curva de extração apresenta um comportamento que depende dos parâmetros de processo e dos fenômenos que ocorrem durante a extração. Quando a resistência à transferência de massa é localizada (principalmente na fase fluida), as três etapas da extração não ficam visivelmente definidos. Neste caso, um ajuste com duas retas pode ser mais indicado (PRADO *et al.*, 2010). Já quando existem resistências em ambas as fases, o curso da extração segue uma função exponencial (BRUNNER, 2005) e assim o caso com um *spline* com três linhas retas deve descrever melhor os dados experimentais.

### 3.4 Metodologias convencionais

#### 3.4.1 Destilação por arraste a vapor

O processo de obtenção de óleos voláteis mais utilizados no Brasil e no mundo é a destilação por arraste a vapor (do Inglês, *Steam Distillation* - SD). Esse tipo de destilação utiliza temperatura igual à temperatura de ebulição da água ou superior quando o vapor é superaquecido (LEAL, 2008).

Não só no processo de destilação por arraste a vapor que o tempo de ciclo é importante, como para qualquer outro processo de extração. A vazão do solvente tem grande influência para o tempo de ciclo, sendo neste caso vazão de vapor. Com o final da destilação, o rendimento em óleo observado é mínimo comparado ao gasto energético e o tempo do processo como todo. O período curto de extração comparado ao período de extração exaustiva, tem resultado representativo da composição química do óleo, mas não igual do óleo volátil obtido pela exaustiva. O conceito de capacidade e produtividade de um equipamento tem relação com a

---

<sup>1</sup> FREUD, R. J.; LITTLE, R. C. 1995. SAS System for Regression. **SAS Series in Statistical Applications**. 2nd ed. Cary, NC: SAS Institute.

densidade da planta utilizada no leite e o por rendimento do óleo (MATEUS *et al.*, 2006).

A SD é um processo seguro e simples, com pequenas capacidades pode ser aplicado sem grandes conhecimentos técnicos, mas este tipo de processo precisa de um estudo cuidadoso para capacidades elevadas (afetando a eficiência) (WHISH, 1995<sup>2</sup>; BOUTEKEDJIRET *et al.*, 1997<sup>3</sup> e BOUTEKEDJIRET *et al.*, 2003<sup>4</sup> *apud* MATEUS *et al.*, 2006).

#### 3.4.1.1 Atividade Antioxidante e compostos fenólicos

Os antioxidantes são capazes de estabilizar ou desativar os radicais livres antes mesmo que ataquem os alvos biológicos nas células. A produção de radicais livres é controlada nos seres vivos por diversos compostos antioxidantes, e quando ocorre a limitação na disponibilidade de antioxidantes, podem ocorrer lesões oxidativas de caráter cumulativo (SOUSA, 2007).

Compostos fenólicos que podem ser encontrados nas plantas estão relacionados com atividade antioxidante. Estes compostos podem estar presentes em plantas comestíveis e não comestíveis, que desperta o interesse da indústria de alimentos pelo fato do poder de retardarem a degradação oxidativa de lipídeos melhorando a qualidade nutricional dos alimentos (KÄHKÖNEN *et al.*, 1999<sup>5</sup>; PEREIRA *et al.*, 2009<sup>6</sup> *apud* ARAUJO, 2012).

A atividade antioxidante de compostos fenólicos provém geralmente das suas propriedades redutoras e estrutura química, características que desempenham um papel importante para a neutralização de radicais livres e quelação de metais de

---

<sup>2</sup> WHISH, J.P.M., 1996. A flexible distillation system for the isolation of essential oils. **J.Essent. Oil Res.** 8(Jul-Aug) : 405-410.

<sup>3</sup> BOUTEKEDJIRET, C. *et al.* 1997. Effect of mode of extraction on yield and composition of the essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. **Revista Italiana EPPOS** 22: 33-35.

<sup>4</sup> BOUTEKEDJIRET, C. *et al.* 2003. Extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation. **Flavour and Fragrance Journal** 18(6) : 481-484.

<sup>5</sup> KÄHKÖNEN, M. P., *et al.* (1999). Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, 47(10), 3954-3962.

<sup>6</sup> PEREIRA, D.M., Valentão, P., Pereira, J.A., Andrade, P.B. (2009). Phenolics: From Chemistry to Biology. **Molecules**, 14, 2202-2211.

transição, tanto na etapa de iniciação como propagação do processo oxidativo (SOUSA, 2007).

### 3.4.2 Soxhlet

Na extração de lipídeos geralmente se usa o extrator Soxhlet que tem este nome, pois foi proposto pelo químico alemão Franz Ritter Von Soxhlet em 1879, onde a amostra sólida é mantida sob aquecimento em refluxo. Usando a ebulição em alta temperatura (temperatura de ebulição do solvente) e condensando, faz com que o solvente entre praticamente puro em contato com a amostra inúmeras vezes. O material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição durante todo o procedimento e com isso, podem ocorrer alterações e transformações químicas nos componentes extraídos (CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998; MELECCHI, 2005).

O processo faz uso de quantidade de solvente altamente purificada, com isso gera um alto custo de obtenção, o que resulta em uma grande quantidade de resíduo prejudicial ao meio ambiente e em extratos não totalmente livres do solvente. Isso tudo em uma escala industrial, o uso desses solventes pode ser um fator limitante para aplicação deste método, além do uso de altas temperaturas (BISCAIA, 2007; CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998; CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

Mesmo assim, a extração pelo Soxhlet é muito utilizada em laboratório, principalmente para comparação com outros métodos de extração, devido as vantagens como: boa reprodutibilidade; dispensa o processo de filtração, que simplifica o tempo de manuseio do extrato pós extração e os riscos de perda ou contaminação; renovação do solvente durante o processo, sempre mantendo ele puro e com isso, aumenta a eficiência da extração (BISCAIA, 2007; CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998; CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

### 3.4.3 Maceração

A maceração é um método simples que é utilizado quando não se quer um alto rendimento de extração, nem alta pureza e é realizado em pequena escala. É considerado um método barato, pois não se utiliza energia, é realizado à temperatura ambiente e com isso só é possível extrair os compostos solúveis no

solvente determinado. O solvente fica em contato com a matéria-prima por dias, até que chega um momento que o solvente vai estar saturado.

O processo de extração por maceração consiste na moagem do material a fim de aumentar a superfície de transferência de massa, seguida da adição do solvente apropriado e agitação ocasional da mistura, após determinado tempo o material sólido e a mistura solvente mais extrato são separados por filtração (AGUIAR, 2015).

### **3.5 Aspectos gerais**

No passado o maior obstáculo ao uso da extração supercrítica na indústria era o paradigma sobre o alto custo fixo de investimento necessário para a instalação de uma planta de extração (PERRUT, 2000). Com o passar do tempo, muitos trabalhos acadêmicos, como Carvalho (2016) e Leal (2008); discutem sobre o alto custo de investimento inicialmente, e se o retorno financeiro compensa. Em países da Ásia Oriental, Europa e América do Norte, a extração com fluido supercrítico em escala industrial, com extratores maiores que 50 L podendo chegar a até 1.000 L ou mais, vêm sendo desenvolvida. Tal expansão e fixação devem-se principalmente ao fato de que nestes países existem empresas exclusivamente destinadas a dar suporte para a demanda por equipamentos de extração com fluido supercrítico em escala industrial (APPLIED SEPARATIONS, 2021; EXTRATEX, 2021; TST, 2021). Enquanto na América Latina a tecnologia concentra-se em grupos de pesquisas que se dedicam a investigar diferentes matérias-primas e condições de extração utilizando extratores de até doze litros (MEIRELES, 2003; MORAES; ZABOT; MEIRELES, 2014), e uma empresa incubada na USP que trabalha com dois extratores de dez litros, a Bioativos Naturais.

A engenharia de processamento de alimentos tem como objetivo encontrar um processo de extração que apresente um bom desempenho quanto ao rendimento, qualidade, tempo de operação (produtividade) ou custo, e conseqüentemente ajustar os parâmetros do processo para sua otimização. Para que assim, o melhor resultado com relação ao rendimento e/ou qualidade do produto final devem ser alcançados. Este é o objetivo da otimização de um processo ou um sistema (TZIA; LIADAKIS, 2003).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho aplicaram-se diferentes tecnologias para comparar resultados de rendimento de extração. As tecnologias aplicadas foram extração supercrítica, destilação por arraste a vapor, Soxhlet e maceração.

### 4.1 Caracterização da matéria-prima

A matéria-prima utilizada para o estudo das extrações foi coletada em áreas adjacentes do campus da UTFPR de Francisco Beltrão, (26°08'27"S e 53°09'21"W, localizado em uma altitude média de 570 metros, com um clima mesotérmico, subtropical úmido), composta das folhas da planta chamada *Urera baccifera* que popularmente é conhecida como "Urtigão".

Para o pré-tratamento da matéria-prima não foi realizada a lavagem das folhas buscando eliminar uma operação unitária, bem como não aumentar a umidade inicial. Após uma triagem para retirada de folhas degradadas pelo sol ou por insetos e aracnídeos, foi feita a secagem das folhas em estufa com circulação de ar, por 48 horas à temperatura de 50 °C, para minimizar a degradação dos compostos termossensíveis e diminuir o teor de água mais voláteis por evaporação.

### 4.2 Procedimentos

Todo o material e vidrarias foram separados. As vidrarias foram devidamente lavadas e colocadas em estufa a 105 °C / 1 h, depois deixadas no dessecador por 30 min, e por fim pesadas vazias e anotadas para os futuros cálculos.

Com a matéria-prima seca em estufa (50 °C / 48 h), foi separada e distribuída para cada tipo de análise. Para a análise de extração supercrítica, que foi realizada na UNICAMP em Campinas-SP, a matéria-prima foi embalada em saco plástico e vedada com a proteção de luz e de qualquer tipo de umidade para ser transportada até o laboratório. Esta análise foi realizada em um período de 10 dias, no Laboratório de Tecnologia Supercrítica: Extração, Fracionamento e Identificação de Extratos Vegetais- LASEFI (*Laboratory of Supercritical Technology: Extraction Fractionation and Identification of Extracts*).

As demais análises, que foram realizadas na UTFPR campus de Francisco Beltrão-PR, tiveram a matéria-prima (após a estufa) separada e guardada em béquer fechado e envolvido por papel alumínio para a proteção de luz e umidade. Esse período de análises foi realizado em aproximadamente 10 dias, nos Laboratórios de Química e Bioquímica.

#### 4.2.1 Umidade e voláteis

A análise de umidade e voláteis foi realizada em triplicata após a folha seca em estufa seguida pela metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz em Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos (IAL, 2008).

Com aproximadamente 5 g de matéria-prima pesada, foram colocadas em placas de petri e submetidas em estufa a 105 °C / 1 h, depois colocadas no dessecador por 30 minutos, e feita a primeira pesagem e anotado. Depois foram submetidas à estufa novamente a 105 °C por mais 1 h, colocadas no dessecador por 30 min e feita a segunda pesagem para manter um peso constante.

A umidade se dá pela razão da diferença de perda da massa durante o processo (massa final subtraída da massa inicial) pela massa inicial, como mostra a Equação (1).

$$Umidade = \frac{100 * N}{P} \quad (1)$$

Onde:

$N$  = massa de umidade em [g] (massa inicial – massa final);

$P$  = massa inicial em [g].

