

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DA ESPÉCIE VEGETAL (MENTA E
CAMOMILA) COM ETANOL E CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO OBTIDO COM
ZEÓLITA TIPO Ca-X**

Cátia Santos
Eng^a Química, UEM, 2006
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nanci Pinheiro
Co-orientadora: Prof^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como parte
dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá-PR-Brasil
Março de 2008

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Catia Santos perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 05 de maio de 2006.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a.Dr.^a Nanci Pinheiro
Orientadora

Prof^a. Dra. Nádia Regina Fernandes Camargo Machado
Co-orientadora

Prof^a. Dr.^a. Onélia A. Andreo dos Santos
Membro

Prof^a. Dr.^a Clara Megumi Abe Tanaka
Membro

SANTOS, CÁTIA

Extração dos Óleos Essenciais com Etanol e Clarificação do Extrato com Zeólita Tipo Ca-X [Paraná] 2006.

XVII ,....p. 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc, Engenharia Química, 2006)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá- PEQ

1. Zeólita Ca-X

2. Extração de óleo essencial

I. PEQ/UEM II.Título (série)

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida.

À minha querida família, meus pais Jaime Pereira Santos e Maria Aparecida Santos, meus irmãos Késia e Duclei, por todo amor, incentivo, dedicação e apoio incondicionais, e por sempre acreditarem em mim.

Á meu querido e amado filho João Victor, pela sua paciência e compreensão, pelas minhas horas ausentes.

Á minha orientadora Prof.^a Dr.^a Nanci Pinheiro, e co- Orientadora Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, pela suas ricas e grandiosas orientações, pela confiança depositada, pela paciência e principalmente pelos seus carinhos.

Á amiga Camila e Mayara pela grande ajuda durante todo desenvolvimento do mestrado, principalmente pela suas amizade.

Ás minhas amigas Regina, Valéria, Edinéia e meu querido namorado Nunes, pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao Engenheiro Lauro Kambara, pelo grande auxílio e colaboração no desenvolvimento do trabalho.

Á Química Clarice Garcia, pela grande ajuda nas análises realizadas

Aos colegas de mestrado e do Laboratório de Separação de Processos II

A todos que, de forma direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DA ESPÉCIE VEGETAL (MENTA E CAMOMILA) COM ETANOL E CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO COM ZEÓLITA TIPO Ca-X

AUTORA: CÁTIA SANTOS

ORIENTADORA: PROF^a. Dr.^a NANCI PINHEIRO

CO-ORIENTADORA: PROF^a DR^a NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO

Dissertação de Mestrado, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46-09; CEP: 87020-900 Maringá – PR, Brasil, defendida em 05 de maio de 2006.

RESUMO

Camomila (*Matricária recutita*) e menta (*Mentha arvensis*) são duas plantas selecionadas pela secretaria de saúde do Paraná projeto fitoterápico SUDS, para uso medicinal na saúde pública. Isto justifica o estudo da extração com etanol para obter o extrato (óleo + etanol + pigmento). Para extração do óleo essencial da camomila utilizou-se o a melhor condição de processo (5g de camomila/30 mL de etOH), de acordo com outros trabalhos, com relação ao rendimento e à composição. O objetivo deste trabalho foi estudar a extração de óleo essencial da camomila e clarificação da espécie vegetal da menta e camomila, utilizando zeólitas Ca-X, assim como identificar principais componentes obtidos no extrato, antes e após a clarificação. O extrato foi submetido á adsorção, com zeólitas Ca-X e verificou-se que estas zeólitas Ca-X adsorveram quase todo pigmento natural da menta. A quantidade de pigmento absorvido pela zeólitas Ca-X foi determinada pela espectrometria UV-VIS a 665 nm e o extrato com a substância química foi analisado por cromatografia gasosa. No processo de clarificação da solução de menta, verificou-se que a zeólita adsorveru quase todo pigmento natural da Mena, cerca de 90% de clarrificação em teste em batelada, e nos testes em coluna de leito fixo os resultados são significantes no processo de descoloração da solução de menta mostrando grande potencial para aplicação industrial.

EXTRACTION OF ESSENTIAL OILS FROM MINT AND CHAMOMILE WITH ETHANOL AND CLARIFICATION OF THE EXTRACT WITH ZEOLITES Ca-X

AUTHOR: CÁTIA SANTOS

SUPERVISOR: PROF DR NANJI PINHEIRO

CO-SUPERVISOR: PROF. DR NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

Master thesis; Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brazil, presented on 05 th May 2006, 76p.