#### 4.2.2 Diâmetro médio de partículas

Para a realização do diâmetro médio de partículas, já com a matéria-prima separada, foram realizadas em dois Lotes. O primeiro Lote foi realizado no LASEFI, e moído em moinho de faca (Marconi, modelo: MA 340, São Paulo, Brasil) e o segundo Lote foi realizado nos Laboratórios de Química e Bioquímica em Francisco Beltrão-PR, e moído em liquidificador convencional.



A diferença de Lotes se deu por conta dos equipamentos disponibilizados em cada laboratório utilizado, na UTFPR-FB não existe nenhum tipo de moinho de facas disponível, e em tempos pandêmicos acabou ficando inviável e indisponível o deslocamento até a UNICAMP para a padronização da matéria-prima.

As amostras de matéria-prima foram pesadas aproximadamente 100 g e submetidas ao agitador vibratório (Bertel, modelo MAGNÉTICO, São Paulo, Brasil) com as peneiras, sendo o Lote 1 as de 9,12, 16, 24, 48, 80 malhas e o Lote 2 as de 9, 16, 32, 48, 60 malhas, por 15 minutos.

O processo do Lote 1 foi realizado em triplicata e o Lote 2 em uma única vez, no final do processo foi feita a pesagem e a matéria-prima desta análise foi armazenada em sob refrigeração para outros procedimentos. Essa análise foi realizada pelo método padrão ASAE, e em seguida Standard (1998) para o cálculo do diâmetro médio das partículas.

Como os dados de abertura das peneiras, fornecidos pelo fabricante, calculou-se o diâmetro médio das partículas pela Equação (2).

$$d_{mq} = 10^{\left[ \frac{\omega_i \log \bar{d}_i}{\omega_i} \right]} \quad (2)$$

Onde:

$$\bar{d}_i = (d_i * d_{i+1})^{1/2};$$

$d_i$  = Abertura da peneira [mm];

$\omega_i$  = Massa retida na peneira [g];

### 4.3 Tecnologia supercrítica

O processo de extração supercrítica foi realizado em uma unidade de extração de fluido supercrítico em escala laboratorial no *SFE-Spe-ed equipment* (Applied Separations, model 7071, Allentown, USA). Com o banho de resfriamento na temperatura adequada, cerca de -7 °C, o sistema foi pressurizado nas condições desejadas e mantido estático por 5 min. A taxa do fluxo de CO<sub>2</sub> foi fixada em relação ao solvente (S), para que a relação com a alimentação (F) ficasse constante. A

vazão do solvente foi de 5 g/min e a densidade 0,0016856 g/mL. A Figura 10 mostra toda a unidade de extração utilizada.

**Figura 10 – Aparato experimental de extração supercrítica**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

O aparato real apresentado na Figura 10 contém (da esquerda para a direita na imagem):

- Cilindro com CO<sub>2</sub>; o solvente utilizado;
- Banho de resfriamento, para manter o solvente no estado líquido antes mesmo de ser alimentado na bomba, por isso foi importante verificar a temperatura correta antes de começar o processo;
- Bomba de alta pressão, que levou o solvente até a pressão desejada no sistema. Essa bomba é projetada para líquidos, tendo troca térmica (refrigeração). Com isso (sendo alimentada com líquido) garante uma operação eficiente e diminui a potência necessária para a compressão, o que resulta na diminuição de gastos energéticos e evita a cavitação;
- Extrator (encamisado) onde dentro foi acoplada a coluna de extração, e nele continha um painel onde foi possível controlar a temperatura que estava dentro do extrator (ambiente) e a temperatura da parede da coluna de extração;

- Válvula de entrada do extrator, que é extremamente sensível, pois ela que permitiu o fluxo do solvente para o leito durante todo o processo. E essa válvula troca calor por indução com uma manta térmica (caixa que fica logo abaixo dela), que também tem um controle de temperatura (monitorada pelo painel do extrator), onde foi utilizado 100 °C. Essa temperatura é utilizada por causa do fenômeno de Joule-Thomson, para evitar o congelamento das tubulações;
- Frasco onde se obteve os compostos extraídos no processo, e que também contém CO<sub>2</sub>, que logo era separado dos compostos extraídos pela redução da pressão (ou pela alteração da temperatura).

Nesse processo utilizou-se um vaso de extração de capacidade de 5 mL. Inicialmente foi pesada a coluna de extração vazia, e depois foi pesada com a matéria-prima moída (a mesma utilizada para o diâmetro médio de partículas do Lote 1). A diferença de peso entre elas foi de 2,78 g, então para cada repetição de análise, foi pesado aproximadamente 3 g da matéria-prima moída, o que implicava em uma densidade aparente média de 0,60 g/mL.

As variações dos parâmetros foram realizadas em duplicatas e o tempo de extração para cada análise foi de 30 minutos, sendo que entre uma extração e outra foi preciso cerca de 1 h para o preparo do processo (limpeza e pressurização do equipamento). Para as variações de temperatura foram estudadas 30, 40, 50 e 60 °C; e para as variações de pressão foram aplicadas 10, 20, 30 e 40 MPa.

No final de cada extração, os frascos com o extrato foram colocados no dessecador por 30 minutos, pesados em seguida e anotado para a realização dos cálculos.

#### 4.3.1 Cinética de extração

Para descrever melhor o comportamento cinético de uma extração supercrítica foi determinada uma curva global de extração (OEC). Primeiro foi necessário verificar o melhor rendimento, conforme os parâmetros operacionais analisados. Este processo foi realizado após as extrações supercríticas, para saber de fato se, realmente 30 min de extrações seria um tempo viável para os rendimentos de extração.

Com a cinética de extração, ou OEC, é possível visualizar com melhor facilidade a influência da vazão do solvente, do volume e a geometria do extrator, do diâmetro médio das partículas e a porosidade do leito no processo SFE. Para se obter uma OEC é preciso considerar a quantidade extraída (massa de extrato ou rendimento) em função do tempo ou da massa de solvente, mantendo a vazão de solvente constante (CARVALHO, 2016). O objetivo da cinética é, principalmente, avaliar qual o maior rendimento de extração em determinado tempo.

Antes de começar a cinética foi necessário anotar a quantidade de CO<sub>2</sub> que aparece no totalímetro. Com o sistema pressurizado começou o processo e após 1 minuto, foi fechada a válvula de saída do extrato para ver quanto foi extraído nesse tempo. Então foi trocado o frasco e anotado novamente a quantidade de CO<sub>2</sub> que apareceu no totalímetro, assim repetindo esse processo até chegar em 180 minutos. Cada frasco foi pesado para o cálculo de rendimento.

#### **4.4 Metodologias convencionais**

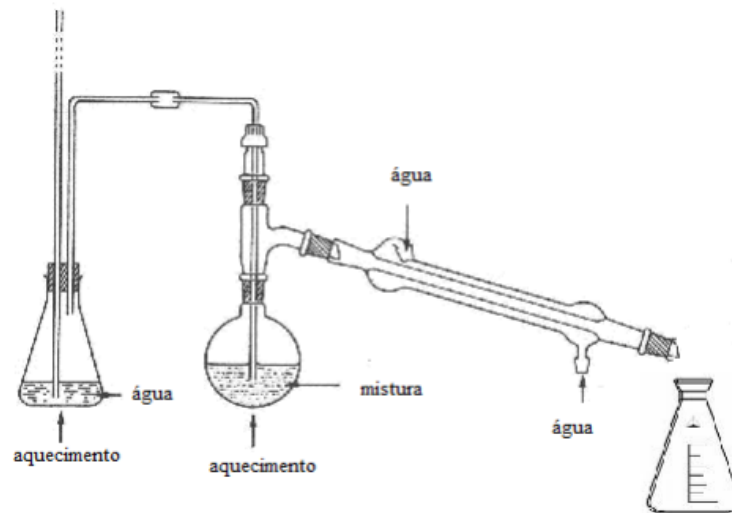
Para todas as análises das metodologias convencionais, foi utilizada a matéria-prima do Lote 2 (trituras em liquidificador convencional), e essas metodologias foram a destilação por arraste a vapor, Soxhlet e maceração.

##### **4.4.1 Destilação por arraste a vapor**

A extração por arraste de vapor d'água (Figura 11) consiste em uma operação unitária que é baseada na diferença de volatilidade dos compostos presentes na matéria-prima. A metodologia seguida foi da EMBRAPA (KOKETSU; GONÇALVES, 1991).

Considerada um processo tradicional na obtenção de óleos essenciais (a partir das folhas e caules de plantas aromáticas) e consiste na vaporização a temperaturas inferiores das de ebulição de cada um dos componentes voláteis por efeito de uma corrente direta de vapor de água (STEFFENS, 2010).

**Figura 11 – Aparato experimental de extração por arraste de vapor d'água**



**Fonte: Adaptado de Baptistella *et al.* (2009)**

A análise foi realizada em triplicata. Foram pesadas aproximadamente 15 g da matéria-prima em um béquer e transferido para balão de fundo redondo. No balão com a matéria-prima, foi colocado em contato com 300 mL de água destilada e o sistema formado foi homogeneizado, em seguida acoplado à manta térmica. No Erlenmeyer para vapor, foram colocados 250 mL de água destilada.

Com as conexões acopladas foi iniciada a análise. O tempo de cada repetição variou para também analisar a implicação desta variável na extração quanto aos compostos fenólicos. O vapor era percorrido através do leito dos sólidos (interior do balão), arrastando o óleo essencial. A mistura vapor-óleo seguiu para o condensador, onde aconteceu a separação por mudança de fase, ou seja, diferença de polaridade (STEFFANI, 2003). Os extratos líquidos obtidos no final das análises foram separados em frascos, vedados bem, envolvidos com papel alumínio e guardados em geladeira para a realização das análises de atividade antioxidante e compostos fenólicos totais.

#### 4.4.1.1 Atividade antioxidante e compostos fenólicos totais

Primeiro foi realizada a análise de compostos fenólicos totais, e depois a análise de atividade antioxidante. Foram realizadas a curva padrão, o preparo de soluções e a leitura no espectrofotômetro de cada análise. Para estas análises foram analisadas três diluições diferentes, e para cada diluição, em triplicata.

A metodologia utilizada para a análise de compostos fenólicos totais dos extratos, resultantes da destilação por arraste a vapor, foi a descrita por Woisky e Salatino (1998). Consiste em um método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, usando ácido gálico como padrão.

As amostras dos extratos foram diluídas em água Mili Q, para ajustar a faixa de leitura no espectrofotômetro (720 nm). Depois foram feitas as diluições onde, foram adicionados 0,2 mL da diluição inicial com 8,3 mL de água Mili Q e 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu puro em cada um dos tubos de ensaios, agitados no vórtex e aguardado 3 minutos. Então foi adicionado 1,0 mL de solução de carbonato de sódio saturado a 20% e novamente agitado. As amostras foram deixadas em repouso por 1 h em temperatura ambiente e a absorbância foi medida no comprimento de onda de 720 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis.

Para comparar e analisar os resultados, foi utilizada a curva padrão de ácido gálico (AG), com os valores de concentração equivalente a 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 µg/mL gerando uma equação da reta. Os resultados foram expressos em miligramas equivalente de ácido gálico por 100 g de amostra (mg AG/100g).

Para a análise de atividade antioxidante dos extratos resultantes da destilação por arraste a vapor, foi utilizado o método do sequestro do radical livre DPPH (1,1-difenil-2-picrilidrazil), descrito por Brand-Williams (1995) que consiste na alteração da coloração violeta-escura característica do composto.

A diluição do extrato foi feita a partir de uma alíquota de 0,1 mL homogeneizada em 3,9 mL da solução de DPPH. A leitura de absorbância foi medida a 515 nm logo após a mistura, e também após o repouso de 30 minutos com proteção da luz.

Foi utilizada a curva padrão de ácido gálico (AG), para comparar e analisar os resultados, com os valores de concentração equivalente a 0, 10, 20, 30, 40 e 50 µg/mL gerando uma equação da reta. Os resultados foram expressos em miligramas equivalente de ácido gálico por 100 g de amostra (mg AG/100g).

O cálculo de porcentagem de inibição (%I) com relação ao controle, se da pela Equação (3) a seguir.

$$\%I = \frac{Ac - Aa}{Ac} * 100 \quad (3)$$

Onde:

Ac = representa a absorbância do controle DPPH.

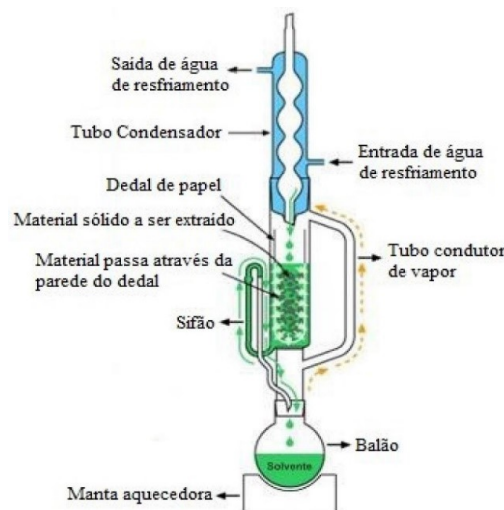
Aa = representa a absorbância da amostra.

#### 4.4.2 Soxhlet

Para comparação de diferentes tecnologias de extração da folha da *Urera baccifera* utilizou-se também o método convencional por Soxhlet, o qual recebeu este nome devido ao aparelho utilizado ter sido inventado em 1879 por Franz Von Soxhlet.

No processo de extração por Soxhlet é possível extrair substâncias desejadas de uma amostra sólida através de um solvente volátil, onde o solvente leva estas substâncias para o frasco de destilação (Figura 12). Com o reciclo constante de solvente, renova-se seu poder de solvência e não é necessário um grande volume desse solvente para se obter um resultado eficiente de extração (SELLA, 2007).

**Figura 12 – Aparato experimental de extração por Soxhlet**



Fonte: Costa et al. (2017)

O método de Soxhlet apresenta vantagens como o solvente entrar em ebulição por meio de um aquecimento apropriado e ter a condição de fazer com que o composto sofra a extração de forma rica (sem ter perda dos materiais a serem analisados) (CUPERTINO *et al.*, 2018).

A análise de Soxhlet foi realizada em triplicata com dois solventes diferentes, etanol e hexano que, também foram comparados entre si. Primeiramente, foram pesadas cerca de 5 g de matéria-prima e colocadas no cartucho para a realização da análise. Depois foi acoplada no condensador e ligada a manta de aquecimento com o balão de solvente até começar o processo.

Nesse processo o objetivo é promover a evaporação do solvente, que é aquecido pela manta e ao ser condensado fica armazenado dentro do Soxhlet em contato com o cartucho que contém a amostra. A amostra vai se dissolvendo, e quando o sifão enche completamente, o solvente junto com os compostos dissolvidos desce para o balão novamente. Foi utilizado cerca de 250 ml de solvente, com reciclo durante 8 horas.

Depois de 8 horas do processo de extração por Soxhlet, foi desligado a manta de aquecimento e esperado esfriar. Após o resfriamento com cuidado, o balão volumétrico foi encaminhado para a rotaevaporação, em contato com banho Maria a 50 °C, para separar o solvente do extrato. Em seguida os balões foram colocados em estufa a 105 °C / 1 h, depois 30 minutos no dessecador, pesados e anotados para os cálculos.

#### 4.4.3 Maceração

A maceração foi realizada conforme a metodologia de Sachindra, Bhaskar e Mahendrakar (2006). A análise foi realizada em triplicata, foram pesadas cerca de 5 g de matéria-prima e colocadas junto com 100 mL de álcool etílico absoluto com pureza de 99,3% (marca Química Moderna) em balões de fundo chato. Os balões foram envolvidos com papel alumínio para que ficassem protegidos da luz, e foram colocados no agitador magnético (sem aquecimento) por cinco dias consecutivos.

Depois de cinco dias com agitação, o extrato foi separado por filtração sob vácuo em funil de Buchner com papel de filtro quantitativo, seguido pela rotaevaporação do solvente.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os resultados da aplicação de diferentes tecnologias de extração neste estudo, foi possível compará-los a fim de avaliar o rendimento de extração da folha da planta *Urera baccifera*.

### 5.1 Caracterização da matéria-prima

A planta foi localizada e coletada na região da UTFPR de Francisco Beltrão. A Figura 13 mostra a folha da planta *Urera baccifera* utilizada e colhida para todas as análises deste estudo. Em seguida, como mostra a Figura 14, as folhas foram separadas das raízes e caules, cortadas e colocadas na estufa.

Figura 13 – Matéria-prima colhida para o estudo



Fonte: Aatoria Própria (2021)

Figura 14 – Folhas da planta: separadas e cortadas antes de serem colocadas na estufa

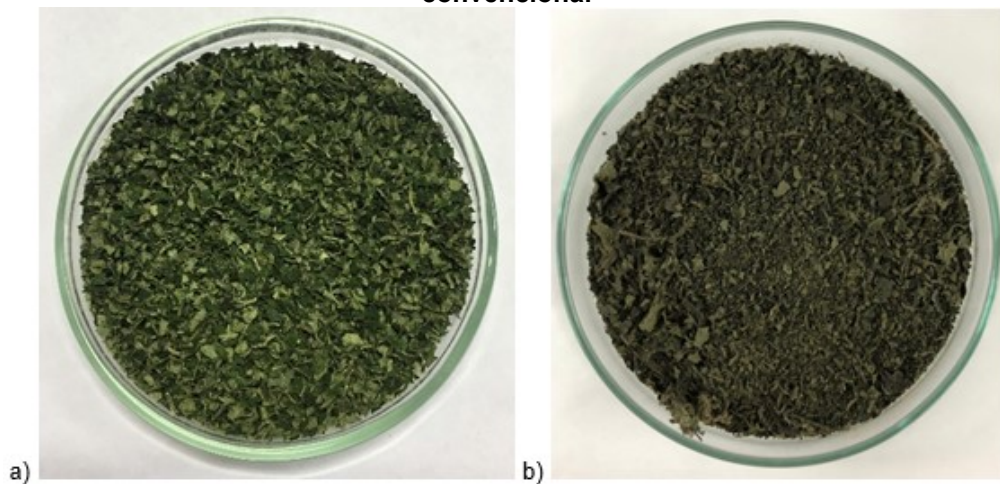


Fonte: Aatoria Própria (2021)

## 5.2 Procedimentos

A Figura 15a mostra o aspecto da matéria-prima utilizada para as análises em Campinas-SP, que foi moída no moinho de facas (Marconi, modelo: MA 340, São Paulo, Brasil). Já a na Figura 15b podemos ver o aspecto da matéria-prima utilizada para as análises realizadas em Francisco Beltrão, que foi triturada em liquidificador convencional.

**Figura 15 – Matéria-prima a) moída no moinho de facas e b) triturada em liquidificador convencional**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

O aspecto da matéria-prima pode ser comparado entre si, com os resultados de diâmetro médio de partículas a seguir. Podemos ver uma diferença de cor e tamanhos, dependendo do processo utilizado, seja ele pelo moinho de facas (Lote 1) ou liquidificador convencional (Lote 2).

### 5.2.1 Umidade e voláteis da folha

Realizou-se a determinação da umidade e voláteis (Lote 1 e Lote 2) após o pré-tratamento da matéria-prima. A Tabela 1 mostra os resultados do teor de umidade da folha seca em estufa por 48 h, a média de umidade foi de  $13,2\% \pm 0,0089$ .

Tabela 1 – Umidade após a folha seca em estufa por 48 h

Placas	Massa inicial (g)	Massa final (g)	UMIDADE (%)
1	5,12	4,42	0,1367
2	5,09	4,39	0,1375
3	5,01	4,40	0,1217
<b>MÉDIA</b>			<b>0,13190</b>
<b>Desvio Padrão</b>			<b>0,00888</b>

Fonte: Aatoria Própria (2021)

O valor de umidade é considerável baixo de acordo com Meireles (2003), o que é favorável para os processos de extrações, reduzindo as chances de a água competir com os solventes utilizados, assim tendo a mínima interferência na composição e rendimento do extrato.

A água presente na matéria-prima pode trazer algum benefício dependendo do solvente utilizado. Por exemplo, o etanol é capaz de extrair água já o hexano não é. Como discute Sawada (2012), o etanol absoluto quando é utilizado para extração de óleo, acaba extraíndo maior quantidade de água contida em sua estrutura sólida quando comparado a outro solvente, até o etanoico com alto teor de água, por exemplo. Alguns compostos minoritários, como antioxidantes, são solúveis em água, e de tal forma, podem ser co-extraídos.

### 5.2.2 Diâmetro médio de partículas

Com a moagem e trituração das folhas, aumentou-se a área de contato entre o soluto e os solventes utilizados para cada análise. Então foi realizado do diâmetro médio de partículas, já com a matéria-prima separada em dois Lotes. A Figura 16 mostra as peneiras acopladas do Lote 1, antes do processo começar.

Como previamente notado de forma visual na Figura 15, e confirmado pela determinação do diâmetro médio das partículas a seguir, o Lote 1 (Figura 15a) apresentou predominância de maiores partículas em comparação ao Lote 2 (Figura 15b). Como o Lote 1 foi aplicado ao processo de extração supercrítica, de fato era desejado que as partículas não fossem tão pequenas, pois em tal processo, a pressão alta poderia compactar mais as partículas menores, criando caminhos preferenciais do deslocamento do solvente pelo leito, e diminuindo o contato solvente/matéria-prima. Ainda, a densidade aparente do leito (de 0,60 g/mL) confirma que a matéria-prima era leve, como a maioria das matérias-primas

provenientes de folhas de plantas, e assim, não implicava um compactamento indesejado para a fluidização do solvente.

**Figura 16 – Peneiras acopladas para diâmetro médio das partículas**



Fonte: Autoria Própria (2021)

A Tabela 2 apresenta os resultados do Lote 1, que teve um diâmetro médio de 0,6487 mm. Podemos observar que cerca de 34% da matéria-prima ficou retida na peneira de 48 *Mesh*, que significa que teve uma concentração maior de partículas com um diâmetro superior a 0,297 mm. A maior parte da massa total ficou entre as peneiras de 16, 24 e 48 *Mesh*, e a menor parte ficou nas peneiras de 9 e 12 *Mesh*.

**Tabela 2 – Diâmetro médio de partículas Lote 1**

Peneira [ <i>Mesh</i> ]	Abertura da peneira [mm]	Massa retida [g]	Massa retida [%]	Diâmetro médio das partículas [mm]
9	2,000	00,4000	00,9804	
12	1,410	00,4533	01,1283	
16	1,000	12,3233	30,4899	
24	0,710	09,3367	23,1224	<b>0,6487</b>
48	0,297	13,8733	34,2979	
80	0,180	02,6033	06,4597	

Fonte: Autoria Propria (2021)

Já a Tabela 3 apresenta os resultados do Lote 2, onde o diâmetro médio das partículas foi de 0,5264 mm. A maior parte da massa, cerca de 36%, esteve contida

na peneira de 32 *Mesh*, o que significa que a maior concentração de partículas apresentou um diâmetro superior a 0,495 mm. Para este Lote a maior parte da massa ficou entre as peneiras de 32 e 48 *Mesh*, e a menor parte ficou na peneira de 9 *Mesh*.