ABSTRACT

In spite of the Brazilian flora wealth with about 55 thousand species and of wide use of medicinal plants by the population, there is consent about the inadequacy of scientific studies on phytoterapy applications. Chamomile (*Matricaria recutita* [L Rauschert]) and mint (*Mentha arvensis*) are two of the plants selected by the Parana`s Health Clerkship Phytoterapy Project – SUDS, among 21 species, for medicinal use in the public health network. This justifies the study of the ethanol`s extractions to obtain the extracts (oil + ethanol + pigments). For the essential oil`s extractions from chamomile used the best (5g chamomile/30mL de EtOH), to according others works, with regard to the yield and composition of them. The aim of this work was to study the oil`s extractions essential of the chamomile and clarification from mint and chamomile, by using zeolites Ca-X, as well as to identify the principals compounds obtained from extraction with ethanol was submitted at adsorption inside of bed with zeolites Ca-X and verified that the zeolites Ca-X absorbed almost all natural pigments from mint, producing a brightly essential oil. The amount of pigment absorbed by zeolites Ca-X was determined by UV-Vis spectroscopy at 665 nm and the extract chemical was evaluated by gas chromatography mass spectrometry.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
II.1. Visão Geral de Plantas Medicinais.....	4
II.2. Histórico da Matricária Recutita e Menta Arvensis.....	5
II.2.1. Menta Arvensis.....	5
II.2.2. Maticaria Recutita.....	7
II.3. Métodos de Extração do óleo Essencial.....	8
II.3.1. Enfloração.....	8
II.3.2. Arraste por Vapor d'água.....	9
II.3.3. Extração com Solventes Orgânicos.....	9
II.3.3.1. Tipos de Extratores.....	11
II.3.3.2. Óleos Voláteis Obtidos por Extração com Solventes Orgânicos.....	13
II.3.3.3. Propriedades dos Sólidos Particulados.....	14
II.3.3.4. Teoria da Extração de Sólidos com Solventes Orgânicos.....	14
II.4. Quantificação da Clorofila.....	16
II.4.1. Extração da Clorofila.....	16
II.5. Métodos de Análise da Solução dos Extratos de Menta.....	18
II.5.1. Espectrofotometria UV-Vis.....	18
II.5.2. Cromatografia Gasosa.....	19
II.5.2.1. Aspectos Históricos da Cromatografia.....	19
II.6. Zeólitas.....	20
II.6.1. Histórico das Zeólitas.....	20
II.6.2. Definição de Zeólitas.....	22
II.6.3. Trôca Iônica.....	23
II.6.4. Estrutura das Zeólitas	24
II.6.4.1. Estrutura das Zeólitas X.....	28
II.6.5. Aplicações Industriais das Zeólitas.....	30
II.6.5.1. Adsorventes.....	31
II.6.5.2. Trocadores Iônicos.....	31
II.6.5.3. Catalisadores e Suportes de catalisadores.....	31
II.7. Adsorção.....	31
II.7.1. Históricos da Adsorção.....	32
II.7.2. Definição de Adsorção.....	32
II.7.3. Equilíbrio de adsorção.....	33
II.7.4. Adsorção em Sólidos Porosos.....	34
II.7.5. Classificação das Isotermas de Equilíbrio de adsorção.....	36
II.7.6. Isoterma de Langmuir.....	38
II.8. Aplicações de Zeólitas como Adsorventes.....	40

III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
III.1. Processo de Extração do Óleo Essencial da “Chamomilla Recutita” com Solvente etanol.....	40
III.1.1. Matéria Prima.....	40
III.1.2. Umidade.....	40
III.1.3. Tamanho das Partículas.....	40
III.1.4. Processo de Extração com Etanol.....	42
III.1.5. Operação de uma Extração.....	42
III.1.6. Quantificação do Óleo Obtido.....	42
III.1.7. Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retido na Torta.....	43
III.1.8. Planejamento Experimental.....	44
III.1.9. Rendimento do Processo.....	44
III.2. Quantificação da Clorofila.....	45
III.3. Identificação e Quantificação do Óleo Essencial no Extrato da Menta.....	45
III.3.1. Caracterização e Identificação do Mentol Principal Componente do Óleo Essencial de Menta Arvensis.....	45
III.3.2. Quantificação do Mentol no Extrato de Menta.....	46
III.4. Processo de Clarificação do Óleo Essencial.....	46
III.4.1. Materiais de Partida.....	46
III.4.2. Troca Iônica dos Cátions de Compensação.....	46
III.4.3. Troca Iônica de Sódio por Cálcio.....	47
III.4.4. Espectrofotometria UV-Vis.....	47
III.4.5. Testes em Batelada.....	49
III.4.6. Teste em Coluna.....	49
III.4.6.1. Curva de Ruptura e Ponto de Exaustão.....	49
III.4.6.2. Sistema de leito Fixo.....	50
III.4.6.3. Teste de Capacidade de Adsorção das Zeólitas.....	52
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
IV.1. Extração com Etanol.....	53
IV.2. Resultado da Troca Iônica.....	56
IV.3. testes em Batelada.....	56
IV.3.1. Extrato de Camomila.....	56
IV.3.2. Extrato de Menta.....	57
IV.4. Quantificação da Clorofila de Camomila e Menta.....	60
IV.5. Quantificação de Mentol no Extrato de Menta Arvensis.....	61
IV.6. Testes em Coluna de Leito Fixo.....	63
V CONCLUSÃO.....	69

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
ANEXO I.....	74
ANEXO II.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela. 2.1: Relação de Óleo Volátil e não Volátil de Sementes [GUENTHER, 1972].....	13
Tabela 2.2: Cores da Radiação Visível [EWING, 1972].....	19
Tabela. 2.3: Classificação das Zeólitas com Relação ao Tamanho dos Poros [MONTEIRO 1995].....	25
Tabela. 3.1: Planejamento Experimental para Extração do Óleo Essencial da Camomila pelo processo de extração com etanol.....	44
Tabela 4.1: Rendimento (%) em óleo essencial de extração d 24 horas.....	53
Tabela 4.2: Resultados Obtidos nas Extrações de camomila com Etanol.....	54
Tabela 4.3: Composição e Razão Si/Al da Zeólitas NaX.....	56
Tabela 4.4: Eficiência da Troca Iônica.....	56
Tabela 4.5: Resultados obtidos na Espectrometria UV-Vis.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Extrator Rotatório Contínuo – Tipo Garnier.....	12
Figura 2.2: Balanço de Massa em um Sistema de Extração Batelada.....	15
Figura 2.3: Estrutura química da Clorofila a e b.....	17
Figura 2.4: Unidade de Construção Secundária – SBU.....	26
Figura 2.5: Unidades Poliédricas das Estruturas Zeolíticas (Monteiro 1995).....	27
Figura 2.6: Estruturas das Zeólitas X e Y (Ruthven, 1984).....	28
Figura 2.7: Cavidades Presentes nas Zeólitas X e Y (Monteiro 1995).....	29
Figura 2.8: Localização dos Sítios Catônicos e dos Átomos de Oxigênio nas Zeólitas X e Y (GIANNETTO 1990).....	30
Figura 2.9: Tipos de Isotermas de Equilíbrio de Adsorção.....	37
Figura 3.1: Aparelho Experimental de Extração com Solvente Orgânico.....	44
Figura 3.2: Gráfico da varredura da Solução de Menta no Espectro Visível.....	48
Figura 3.3: Curva de Ruptura para um Sistema de adsorção em um Reator de Leito Fixo...	50
Figura 3.4: Sistema de Leito Fixo para Testes de Coluna.....	52
Figura 4.1: Rendimento do Óleo essencial da Camomila para as amostras A (20 e 28 mesh) e B (32 e 170 mesh) em função do tempo de extração.....	54
Figura 4.2: Rendimento da graxa cuticular para a camomila, amostra A (20 e 28 mesh), em função de tempo de extração.....	55
Figura 4.3: Quantidade máxima de pigmentos absorvido pelas zeólitas.....	60
Figura 4.4: Cromatograma do Extrato de Menta.....	62
Figura 4.5: Solução de Menta Clarificada.....	62
Figura 4.6: Solução Residual.....	63
Figura 4.7: Solução do Mentol Puro.....	63
Figura 4.8: Curva de Ruptura para Solução Ótima de Menta em Leito de 40g de CaX.....	64
Figura 4.9: Descoloração da solução de Menta.....	65
Figura 4.10: Curva de ruptura da Soluça Ótima de Menta com Zeólitas Reutilizadas.....	66
Figura 4.11: Descoloração da Solução Ótima de menta com Zeólitas Reutilizadas.....	66

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O mundo experimenta um momento de alto desenvolvimento tecnológico no setor industrial e, vivencia um paradoxo no contexto dos valores naturais, em que a preferência por alimentos de boa qualidade, produzidos organicamente, isentos de defensivos agrícolas e conservantes retorna com toda força. Com isso a utilização de plantas medicinais tem crescido. Este grupo vegetal vem conquistando perceptivelmente seus espaços no mercado e na confiança da medicina, baseado em estudos aprofundados, inicia-se o reconhecimento científico de seus efeitos, e este reconhecimento vem sendo feito por meio da OMS (Organização Mundial de Saúde), a qual recomenda o uso terapêutico de algumas plantas medicinais (KANASHIRO, 2003).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), cerca de 80% da população mundial utiliza produtos de origem natural para combater problemas como pressão alta, queimaduras, gripe, tosse e prisão de ventre, entre outros. De acordo com Associação Brasileira da Indústria Fitoterápica (ABIFTO), o setor movimenta anualmente cerca de R\$ 1 bilhão em toda a sua cadeia produtiva e emprega mais de cem mil pessoas no país.