**Tabela 3 – Diâmetro médio de partículas Lote 2**

Peneira [ <i>Mesh</i> ]	Abertura da peneira [mm]	Massa retida [g]	Massa retida [%]	Diâmetro médio das partículas [mm]
9	2,000	05,0186	05,0076	
16	1,000	15,0111	15,7678	
32	0,495	35,0900	36,8589	<b>0,5264</b>
48	0,297	20,1001	21,1133	
60	0,248	09,9899	10,4935	

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Segundo BRUNNER (1994<sup>7</sup>, *apud* MICHIELIN, 2002), a resistência que existe à transferência de massa do interior das partículas sólidas muitas vezes é dominante no processo. Então para reduzir essa resistência, e por consequência, aumentar o rendimento dos processos de extração, aplica-se a redução do tamanho das partículas de modo a aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula. As partículas maiores fornecem espaços para que o solvente “escolha o caminho” para percorrer durante a extração.

### 5.3 Tecnologia supercrítica

Para a extração supercrítica foi utilizada uma coluna de extração (5 mL), como mostra a Figura 17, e a quantidade de matéria-prima foi de aproximadamente 3 g. Nessa etapa foi necessário colocar algodão nas duas extremidades da coluna, para que o processo ocorra da melhor maneira, e também seguindo a metodologia. O algodão (material inerte) não interfere no resultado do extrato final e serve como um filtro, ou seja, para não “arrastar finos” da folha da planta para o extrato final.

<sup>7</sup> BRUNNER, G. 1994.. **Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.** New York, NY, Springer.

Os parâmetros utilizados tem total influência para o resultado e rendimento do extrato. A temperatura interfere no poder de solvatação do solvente, dependendo da densidade do solvente e a pressão de vapor do soluto. Com um aumento da temperatura temos uma redução da densidade do solvente, mas também um aumento na pressão de vapor do soluto.

**Figura 17 – Coluna de extração de 5 mL e quantidade de matéria-prima suportada**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

O cálculo de rendimento de extração foi realizado a partir da razão da massa extraída pela massa da matéria-prima utilizada, como apresenta na Tabela 4. Foram realizadas 11 combinações, variando a  $T$  e  $P$ , sendo que para cada variação foi feito pelo menos em duplicata e realizado a média entre elas.

Inicialmente as combinações dos parâmetros eram de 30, 40 e 60 °C para a temperatura, e 10 e 20 MPa para a pressão; mas como os resultados de rendimento estavam sendo bem baixos, a temperatura de 50 °C também foi considerada, bem como as pressões de 30 e 40 MPa.

Observou-se que a pressão de 30 MPa ainda não permitia valores maiores para rendimento de extração, então aumentou-se também a temperatura para 50 °C, e posteriormente também a pressão até 40 MPa. Para os parâmetros que apresentaram valores na mesma faixa de rendimento, foram realizadas em duplicata, e para os que apresentaram uma notável diferença, foi realizada uma

repetição (triplicata), e por fim realizada a média dos dois maiores valores de rendimento obtidos.

**Tabela 4 – Avaliação das variáveis do processo de extração supercrítica em relação ao rendimento de extração**

T (°C)	P (MPa)	Rendimento (%)		
		Média	Desvio	CV
30	10	0,9730	0,0474	4,8679
30	20	0,9516	0,0620	6,5126
40	10	0,3403	0,0498	14,6258
40	20	1,0469	0,0712	6,8045
40	30	1,2315	0,0763	6,1967
40	40	1,3036	0,0201	1,5389
50	40	1,5496	0,1413	9,1167
60	10	0,0555	0,0331	59,5101
60	20	1,0013	0,0044	0,4436
60	30	1,2518	0,0120	0,9626
60	40	1,7049	0,0054	0,3174

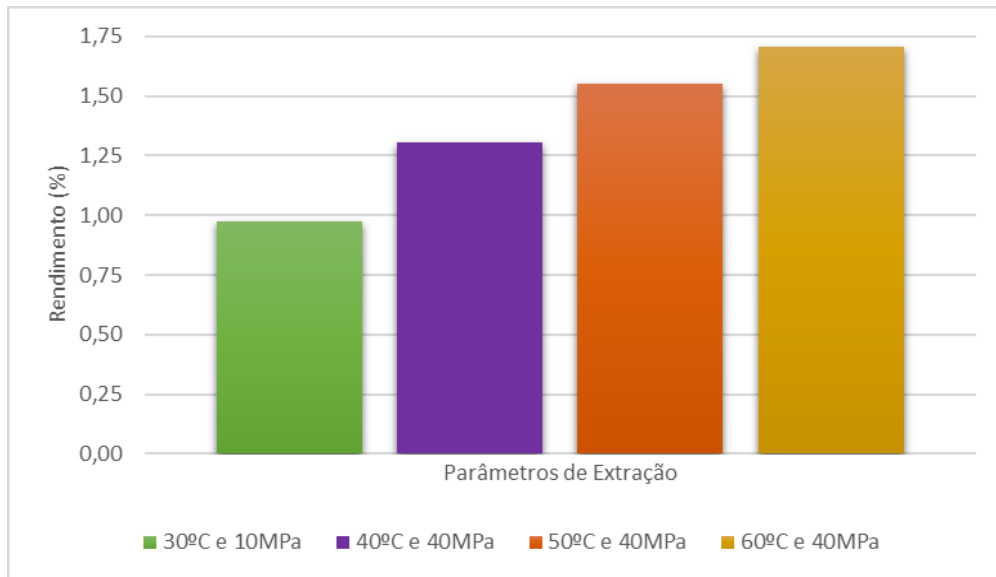
**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Determinou-se que 60 °C foi a melhor temperatura para o processo de extração, e 40 MPa a melhor pressão; obtendo um rendimento de 1,70% ± 0,01. O menor rendimento de extração foi quando se utilizou 60 °C e 10 MPa, que foi de 0,06% ± 0,03.

Comparando com os resultados do estudo de Barros, Assis e Mendes (2014), os parâmetros para o melhor resultados foram diferentes (33 °C e 27,1 MPa), e os rendimentos foram bem inferiores. Eles fizeram extração de manjeriço, utilizando também o CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico, com um tempo de extração de 4 h, com os parâmetros de temperatura de 30 a 50 °C e pressão na faixa de 10 a 30 MPa, e o melhor rendimento que eles obtiveram no estudo foi de 0,43%.

A tecnologia supercrítica nos permite que compostos naturais sejam extraídos em temperaturas amenas, o que preserva a bioatividade desses compostos e o extrato final seja isento de solvente (CARVALHO, 2016).

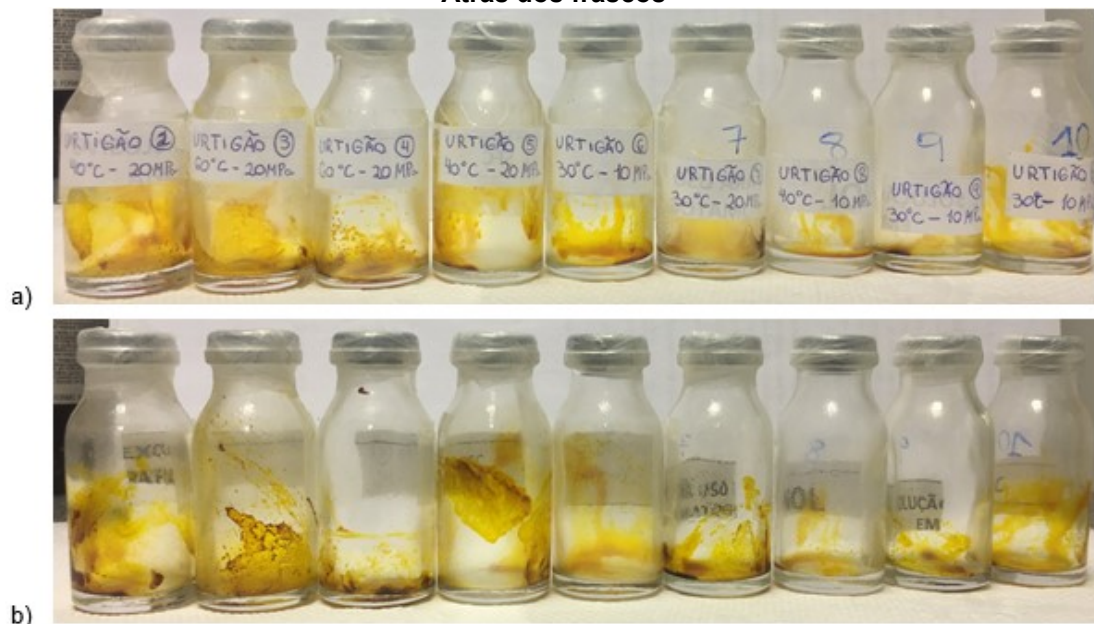
O Gráfico 1 relaciona os melhores parâmetros de pressão para cada temperatura utilizada, com os rendimentos de extração; e podemos ver que conforme aumentamos a temperatura, temos um aumento gradativo no rendimento.

**Gráfico 1 – Melhores resultados de rendimentos da extração supercrítica**

Fonte: Autoria Própria (2021)

A Figura 18 mostra os frascos com os extratos obtidos de algumas das variações realizadas. A Figura 18a mostra a frente dos frascos e cada identificação com suas variações; e a Figura 18b seguindo a mesma ordem, mostra atrás dos frascos (permitindo visualizar melhor a extração).

**Figura 18 – Extratos por extração supercrítica. a) Frente dos frascos com identificação; b) Atrás dos frascos**



Fonte: Autoria Própria (2021)



### 5.3.1 Cinética de extração

A Tabela 5 apresenta os dados necessários para poder construir a curva da cinética de extração (OEC), sendo possível ver que conforme passa o tempo, a quantidade de extrato aumenta, ou seja, quanto maior o tempo, maior o rendimento de extração. Então seria preciso realizar uma cinética superior a 180 min, até que esgote o extrato contido na matéria-prima, para ver até que ponto isso aconteceria e iria se estabilizar.

Levando em consideração que este resultado da cinética é perfil de laboratório, sendo inviável economicamente para uma indústria realizar uma extração maior que 3 h, devido aos custos operacionais e energéticos. Com o resultado obtido podemos perceber que a curva ainda não se estabilizou, mas a tendência é estabilizar quanto ao rendimento.

**Tabela 5 – Dados para a elaboração da OEC**

Tempo (min)	Massa MP (g)	Extrato (g)	Extrato acumulado (g)	Rendimento (%)	CO <sub>2</sub> (g)	S/F	Q CO <sub>2</sub> (g/min)
1	10,417	0,0156	0,0156	0,0015	005,06	00,485	5,06
3		0,0443	0,0599	0,0058	015,17	01,456	5,06
6		0,0368	0,0967	0,0093	030,34	02,913	5,06
10		0,0206	0,1173	0,0113	048,88	04,693	4,89
14		0,0140	0,1313	0,0126	067,42	06,472	4,82
18		0,0106	0,1419	0,0136	087,65	08,414	4,87
24		0,0116	0,1535	0,0147	116,31	11,165	4,85
30		0,0104	0,1639	0,0157	141,59	13,592	4,72
40		0,0151	0,1790	0,0172	190,47	18,285	4,76
50		0,0120	0,1910	0,0183	239,36	22,977	4,79
60		0,0122	0,2032	0,0195	283,18	27,184	4,72
80		0,0195	0,2227	0,0214	379,26	36,408	4,74
100		0,0159	0,2386	0,0229	477,02	45,793	4,77
130		0,0197	0,2583	0,0248	621,99	59,709	4,78
160		0,0151	0,2734	0,0262	770,32	73,948	4,81
180		0,0156	0,2890	0,0277	916,97	88,026	5,09

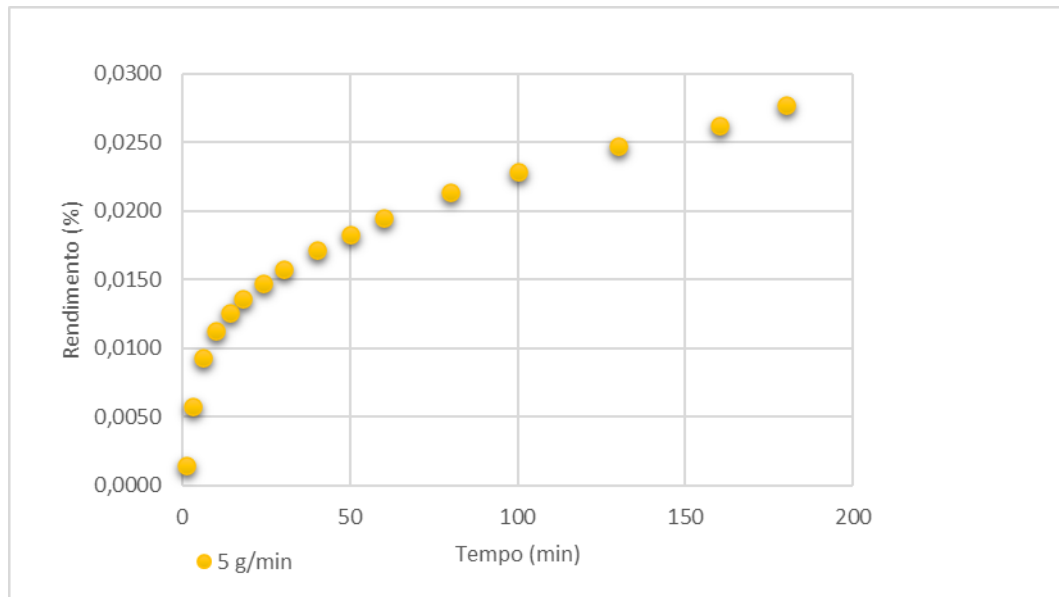
**Fonte: Autoria Própria (2021)**

A OEC foi determinada seguindo os parâmetros com o melhor rendimento de extração, que foi 60 °C e 40 MPa representada no Gráfico 2. Foi realizada em apenas uma única vez, para poder analisar se realmente 30 min de extração seria válido. Para minimizar possíveis erros, esta análise foi realizada com uma maior quantidade de matéria-prima, cerca de 10 g.

Nas análises de Mesomo (2013), foi realizada a extração de gengibre utilizando o CO<sub>2</sub> como solvente; e pela OEC construída foi possível ver que a

condição mais eficiente de extração foi 60 °C e 25 MPa, sendo que o extrato de gengibre foi obtido com uma alta taxa inicial e o rendimento e extração foram maiores.

**Gráfico 2 – Cinética de extração (OEC)**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Através dos dados da Tabela 5, bem como do Gráfico 2, pode-se perceber que, de fato, 30 min de extração foi um tempo ótimo em relação ao rendimento. Com 30 min foi possível obter cerca de 56,68% de rendimento comparado com os 180 min. Assim podemos afirmar que, economicamente para uma indústria seria melhor realizar várias extrações de 30 min sendo que a matéria-prima é considerada barata, do que realizar extrações com período de tempo maiores nos quais implicaria em uma alta demanda energética.

## 5.4 Metodologias convencionais

### 5.4.1 Destilação por arraste a vapor

Durante a análise de arraste de vapor d'água foram necessárias algumas adaptações para que o processo fosse efetivado de maneira correta, como por exemplo, a elevação do Erlenmeyer de vapor. A matéria-prima utilizada para esta análise foi a do Lote 2 (triturada por liquidificador convencional).

A Figura 19 mostra a estrutura montada e adaptada para esta análise, conforme as necessidades que o processo apresentou. A Tabela 6 mostra os tempos de extração de cada repetição, que em média foi de 1 hora, e a quantidade de extrato obtido. Os extratos líquidos (extrato + água) obtidos foram utilizados para a realização das análises de atividade antioxidante e compostos fenólicos, sem a separação do extrato da água. Para realizar a comparação com os demais métodos quanto ao rendimento, seria necessário a separação do solvente, via liofilização, por exemplo. Porém, por limitações laboratoriais, não foi possível.

**Figura 19 – Estrutura para a análise de arraste de vapor d’água**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

**Tabela 6 – Extração por arraste de vapor d’água**

<b>Ensaio</b>	<b>M1 (g)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Extrato + água (mL)</b>
<b>A</b>	15,0066	52	9
<b>B</b>	15,0893	60	12
<b>C</b>	15,0042	64	14

**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Embora maior quantidade de extrato fosse obtida com o aumento do tempo, não se pode afirmar que não ocorreu uma completa extração (exauriu-se o meio) em determinado tempo intermediário, e o solvente apenas estava sendo evaporado, e condensado, diluindo o extrato obtido, visto que o extrato era incolor e translúcido,

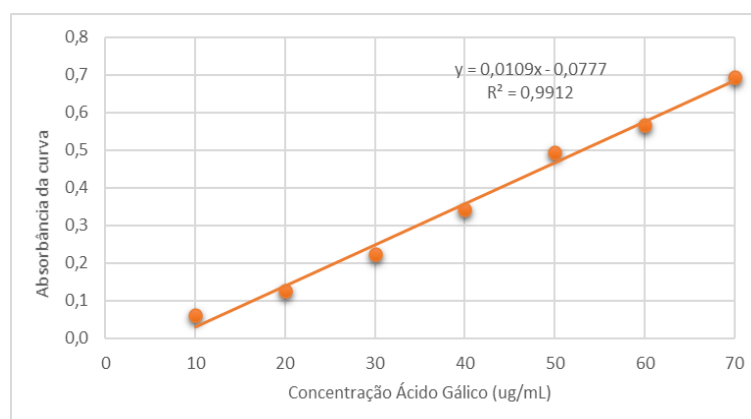
como é possível verificar na Figura 19. Sendo assim, optou-se por realizar a análise de determinação de compostos minoritários de interesse, como é o caso da classe de compostos antioxidantes.

#### 5.4.1.1 Atividade antioxidante e compostos fenólicos

O Gráfico 3 mostra a curva padrão do ácido gálico para a análise de fenólicos, com os valores de concentração equivalentes a 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70  $\mu\text{g/mL}$  ( $y = 0,0109x - 0,076$ ), e com os respectivos pontos de absorbância a 720 nm.

A Tabela 7 mostra que a análise indicou a presença compostos fenólicos no extrato. Os resultados de concentração apresentaram valores médios da triplicata dos ensaios A, B e C de  $0,8803 \pm 0,0572$ ;  $0,8026 \pm 0,0155$ ;  $0,8102 \pm 0,0236$   $\mu\text{g}$  de ácido gálico / mg de extrato, respectivamente.

**Gráfico 3 – Curva padrão do ácido gálico para análise de fenólicos**



Fonte: Autoria Própria (2021)

**Tabela 7 – Concentraçãoa de fenólicos totais**

Ensaio	Concentração	Ensaio	Concentração	Ensaio	Concentração	Média	Desvio Padrão
A1	0,8345	A2	0,9720	A3	0,8345	<b>0,8803</b>	<b>0,0572</b>
B1	0,7843	B2	0,7934	B3	0,8299	<b>0,8026</b>	<b>0,0155</b>
C1	0,7796	C2	0,8530	C3	0,7979	<b>0,8102</b>	<b>0,0236</b>

<sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$  de ácido gálico/mg de extrato)

Fonte: Autoria Própria (2021)

Já a Figura 20 mostra o resultado visual final da análise de fenólicos, e pode-se observar que não ocorreu nenhuma alteração de cor para violáceo esperado.

Assim pode-se inferir que para a precisão desta análise, não foi possível afirmar que se detectou de fato compostos antioxidantes presentes no extrato ou, apenas contém pequenos traços.

Segundo estudos, as folhas da *Urera baccifera* apresentam compostos fenólicos, flavonóides e atividade antioxidante quantificados, obtendo valores mais altos para o uso de acetato de etila como solvente em todos os testes realizados. Os valores encontrados foram 77,75 mg/g, 27,14 mg/g e  $IC_{50}$   $120,16 \pm 0,32 \mu\text{g/mL}$ , respectivamente (MANNION; MENEZES, 2010; GINDRI, 2012)

**Figura 20 – Tubos de ensaio da análise de fenólicos**



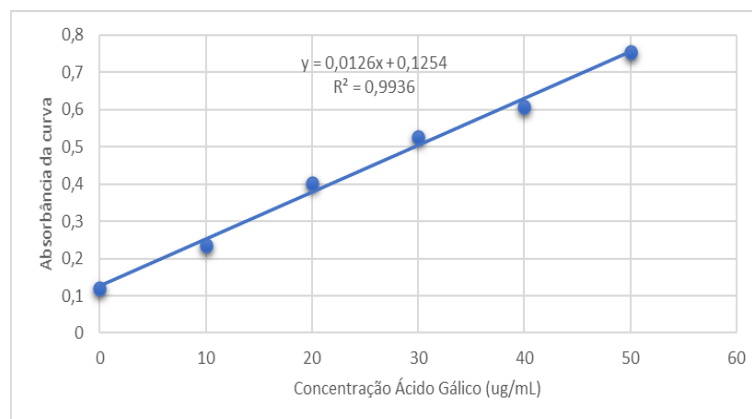
**Fonte: Autoria Própria (2021)**

O Gráfico 4 mostra a curva padrão do ácido gálico para a análise de antioxidante, com os valores de concentração equivalentes a 0, 10, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{g/mL}$  ( $y = 0,0126x + 0,1254$ ), e com os respectivos pontos de absorbância a 515 nm.

Como resultado da análise de atividade antioxidante com DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila), o maior valor de inibição corresponde à amostra necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH ( $EC_{50}$ ), que foi 5,02% para o ensaio B com diluição de 50%. Porém, como mostram os dados das médias de leituras de absorbância das diluições apresentados na Tabela 8, houve desprezível variação de absorbância para todas as diluições. Resultado que, possivelmente foram extraídos compostos voláteis, e comparado com a amostra de controle e com

a análise de fenólicos, consegue-se reafirmar que apenas contém traços de antioxidantes presentes no extrato.