O termo “aromaterapia” foi usado pela primeira vez pelo químico francês René-Maurice Gatefossé que, acidentalmente, descobriu as propriedades terapêuticas dos óleos essenciais. Em 1928, Gatefossé estava trabalhando numa experiência, quando queimou gravemente uma das mãos. Na tentativa de aliviar a dor, ele lavou a queimadura com óleo essencial de lavanda. O líquido, além de trazer alívio, acelerou o processo de cicatrização da pele e evitou uma possível infecção. Fascinado com esse fato, ele começou a pesquisar as propriedades terapêuticas dos óleos essenciais.

Mas o poder dos óleos essenciais já era do conhecimento de povos antigos, especialmente dos egípcios, que aparecem na história como a civilização que mais se dedicou a aplicar as propriedades das plantas aromáticas e desenvolver métodos eficazes para a extração dos óleos. Os egípcios eram mestres nas aplicações dos óleos essenciais para cuidar

da saúde e da beleza do corpo. Os óleos essenciais são substâncias orgânicas muito voláteis obtidas de flores, folhas, cascas, raízes ou frutos. Entram na composição dos óleos essenciais os elementos orgânicos básicos como carbono, oxigênio e o hidrogênio, formando moléculas orgânicas de álcoois, aldeídos, ésteres, óxidos, cetonas, fenóis e terpenos. Todo óleo essencial apresenta uma composição relativamente complexa, porém, alguns são bem simples, como o sândalo, que contém 95% de um mesmo componente (um álcool chamado santalol) e os 5% restantes de composição variada.

As aplicações dos óleos essenciais são: (i) baseadas no odor, utilizadas na indústria da perfumaria; (ii) as que se fundamentam no sabor, utilizadas nas indústrias de bebidas e alimentos; (iii) as essências ou componentes de óleos essenciais usados nas indústrias química e farmacêutica e produtos de transformação.

A qualidade da substância irá depender da procedência da planta, do método de extração e de como ela é armazenada. Até o clima, a altitude, o tipo de solo e a forma de colheita também podem influenciar nas características do óleo.

Todo óleo essencial possui ingredientes ativos que agem no corpo por meio da inalação ou da absorção pelos poros da pele. Ao cair na corrente sanguínea, os benefícios dos óleos se espalham por todo o corpo. Além disso, a reação olfativa evoca sensações registradas na memória. (FREITAS, 2003).

Uma série de processos tem sido investigados, para obter o óleo essencial de plantas. Dentre eles destacam-se os processo de destilação por arraste a vapor e extração com solventes.

A extração com solventes pode ser aplicada com vantagens, somente aos extratos finos e caros, particularmente às flores que se degradam facilmente na temperatura da hidrodestilação, no entanto, apesar do processo de extração com solvente orgânico apresentar rendimentos maiores e um produto final de melhor qualidade tem-se a segunda parte do processo que é a separação: solvente-óleo essencial-pigmento.

Por outro lado dentro dos processos utilizados para separar e purificar as zeólitas são utilizadas como adsorventes para executar grande número de separações e purificações tornou-se firmemente estabelecido nas indústrias de processos químicos. A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (daí o nome peneiras moleculares). Isto permite que elas sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação.

Por ser inerte, zeólita tem grande aplicação como adsorvente em processos que envolvem materiais que serão utilizados como fármacos, alimentos, etc. sendo assim, a utilização de zeólita como adsorvente na purificação de óleos essenciais é promissória. Zeólita faujasita, tipo Ca-X foi utilizada na clarificação de extrato de estevia Rebudiana [Bert] Bertoni mostrando-se eficaz na retirada de clorofila e outros compostos folhares (MORAES,2000).

Zeólitas são alumínio-silicato cristalinos de arranjo tetraédricos que contém cavidades e canais que comumente estão ocupados por moléculas de água e íons de metais que funcionam como cátions de compensação de carga da estrutura. Zeólitas. Sua utilização está firmemente estabelecida nas indústrias de processos químico.

Portanto, este trabalho teve como objetivo geral estudar o processo de extração dos óleos essenciais com etanol seguido da clarificação do extrato obtido com zeólitas – tipo Ca-X.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Extrações do óleo essencial da *Menta arvensis* e da *Matricaria recutita* pelo processo de extração com etanol;
- Clarificação dos extratos obtidos utilizando-se zeólitas tipo Ca-X
- Identificação e Quantificação dos componentes dos extratos, inclusive o pigmento natural: clorofila.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II. 1. VISÃO GERAL DE PLANTAS MEDICINAIS

Apesar da riqueza da flora brasileira com cerca de 55 mil espécies e de ampla utilização de plantas medicinais pela população, existe um consenso sobre a insuficiência de estudos científicos sobre o assunto (BARATA, 1998).