**Gráfico 4 – Curva padrão do ácido gálico para análise de antioxidante.**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

**Tabela 8 – Médias das leituras de absorbância das triplicatas para cada diluição da análise de DPPH**

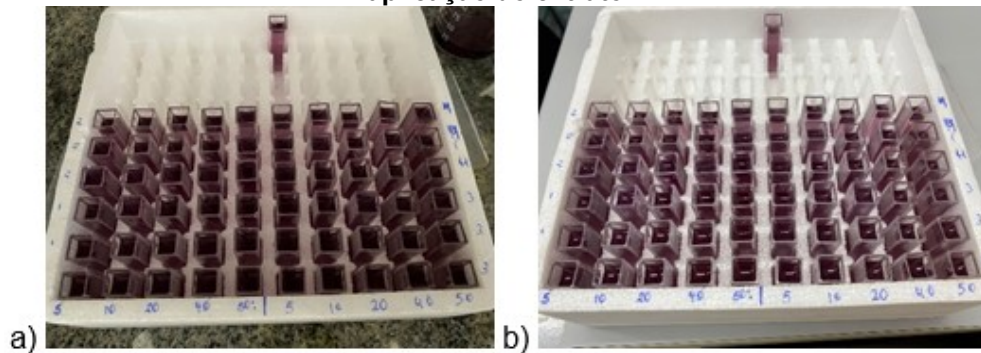
Absorbâncias médias das diluições a 515 nm					
Ensaio	5%	10%	20%	40%	50%
A	0,375	0,380	0,375	0,384	0,388
B	0,382	0,379	0,375	0,404	0,372
C	0,390	0,369	0,377	0,366	0,371

**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Para que o extrato apresente compostos antioxidantes, a cor das amostras deveria diminuir a sua intensidade conforme o tempo. A Figura 21a mostram as amostras logo após a aplicação do extrato e a Figura 21b as amostras após 30 minutos da aplicação do extrato; e pode-se observar que não ocorreu a alteração de cor aparentemente visível.

Como analisa Mannion e Menezes (2010); Gindri *et al.* (2011), o extrato etanólico das partes aéreas de *Urera baccifera* e partições da mesma em hexano, diclorometano, acetato de etila e n-butanol, se obteve um melhor valor de capacidade antioxidante frente ao DPPH, um EC<sub>50</sub> (concentração de planta capaz de inibir a atividade oxidante de 50 % de DPPH) que foi de 120,16 mg/g na fração em acetato de etila, classificando esta atividade como alta.

**Figura 21 – Análise de DPPH. a) Logo após a aplicação do extrato. b) Após 30 minutos da aplicação do extrato**



Fonte: Autoria Própria (2021)

#### 5.4.2 Soxhlet

A análise de Soxhlet foi realizada com a matéria-prima do Lote 2 (triturada em liquidificador convencional), em um reciclo de 8 h com dois solventes diferentes, etanol e hexano, assim foi possível também compará-los em si. Após a rotaevaporação do solvente, foi possível determinar um percentual de rendimento e a viabilização da extração. A Tabela 9 mostra que o etanol apresentou um teor médio de rendimento de  $9\% \pm 0,2415$ ; e o hexano  $2\% \pm 0,0798$ .

**Tabela 9 – Rendimento de extração via Soxhlet utilizando etanol ou hexano como solvente**

	Diferença Etanol (g)	Rendimento Etanol (%)	Diferença Hexano (g)	Rendimento Hexano (%)
1	0,4383	8,7642	0,1059	2,1169
2	0,4643	9,2238	0,1151	2,2732
3	0,4569	9,1227	0,1086	2,1667
<b>MÉDIA</b>		<b>9,0369</b>		<b>2,1856</b>
<b>Desvio Padrão</b>		<b>0,2415</b>		<b>0,0798</b>

Fonte: Autoria Própria (2021)

Nota-se a diferença de rendimento de extração entre os solventes analisados, que se dá, possivelmente, pelo fato da polaridade de cada solvente. O etanol tem mais afinidade com a clorofila, por exemplo, e o hexano com os compostos graxos. Como a matéria-prima era uma folha, os compostos graxos geralmente estão presentes nas sementes e raízes. Então para observar tal fato, esse método também foi realizado com o Hexano; solvente padrão da técnica. Mas como é possível notar nos resultados, a folha não apresenta elevadas quantidades de compostos graxos, resultando em um rendimento baixo. O que foi extraído de fato

não foi uma grande quantidade em massa, mas certamente foram compostos interessantes, com alta afinidade com o solvente.

O hexano acabou se tornando o solvente mais utilizado para extração de óleos particularmente devido a sua alta estabilidade, baixa corrosão, baixo conteúdo de óleo residual e um menor odor no sólido desengordurado – fácil dessolventização (WILLIAMS, 2005<sup>8</sup>; JOHNSON; LUCAS, 1983<sup>9</sup>; CHRISTENSEN, 1983<sup>10</sup> *apud* DO PRADO, 2014).

É possível que a folha da planta possua compostos que, com outros solventes sejam capazes de “extrair melhor”, dependendo da sua afinidade. E por sua vez, pode-se perceber visualmente que a planta possui uma boa quantidade de clorofila. A Figura 22a mostra a análise realizada com o etanol como solvente, e a Figura 22b mostra a análise realizada com o hexano.

**Figura 22 – Processo de Soxhlet a) com etanol e b) com hexano**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

<sup>8</sup> WILLIAMS, M. A. (2005). **Recovery of Oils and Fats from Oilseeds and Fatty Materials**. In: F. Shahidi (editor), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, (p. 95-103). New Jersey: John Wiley and Sons

<sup>9</sup> JOHNSON, L. A. & LUCAS, E. W. (1983). **Comparison of alternative solvents for oils extractions**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60(2), 229-242.

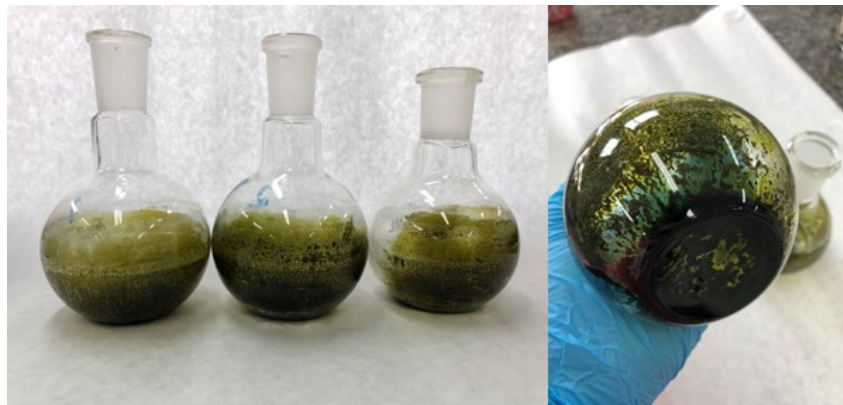
<sup>10</sup> CHRISTENSEN, P. L. (1983). **Solvent Extraction: Recent Developments**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 60, 213-215.



Os extratos obtidos, após a rotaevaporação do solvente etanol apresentam uma coloração verde, como mostra a Figura 23. A Figura 24 mostra os extratos obtidos, após a rotaevaporação do solvente hexano, que apresentam uma coloração amarela.

Oliveira *et al.* (2016) comparam resultados de extração por Soxhlet utilizando etanol, tendo em vista que o tempo e a temperatura do processo afetam e influenciam diretamente no rendimento total do extrato; mas é preciso considerar que existem substâncias sensíveis às temperaturas baixas e outras podem sofrer modificações com temperaturas altas.

**Figura 23 – Extrato por Soxhlet com etanol**



Fonte: Autoria Própria (2021)

**Figura 24 – Extrato por Soxhlet com hexano**



Fonte: Autoria Própria (2021)

### 5.4.3 Maceração

A análise de maceração foi realizada em 5 dias consecutivos com agitação magnética, em um espaço destinado às mesmas condições de triplicata e monitorado todos os dias, como mostra a Figura 25. A Tabela 10 mostra os resultados da extração após a filtração à vácuo e rotaevaporação, com rendimento médio de  $7,67\% \pm 0,0119$ .

**Figura 25 – Estrutura para o processo de maceração**



Fonte: Autoria Própria (2021)

**Tabela 10 – Rendimento de maceração com etanol como solvente**

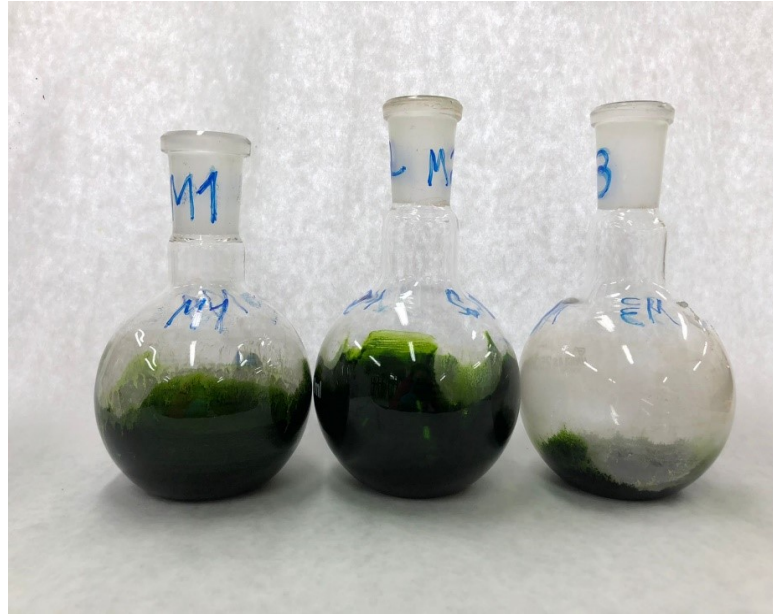
Balão	Amostra (g)	Balão vazio (g)	Balão + extrato (g)	Diferença	Rendimento (%)
1	5,0298	121,3063	121,7613	0,4550	9,0461
2	5,0510	118,7782	119,1315	0,3533	6,9940
3	5,0417	115,4612	115,8134	0,3522	6,9857
<b>MÉDIA</b>					<b>7,6753%</b>
<b>Desvio Padrão</b>					<b>0,0119</b>

Fonte: Autoria Própria (2021)

Nos estudos de Mazzutti (2012), foi realizada a maceração do cogumelo do sol, e se obteve um rendimento de extração de  $2,4\% \pm 0,5$ . O solvente utilizado também foi o etanol (neste caso 200 ml), mas foi utilizado 50 g de matéria-prima e por um período de 7 dias em temperatura ambiente com agitação manual.

A Figura 26 mostra a aparência das extrações após a rotaevaporação, que apresenta uma coloração verde bem forte.

**Figura 26 – Extratos de maceração**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

### 5.5 Avaliação do rendimento global

A Tabela 11 apresenta os rendimentos de extratos obtidos por tecnologia supercrítica (alta pressão) e por métodos convencionais (baixa pressão) sendo eles; Soxhlet com diferentes solventes, e maceração.

**Tabela 11 – Rendimento de extrações**

<b>EXTRAÇÃO</b>	<b>MP (g)</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Solvente</b>
<b>Supercrítica</b>	3	1,7049	0,5	CO <sub>2</sub>
<b>Soxhlet</b>	5	9,0369	8	Etanol
<b>Soxhlet</b>	5	2,1856	8	Hexano
<b>Maceração</b>	5	7,6753	120	Etanol

**Fonte: Autoria Própria (2021)**

As extrações com o mesmo solvente apresentaram pouca diferença entre si, apenas alterando o método, sendo assim somente foi possível realizar a comparação quanto ao rendimento de extração. Já as extrações no geral apresentaram uma boa diferença, sendo a análise por Soxhlet utilizando o etanol

como solvente, com o maior rendimento. Ainda assim, sabemos que o etanol tem grande capacidade de extrair a clorofila da planta, entre outros componentes hidrossolúveis, o que contribui para o resultado do extrato final.

Comparando o método de Soxhlet com a Maceração, os dois utilizando etanol como solvente, podemos ver o efeito da temperatura. No método de Soxhlet é utilizado altas temperaturas, com o solvente em ebulição (que aumenta seu poder de solvência), então o solvente vai exaurindo a amostra. Já na maceração acontece o contrário, chega um momento em que o solvente já está saturado, ou seja, o solvente não tem mais a capacidade de extração.