O mercado interno brasileiro é movimentado modestamente por produtos atualmente produzidos em alguns estados da região Nordeste, Sul e Sudoeste do país, o que demanda importação de matéria prima na busca por homogeneidade nos lotes e fidelidade de entrega. Por tudo isso, estes aspectos estão levando os laboratórios a investirem em grandes áreas de produção própria ou terceirização deste processo, prometendo aumentar a movimentação no mercado agrônomo, no sentido de expansão da área plantada, contratação de profissional e conseqüente geração de divisas no mercado interno.

Toda movimentação que envolve plantas medicinais, do ponto de vista fisiológico da planta, envolve na verdade extração e comercialização de óleos essenciais. Os óleos essenciais extraídos das plantas são voláteis ou etéreos e possuem como características básicas o cheiro e o sabor. São insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos, Embora sejam insolúveis em água, conseguem conferir odor à mesma, constituindo os hidrolatos e tornando-se uma fonte importante de aromatizantes em perfumaria e especiarias. Além do mais, as essências ou óleos essenciais apresentam atividades farmacológicas, como anti-sépticas, anti-inflamatórias, antimicrobianas, dentre outras, que são muito utilizadas na medicina popular e para a fabricação de medicamentos.

Por outro lado, as plantas produtoras de óleos essenciais podem conter dentro de si substâncias que podem funcionar como atrativo de insetos polinizadores ou substâncias que afastam predadores.

Estudando estes efeitos, pesquisadores passaram a utilizar os óleos essenciais de plantas para o controle de plantas invasoras, controle de pragas entomológicas e, é claro com

finalidades medicinais. Dessa maneira, cada espécie é estudada separadamente, desde as técnicas de cultivo, colheita, conservação pós-colheita e extração do princípio ativo. Deve-se atentar ao fato que esses óleos podem se comportar com eficiência no tratamento de alguma disfunção orgânica em determinada dose e, por outro lado, podem apresentar-se outras como substâncias altamente tóxicas, daí a necessidade de serem manipulados por especialistas da área. É preciso frisar que mesmo se tratando de extratos naturais, a automedicação sem o devido conhecimento pode representar perigo.

II. 2. HISTÓRICO DA MATRICÁRIA RECUTITA E MENTA ARVENSIS

II. 2.1. *Mentha arvensis*

O gênero *Mentha* compreende cerca de 25 espécies diferentes de hortelãs e correlatos, que pertencem à família Labiatae.. Dentre as mais populares destacam-se: a hortelã verde (*Mentha viridis*); o mentrasto (*Mentha rotundifolia*); a menta-do-levante (*Mentha citrata*); a *Mentha crisper*; *Mentha arvensis*, rico em óleo mentol; e a hortelã pimenta (*Mentha piperita*) que é a mais famosa e refrescante das hortelãs.

A espécie *Mentha arvensis* é produtora de um óleo essencial, rico em mentol, cujas aplicações são direcionadas nas indústrias farmacêuticas, de higiene e do tabaco sendo que o óleo desmentolado é amplamente utilizado pela indústria alimentícia para a fabricação de bebidas, balas, doces que conferem uma importância econômica muito grande. Por isso, é a mais estudada.

A *Mentha arvensis* é uma planta herbácea perene de clima temperado, com até 70 cm de altura. Floresce aos quatro meses, após o plantio no campo e, posteriormente, cortada, por mais duas vezes por ano. A parte subterrânea é constituída por rizomas emergem do solo, formando novas plantas, invadindo todo o terreno. As folhas e inflorescências contêm 0,5 a 1,0% de óleo essencial. Seus produtos (o mentol natural e o óleo desmentolado) são obtidos através de um processo de cristalização das ramas murchas. Em geral, cada quilo de óleo obtido das ramas é capaz de produzir, aproximadamente 50% de óleo desmentolado e 40% de mentol cristalizado.

A *Mentha arvensis* é uma das espécies mais cultivadas no Brasil devido à sua adaptação ao clima subtropical, com temperaturas oscilando entre 18 e 24°C, apesar de suportarem temperaturas de até 40°C, na máxima, e 5°C na mínima. Sua necessidade de chuvas é em torno de 1300 a 2000 mm por ano, desde que bem distribuídas. Necessitam, também, de uma boa iluminação e não suportam longas estiagens ou períodos prolongados de chuvas.

No Brasil, a menta desenvolveu-se como uma cultura desbravadora, em terras recém desmatadas, dadas suas características de exigência em fertilidade do solo e água. Os solos férteis do Estado do Paraná e São Paulo ofereceram condições favoráveis para o seu cultivo.

O Brasil chegou a ocupar a liderança mundial de produção de mentol e óleo desmentolado, atendendo a 80% do mercado consumidor internacional, com plantio de 60 mil hectares que em 1971/72 produziu 4.000 toneladas de óleo essencial com renda de aproximadamente 25 milhões de dólares, segundo o pesquisador PINTO D'ANDRÉA (2000).

O Paraná obteve destaque no cenário nacional, pois nesse período o Brasil participava entre 63,7 a 80,8% da produção mundial e o Paraná respondia com 95% da produção brasileira.

Com o fim do desmatamento no Estado do Paraná, desapareceu a produção da menta e do mentol nacional. Contribuiu também para o final da produção nacional de menta e a criação do mentol sintético que, por ser mais barato, diminuiu a demanda e participação do mentol natural no mercado internacional. A suscetibilidade da planta à ferrugem, uma doença causada pelo *Puccinia menthae*, foi outro fator importante para a redução da área plantada.

A produção mundial de *Mentha arvensis* é estimada em torno de 20.000 toneladas; e os maiores países produtores de óleo essencial de menta são China, Índia, Brasil, Japão, França e Estados Unidos (SRIVASTAVA, 2002). O estado do Paraná, Brasil, tenta novamente retomar a cultura da menta, na região de Cascavel, através da Associação de Agricultores Orgânicos de Capitão Leônidas Marques e cujos agricultores têm interesses em processos de extração que melhor se adapte à extração do óleo essencial da *Mentha arvensis* var. *Piperascens*.

A menta doce (*Mentha arvensis* var. *piperascens*), existentes em vários países da Ásia, pode apresentar um rendimento de até 5% em óleo essencial, no entanto é mais comum encontrar um rendimento de 1 a 2% de óleo essencial, cujo componente principal é o mentol (de 50% a 70% e em alguns casos 90%). Depois do mentol ser removido do óleo essencial (óleo desmentolado), restam ainda, 17 a 35% de mentona, 5 a 13% de mentil acetato, 2 a 5% de limoneno, e 2,5 a 4% de neomentol. Existem ainda traços de outros terpenos (piperitone, pulegona, β -cariofileno, β -cariofileno-epóxido, α -pineno, β -pineno, germacreno D, 1,8-cineol, linalol, mentofurano, canfeno) (RAJESWARA RAO, 1999).

II. 2.2. *Matricaria recutita*:

A camomila (*chamomilla recutita* [L.]) pertence à família compositae é originária da Europa e norte e regiões situadas à leste da Ásia. Esta é cultivada na Europa, norte e sul da América. É uma planta anual, monóica, ereta, muito ramificada, com aproximadamente 60 cm de altura. Apresenta folhas alternadas, bipinatissectas e tripinatissectas, com segmentos lineares, agudos, verde-claros, lisos na parte superior. Inflorescência em capítulos, com dois tipos de flores, agrupadas em corimbos. Flores centrais hermafrodita, actinomorfas, de corola tubulosa, amarela, flores marginais femininas, zigomorfas, de corola ligulada, branca, lígula tridentada no ápice, de até 1 cm de comprimento por 3 mm de largura, flores agrupadas sobre receptáculo cônico, oco. O fruto é do tipo aquênio, cilíndrico, truncado no ápice (BUSTAMANTE, 1987; BOX-MADUENO, 1973).

No Brasil, a camomila (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert), é a planta medicinal com a maior área de cultivo. O Paraná destaca-se como o maior produtor, com área cultivada de 700 ha e produção de cerca de 260 t, o que atende a 74% do consumo nacional, que é de 350 t (DALLA COSTA, 2001; CORRÊA JÚNIOR *et al.*, 2003). Parte da camomila consumida no País é importada da Argentina, principal produtor mundial (CURIONI, 2004). O aumento da produção brasileira e, capítulos florais de boa qualidade, possibilitariam a exportação para outros países (CORRÊA JÚNIOR, 1994).

SCHILCHER (1987) relata que a qualidade do solo não tem muita influência sobre a composição do óleo essencial. No entanto, o teor de nitrogênio, potássio e fósforo, principalmente a relação N:P e N:K possuem uma influência sobre o desenvolvimento da

planta, bem como a floração e a produção de flores. Adubações com doses crescentes de nitrogênio provocam atraso na floração e isto reflete indiretamente no óleo essencial. O autor chama a atenção para o fato que a composição do óleo essencial modifica-se quantitativamente e/ou qualitativamente, principalmente pela temperatura e pela influência da luz.