A solubilidade de diferentes compostos naturais acaba variando de acordo com o solvente utilizado, ou seja, semelhante dissolve semelhante. Solutos polares são solúveis em solventes polares, como o metanol, etanol, água; e solutos apolares se dissolvem em solventes apolares, como hexano, benzeno, ciclohexano, etc. A solubilidade desses compostos naturais geralmente influencia no aumento da polaridade (JADHAV *et al.*, 2009; MAZZUTTI, 2012).

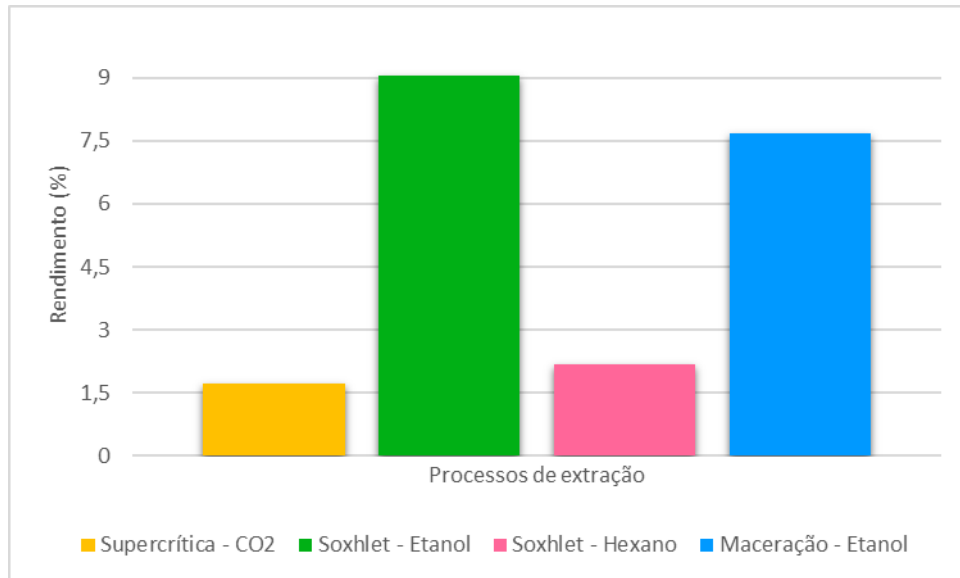
O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é uma substância apolar, pelo fato de ser uma molécula com momento dipolo igual à zero. A sua polaridade é semelhante à de outros solventes apolares que, geralmente são utilizados em processos de extração sólido-líquido, como o hexano (CASTRO *et al.*, 2004; ROSA *et al.*, 2009; Santos, 2011).

A solubilidade do soluto no CO<sub>2</sub> supercrítico vai depender da presença de grupos funcionais da molécula, do peso molecular e da polaridade. Por isso, compostos orgânicos apolares ou levemente polares com baixo peso molecular se mostram bem solúveis. Os compostos polares e de maior peso molecular, por exemplo, ácidos fenólicos e flavonóides não glicosilados que, no geral são moderadamente solúveis, enquanto compostos altamente polares e de maior peso molecular, como açúcares, polissacarídeos, proteínas e taninos, são dificilmente

solúveis no CO<sub>2</sub> supercrítico puro (TAYLOR, 1996<sup>11</sup>; MUKHOPADHYAY, 2000<sup>12</sup>; BRUNNER, 2005<sup>13</sup> *apud* Santos, 2011).

O Gráfico 5 nos mostra a comparação do rendimento de extração de cada análise, e pode-se observar que quando utilizado o etanol, apresenta os maiores índices.

**Gráfico 5 – Rendimentos de todas as extrações**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Os processos de extração realizados podem ser desenvolvidos na indústria de alimentos ou farmacêutica, podendo ser aplicados para algumas finalidades, segundo Maul, Wasicky e Bacchi (1996) como:

- Isolamento, remoção ou concentração de princípios ativos naturais, antioxidantes, corantes, etc;
- Produção de uma variedade de materiais de alta qualidade, com valor agregado;
- Extração de aromas;

<sup>11</sup> TAYLOR, L.T.. **Supercritical Fluid Extraction**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996.

<sup>12</sup> MUKHOPADHYAY, M.. **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. Boca Raton: CRC Press, 2000.

<sup>13</sup> BRUNNER, G.. **Supercritical fluids: technology and application to food processing**. Journal of Food Engineering, v. 67, p. 21-33, 2005.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo conseguiu-se obter os extratos da folha da *Urera baccifera* através da tecnologia supercrítica e das metodologias convencionais, tais como citadas, a destilação por arraste a vapor, Soxhlet e maceração. Com os resultados obtidos foi possível apenas realizar a comparação entre os seus rendimentos de extração.

No processo da tecnologia supercrítica foi possível determinar as melhores condições para maior rendimento de extração, sendo 60 °C e 40 MPa e realizada a curva de cinética de extração para a comprovação de que 30 min de extração forneceria um bom rendimento.

Dos métodos de extração utilizados neste trabalho, o arraste de vapor d'água é muito aplicado em escala industrial, por ser um método que utiliza um solvente disponível, acessível e barato. Com os extratos resultantes da destilação por arraste a vapor, realizou-se a análise de atividade antioxidante e compostos fenólicos, que apresentaram resultados baixos presentes da folha da planta ou apenas alguns traços.

O método de Soxhlet parece ser mais viável em escala laboratorial, devido ao aparato ser frágil e exigir bastante energia. Ainda, utiliza solventes orgânicos, embora com maiores poderes de solvência, muitas vezes perigosos de operar e também, necessita de um processo adicional para a separação do solvente.

A maceração, por sua vez, é um método que permite não utilizar energia, entretanto demanda muito tempo de contato entre o solvente e a matéria-prima, o que pode inviabilizá-la industrialmente.

Na extração supercrítica, utilizando o CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico, resulta em um óleo de alta qualidade, e sem necessidade de posterior operação de separação do solvente. Mas este método, por apresentar um alto grau de periculosidade devido às elevadas pressões empregadas no processo e um alto valor de investimento inicial; é mais aplicado no Brasil em pesquisas acadêmicas.

O uso de óleos voláteis vem sendo uma crescente no mercado. Existem diferentes tipos de aplicações e variedades dependendo das suas atividades biológicas. O mercado de óleos voláteis é bancado por países com uma vasta biodiversidade, agregando valor às suas matérias-primas e resultando em produtos de alta qualidade.

Na indústria de alimentos existe uma variedade de aplicações utilizando compostos naturais, não agredindo o meio ambiente e agregando um valor ao produto final. Os óleos voláteis ganham espaço nesse meio, sendo muito bem utilizados para a conservação de alimentos. Ainda assim, é necessário estudos da aplicabilidade desses óleos em relação à aceitação do consumidor, e por sua vez estudos de produções em grande escala.

Para trabalhos futuros seria interessante realizar a análise da tecnologia supercrítica utilizando o etanol como co-solvente, junto com o CO<sub>2</sub>, o que possivelmente traria um rendimento de extração maior junto com compostos bem interessantes e de alto valor agregado. Também estudar quais compostos de fato foram extraídos nas diferentes metodologias utilizadas, pois mesmo as que apresentaram rendimentos extremamente baixos, podem a capacidade de ter extraídos compostos diferenciados.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. C.. **Valorização de pimentas *Capsicum* nativas do Brasil com uso de tecnologia supercrítica: extração e encapsulação**. 2015. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- AKGÜN, M.; AKGÜN, N. A.; DINÇER, S.. 1999. Phase behaviour of essential oil components in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 15, 117- 125.
- APPLIED SEPARATIONS (2021). **Supercritical Fluids**. Disponível em: <<https://appliedseparations.com/>>. Acesso em novembro de 2021.
- ARAUCO, R.; GUÉZOU, A.. Morphological phylogenetic analysis of *Ureia* (*Urticaceae*) in Costa Rica. **Tropical Plants Systematics**, OTS 06-9, p.109-114, jun./jul., 2006.
- ARAUJO, T. A. S.. **Atividade antioxidante de plantas medicinais da caatinga e mata atlântica: aspectos etnobotânicos e ecológicos**. 2012. 140p. Tese Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Centro de ciências da saúde. Departamento de ciências farmacêuticas. programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas, Recife, 2012.
- BADILLA, B.. *et al.* Anti-inflammatory activity of *Ureia baccifera* (*Urticaceae*) in Sprague-Dawley rats; **Revista de Biologia Tropical**, v.47 n.3 San José, set. 1999. Disponível em: <[https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?pid=S0034-77441999000300008&script=sci\\_arttext&tlng=en](https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?pid=S0034-77441999000300008&script=sci_arttext&tlng=en)> Acesso em junho de 2020.
- BADILLA, B.; MORA, G.; POVEDA, L.J.. Anti-inflammatory activity of aqueous extracts of five Costa Rican medicinal plants in Sprague-Dawley rats. **Revista de Biologia Tropical**, v.47, n.4, p.723-727, dez. 1999.
- BADILLA, B.. *et al.* Edema induced by *Bothrops asper* (Squamata: Viperidae) snake venom and its inhibition by Costa Rican plants extracts. **Revista de Biologia Tropical**, v.54, n.2, p.245-252, jun. 2006.
- BAPTISTELLA, L. H. B.. *et al.* Preparação do (+)- $\alpha$ -terpineol a partir do (+)-limoneno: monoterpenos de odor agradável em um projeto para química orgânica experimental. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 4, 1069-1071, 2009.
- BARROS, N. A.; ASSIS, A. V. R.; MENDES, M. F.. Extração do óleo de manjeriço usando fluido supercrítico: análise experimental e matemática. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.44, n.8, p.1499-1505, ago, 2014. Disponível em: <[https://www.scielo.br/j/cr/a/fDbtvg36MPfKcLg63jwRtGy/?lang=pt&format=pdf#:~:text=A%20tabela%20%20apresenta%20os,bar%20\(0%2C32%25\).](https://www.scielo.br/j/cr/a/fDbtvg36MPfKcLg63jwRtGy/?lang=pt&format=pdf#:~:text=A%20tabela%20%20apresenta%20os,bar%20(0%2C32%25).>)> Acesso em novembro de 2021.



BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C.. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Département Science de l'Aliment, ENSIA 1, avenue des Olympiades, 91305 Massy (France). **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, 28.25-30, 1995.

BISCAIA, D. **Comparação entre tecnologia supercrítica e técnicas convencionais de extração para obtenção de extratos de própolis avaliados através de suas atividades biológicas**. Florianópolis: UFSC, 2007. 142 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRUNNER, G. 1994.. **Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. New York, NY, Springer.

BRUNNER, G. 2005.. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, 67, 21-33.

CARVALHO, P. I. N.. **Avaliação técnico-econômica do processo de obtenção de extrato de cúrcuma utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e estudo da distribuição de temperatura no leito durante a extração**. 2016. 178p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

CASTRO, M. D. L.; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. **Analytica Chimica Acta**, v. 369, p. 1-10, 1998.

CASTRO, M. D. L. *et al.*. **Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development**. New York: Marcel Dekker, p. 498-531, 2004.

CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2383-2389, 2010.

CHAVEZ, A. S.; ZANIN, E. M.. Etnobotânica em comunidades rurais de origem italiana e polonesa do município de Erechim/RS. **Perspectiva**, v.36, n.133, p.95-113, Mar./2012.

CORAZZA, M. L.. *et al.* 2003. High Pressure Phase Equilibria of the Related Substances in the Limonene Oxidation in Supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 48, 354-358.

CORRÊA, M. P.. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas**, v. 6, Rio de Janeiro: Editora Gráfica Brasileira LTDA, Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento florestal, 1984. 777 p.