Os constituintes químicos da planta e em especial do óleo essencial, que está localizado nos canais secretos e glândulas multicelulares individuais nas flores e receptáculos, implicam em variados usos e um largo efeito curativo. Na camomila, cerca de 120 substâncias químicas foram identificadas: 28 terpenóides (os mais importantes entre eles são: o (-)- α -bisabolol, camazuleno, óxido bisabolol, etc.); 36 flavanóides (apigeninas, etc.) e 52 outras substâncias orgânicas (ácidos orgânicos, cumarinas, colina, etc.) (CORRÊA JUNIOR, 1994 & WAGNER E BLADT, 1995).

O óleo essencial da camomila tem efeito calmante, antiinflamatório, analgésico, anti-espasmódico, carminativo, cicatrizante e emenagogo; é utilizado em cólicas intestinais, além da fitocosmética (WEIZMAN *et. al.*, 1993; RODRIGUEZ *et al.* 1996; NASREEN E KLAN).

II.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

Os métodos de extração variam conforme a localização do óleo essencial na planta e com sua proposta de utilização do mesmo. Os métodos mais comuns são:

II. 3.1. Enfloração (enfleurage)

Esse método já foi muito utilizado, mas atualmente é empregado apenas por algumas indústrias de perfumes, no caso de algumas plantas com baixo teor de óleo de alto valor comercial.

É empregado para extrair o óleo volátil das pétalas de flores (laranjeira, rosas, etc); as pétalas são depositadas, à temperatura ambiente, sobre uma camada de gordura, durante um certo período de tempo. Em seguida, as pétalas esgotadas são substituídas por novas até a saturação total, quando a gordura é tratada com álcool. Para se obter o óleo volátil, o álcool é destilado a baixa temperatura: o produto obtido possui alto valor comercial.(RAMOS, 2005).

II. 3.2. Arraste por vapor d'água

Em pequena escala, emprega-se o aparelho de Clevenger. O óleo volátil obtido, após separar-se da água, deve ser seco com Na_2SO_4 anidro. Esse procedimento, embora clássico, pode levar à formação de artefatos em função da alta temperatura empregada. Preferencialmente, esse método é utilizado na extração de óleos de plantas frescas. A Farmacopéia Brasileira IV preconiza o uso de um aparelho tipo Clevenger, com modificações (RAMOS, 2005).

O processo de destilação por arraste a vapor de plantas tem sido estudado pelo laboratório de separação do departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (PINHEIRO *et al.*, 1989,1992-a-b), só para citar alguns.

A destilação por arraste a vapor pode ser subdividida em três categorias: (i) destilação com água, (ii) destilação com água e vapor e (iii) destilação com vapor direto.

As três categorias envolvem vários processos físico-químicos e estão sujeitos às mesmas considerações teóricas. Os principais efeitos que acompanham o processo de destilação por arraste a vapor são: (i) difusão dos óleos essenciais em água quente através das membranas da matéria prima – hidrodifusão, (ii) hidrólise de certos componentes do óleo essencial e (iii) decomposição ocasionada pelo calor. Os três efeitos podem ocorrer simultaneamente, com um afetando o outro. A taxa de difusão aumentará em função do aumento da temperatura. Por sua vez, como produto da hidrólise é solúvel na água, esta mistura afetará o processo da difusão.

II. 3.3. Extração com Solventes Orgânicos

O processo comercial de extração com solventes orgânicos foi primeiramente usado, na obtenção da essência de flores, por ROBIQUET (1835). Nos anos seguintes BUCHNER (1836) e FAVROT (1838), citados por GUENTHER (1972), usaram o mesmo processo com diferentes solventes. Gradualmente, este método atraiu a atenção das indústrias no sul da França, substituindo o processo de "enfleurage", que consistia em extrair os óleos essenciais das flores através de gorduras, vegetal ou animal.

O princípio de extração com solventes é simples: flores frescas são colocadas no extrator com éter de petróleo (purificado) à temperatura ambiente. O solvente penetra nas flores e dissolve o princípio ativo juntamente com algumas graxas, compostos albuminosos e pigmentos. A solução é enviada a um evaporador e concentrada a baixa temperatura, sendo o solvente, desta forma, recuperado.

Obtém-se, desta maneira, o que chamamos de "concreto". Para se obter a fração conhecida como "abstrato" a mistura obtida da evaporação do éter de petróleo é re-dissolvida em etanol, que dissolverá os diversos componentes do óleo essencial, permanecendo insolúveis as substâncias de natureza graxa.

A extração com solventes pode ser aplicada com vantagens, somente aos extratos finos e caros, particularmente às flores que se degradam facilmente na temperatura da hidrodestilação.

Se por um lado, os extratos obtidos neste processo apresentam uma coloração forte, devido aos pigmentos não voláteis da matéria prima, por outro, os extratos obtidos por hidrodestilação apresentam uma coloração clara.