COSTA, K. A.. *et al.* Estudo do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria em extrator soxhlet visando emprego em pavimentos. **Revista Matéria**. Matéria (Rio J.) vol.22 no.2 Rio de Janeiro, 2017. Epub June 01, 2017.

CUPERTINO, E. M. *et al.* Extração de óleos essenciais da casca do abacaxi pelo método soxhlet. Iniciação científica. Anais do 10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO - SIEPE. Universidade Federal do Pampa, Santana do Livramento, 2018.

DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M.. 1999. Revision: Extracción con CO2 a alta presión. Fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos / Review: High pressure CO2 extraction. Fundamentals and applications in the food industry. **Food Science and Technology International**, 5, 1-24.

DEL VALLE, J. M.; URREGO, F. A.. 2012. Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO2 extractions. A hypothesis paper. **The Journal of Supercritical Fluids**, 66, 157-175.

DO PRADO, R.. **Avaliação comparativa entre a extração do óleo de soja com hexano e com álcool anidro e as diferenças físico-químicas no farelo.** 2014. 32 p. TCC (Graduação) – Tecnologia em alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014. Disponível em: <[http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8003/1/PG\\_COALM\\_2014\\_1\\_08.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8003/1/PG_COALM_2014_1_08.pdf)>. Acesso em outubro de 2021.

EXTRATEX. (2021). **Supercritical Fluid Innovation.** Disponível em: <<https://www.extratex-sfi.com/>>. Acesso em novembro de 2021.

FLORES, J. C. J.. **Montagem de um equipamento de extração e fracionamento com fluido supercrítico assistida por prensagem: Adaptações e validação utilizando diferentes matrizes vegetais.** 2018. 26p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2018.

GINDRI, A. L.. *et al.* 2011. Quantificação de flavonóides nas raízes de *Ureria baccifera Gaudich* (urticaceae). **Revista contexto & saúde**, ijuí editora unijuí v. 10 n. 20 jan./jun. 2011 p. 1287-1290.

GINDRI, A. L.. **Análise fitoquímica das raízes e folhas, e morfo-anatômica dos caules e folhas de *Ureria baccifera gaudich*.** 2012. 78p. Tese (Mestrado em Farmacognosia, Fitoquímica e Farmacologia de Produtos Naturais e Bioativos). Centro de ciências da saúde programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

GINDRI, A. L.. **Análise das atividades farmacológicas e toxicidade de *Ureria baccifera gaudich*.** 2016. 88p. Tese (Doutorado em Farmacognosia, Fitoquímica e Farmacologia de Produtos Naturais e Bioativos). Centro de ciências da saúde programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

IAL. Institute Adolfo Lutz. **Methods for chemical and physical analysis of food**, 4th edn. Analytical Standards of the Institute Adolfo Lutz, São Paulo. 2008.

JADHAV, D. *et al.*. Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 4, p. 421-426, 2009.

KOKETSU, M.; GONÇALVES, S. L., 1991, **Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/415581/oleos-essenciais-e-sua-extracao-por-arraste-a-vapor>> Acesso em agosto de 2020.

LEAL, P. F.. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor**. 2008. 275p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

LINDENMAIER, D. S.; PUTZKE, J.. Estudo etnobotânico em três comunidades Mbya/Guaraní na Região Central do Rio Grande do Sul, Brasil. **Caderno de Pesquisa, Série Biologia**, v.23, n.3, p.6-18, 2011.

MACIEL, M.A.M.; PINTO, A.C.; VEIGA JÚNIOR, V.F.. Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. **Química Nova**, v.25, n.3, p.429-438, 2002.

MANNION, F.E, MENEZES, F.S.. Antioxidant activity of *Urena baccifera* gaud extracts. **The Trinity College Dublin Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**. v.2, n.1, p.8-9, 2010.

MARTINS, G.R.. *et al.* **Atividade Antioxidante do Extrato Etanólico e Suas Partições Obtidos dos Galhos de *Urena baccifera* Gaudich**. Através do ensaio com DPPH. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

MARTINS, F. O.. *et al.* In vitro inhibitory effect of *Urena baccifera* (L.) Gaudich. extracts against herpes simplex. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v.1, n.11, p.581-584, oct. 2009.

MATEUS, E.M.. *et al.* **Pilot steam distillation of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) from Portugal**. Silva Lusitana, 2006, 14(2), 203-217.

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

MAZZUTTI, S.. **Obtenção de extrato de cogumelo do sol (*agaricus brasiliensis*): atividade antioxidante, antibacteriana e antifúngica**. 2012. 119p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Centro tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia de alimentos. Florianópolis, 2012.

MELECCHI, M. I. S. **Caracterização química de extratos de *Hibiscus tiliaceus* L: Estudo comparativo de métodos de extração**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. Tese

(Doutorado em Química), Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MEIRELES, M. A. A.. 2003. **Supercritical extraction from solid: process design data (2001-2003)**. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 7, 321-330.

MEIRELES, M.A.A.. **Extraction of Bioactive Compounds from Latin American plants**. In: Jose Martinez. (Org.). *Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds*. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2008, p.243-274.

MÉNDEZ-SANTIAGO, J.; TEJA, A. S.. 1999. The solubility of solids in supercritical fluids. **Fluid Phase Equilibria**, 158–160, 501-510.

MESOMO, M. C.. **Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) usando Co2 supercrítico e propano comprimido: cinética de extração e Atividade biológica**. Curitiba, 2013. 77p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Programa de pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2013.

MICHIELIN, E. M. Z.. **Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*)**. 2002. 105p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Centro tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia de alimentos. Florianópolis, 2002.

MONRO, A. K.; RODRIGUEZ, A.. Three new species and a nomenclatural synopsis of *Urera* (*Urticaceae*) from Mesoamérica. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, v.96, n.2, p.268-285, jul. 2009.

MORAES, M. N., ZABOT, G. L., MEIRELES, M. A. A.. Applications of supercritical fluids in latin america: past, present and future trends. **Food and Public Health**, 4, 162-179, 2014.

OLIVEIRA, V. B.. *et al.* 2016. Efeito de diferentes técnicas extrativas no rendimento, atividade antioxidante, doseamentos totais e no perfil por clae-dad de dicksonia sellowiana (presl.). Hook, dicksoniaceae. **Rev. Bras. Pl. Med., Campinas, v.18, n.1, supl. I, p.230-239**. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Farmácia, Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas.

PERRUT, M.. Supercritical fluid application: industrial development and economic issues. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2000, 39, 4531-4535.

PRADO, J. M.; LEAL, P. F.; MEIRELES, M. A. A.. Comparison of Manufacturing Cost of Thyme Extract Obtained by Supercritical Fluid Extraction and Steam Distillation. LASEFI/DEA/FEA (School of Food Eng.)/UNICAMP (University of Campinas) – R. Monteiro Lobato, 80; 13083-862, Campinas, SP, Brazil.

PRADO, J. M.. *et al.* 2010. Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from amazonian plants. **Journal of Food Process Engineering**, 33, 348-369.

RODRIGUES, V. M. **Efeitos da vazão do solvente na cinética da extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido com CO<sub>2</sub> liquefeito**. Campinas, 1996. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 1996.

RODRIGUES, V. M.. *et al.* 2002. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO<sub>2</sub>: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure+solute+solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, 22, 21-36.

ROMANUIC NETO, S.; GAGLIOTI, A. L.; GUIDO, B. M. O. Urticaceae Juss. Do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, São Paulo, SP, Brasil. **Hoehnea**, v.36, n.1, p.193-205, 2009.

ROSA, P. T. V.. *et al.* Supercritical and pressurized fluid extraction applied to the food industry. In Meireles, M. A. A. (Ed). **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications**. Boca Raton: CRC Press, p 269-401. 2009.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Management**, v. 26, n. 10, p. 1092-1098, 2006.

SANTOS, J. C.. *et al.* 2011. **Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais**. 2011. Trabalho de conclusão de Curso (Farmácia), 40 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

SANTOS *et al.*. 2011. Tecnologia supercrítica como uma alternativa para purificar xilitol biotecnológico. **Semina**. 2011. v32.n2, p 621. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/258671510\\_Tecnologia\\_supercritica\\_com\\_o\\_uma\\_alternativa\\_para\\_purificar\\_xilitol\\_biotecnologico](https://www.researchgate.net/publication/258671510_Tecnologia_supercritica_com_o_uma_alternativa_para_purificar_xilitol_biotecnologico)> Acesso em agosto de 2020.

SAWADA, M. M.. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Pirassununga.

SELLA, A.. **Classic Kit: Soxhlet Extractor**. Royal Society of Chemistry. University College London, 2007. Disponível em: <<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/September/ClassicKitSoxhletExtractor.asp>> Acesso em agosto de 2020.

SELVA, P.; SUSANA, B.; ESTEBAN, B.. 2007. **Fundamentals of Supercritical Fluid Technology. Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds**. CRC Press. APPLIED SEPARATION. (2020) Disponível em: <<http://www.appliedseparations.com/contact.html>>. Acesso em junho de 2020.

SMITH, R. M.. 1999. Supercritical fluids in separation science--the dreams, the reality and the future. **J Chromatogr A**, 856, 83-115.

SMITH, R., INOMATA, H. & PETERS, C.. 2013. Chapter 4 - Historical Background and Applications. In: RICHARD SMITH, H. I. & COR, P. (eds.) **Supercritical Fluid Science and Technology**. Elsevier.

SOUSA, C. M. M.. 2007. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 2, 351-355, 2007. Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil.

SOUZA, A. T.. *et al.* 2004. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 49, 352-356.

SOVOVÁ, H.; ROUMIANA, P. S.. 2011. Supercritical fluid extraction from vegetable materials. **Reviews in Chemical Engineering**.

SOXHLET, F. Die gewichtsanalytische bestimmung des milchfettes. **Polytechnisches Journal**, Erlangen, v. 232, n. 5, p. 461-465, 1879.

STANDARD, A.S.A.E, 1998. **Method of Determining and Expressing Particle Size of Chopped Forage Material by Screening**. ASAE, St. Joseph, MI.

STEFFANI, E. **Modelagem matemática do processo de extração supercrítica de óleo essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolífera* Fujita) Utilizando CO<sub>2</sub>**. Tese (Doutorado) –Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

STEFFENS, A. H.. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial**. 2010. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia. PUCRS, Pontifícia universidade católica do rio grande do sul, 2010.

TEIXEIRA, K.. **Plantas medicinais que podem causar alteração na Pressão arterial e interação com anti-hipertensivos**. 2011. Trabalho de conclusão de Curso (Farmácia), 33p., Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). TST. Taiwan Supercritical Technology. 2011.

TST (2021). **Taiwan Supercritical Technology**. Disponível em: <<http://www.tst.tw/en/technology-more.php?Key=4>>. Acesso em novembro de 2021.

TZIA, C.; LIADAKIS, G.. **Extraction Optimization in Food Engineering**. 1st Ed., Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, EUA, 2003.

VALADEAU, C.. *et al.* Medicinal plants from the Yanasha (Peru): Evaluation of the leishmanicidal and antimalarial activity of selected extracts. **Journal of Ethnopharmacology**, v.123, p.413–422, 2009.

VALADEAU, C.. *et al.* The rainbow hurts my skin: Medicinal concepts and plants uses among the Yanasha (Amuesha), an Amazonian Peruvian ethnic group. **Journal of Ethnopharmacology**, v.123, n.3, p.175–192, jun. 2010.

WOISKY, R.G.; SALATINO, A. Analysis of propolis: Some parameters and procedures for chemical quality control. **Journal Apic Research**, v. 37, n. 2, p. 99–105, 1998.