O fator mais importante para o sucesso da extração são a eficiência e a seletividade aliada ainda à qualidade do solvente empregado. O solvente ideal deve possuir várias propriedades:

1. Ser seletivo, ou seja, dissolver completa e rapidamente todos os princípios ativos com o mínimo de outros materiais inertes como graxas, pigmentos e compostos albuminosos,
2. Possuir baixo ponto de ebulição,
3. Não solubilizar a água presente nas flores, para evitar acúmulo no solvente,
4. Ser quimicamente inerte, isto é, não reagir com os constituintes do óleo essencial,
5. Ter um ponto de ebulição uniforme, isto é, evaporar completamente sem deixar resíduo nem cheiro, como por exemplo, o éter de petróleo.
6. Deverá ser barato, e se possível, não inflamável.

Embora tenham sido experimentados inúmeros solventes, o éter de petróleo, altamente purificado, continua a apresentar melhores resultados, seguido pelo benzeno. O primeiro preparado especificamente através de repetidas retificações, é composto de parafinas saturadas, especialmente pentano e hexano, com ponto de ebulição não superior a 75°C. O benzeno é purificado por destilação fracionada. Porém, é um solvente deletério e cancerígeno.

Mais recentemente, novos solventes foram testados: etanol, acetona, ácido acético, etc. No entanto, na indústria alimentícia só é permitida a utilização do etanol, isopropanol e, em alguns casos, a acetona, como solventes, por apresentarem níveis residuais mais baixos que os demais solventes. Mas, o etanol não pode ser usado na extração de flores frescas, porque solubiliza a água contida nas mesmas, contudo pode ser usado na extração de flores previamente secas. Com algumas flores frescas (tuberosas, por exemplo) o etanol desenvolve um odor desagradável; no jasmim, fornece um extrato escuro e uma massa sólida que possui um odor semelhante ao melaço de cana-de-açúcar. Por outro lado, pode ser usado, sem restrições, na obtenção de pigmentos resinosos, como por exemplo, cúrcuma, baunilha, aipo, gengibre, etc. (GUENTHER, 1972).

II.3.3.1. Tipos de Extratores

O equipamento de extração de óleo essencial com solventes voláteis é relativamente complicado e oneroso, se comparado ao de hidrodestilação. Os extratores utilizados são de dois tipos: fixo e giratório GUENTHER (1972). O primeiro extrator contínuo foi desenvolvido por GARNIER (1921), conforme pode ser visto na Figura 2.1.

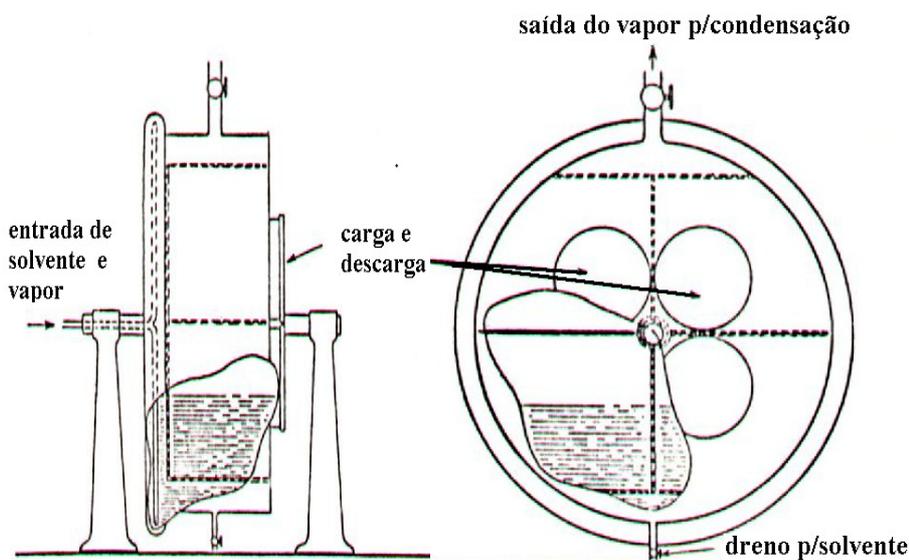


Figura 2.1 - Extrator rotatório contínuo - tipo Garnier

As vantagens do processo contínuo em relação ao processo estacionário são evidentes. O movimento rotacional do extrator favorece um contato maior entre a matéria prima e o solvente, resultando em um rendimento maior. As perdas por evaporação são reduzidas, visto que o solvente cobre somente o fundo do tambor e não todo o material, como no caso dos extratores estacionários.

São necessários de 160 a 170 litros de solvente para extrair 100 kg de flores. A perda de solvente para 100 kg de flores é em torno de 8 a 10 litros, mas pode ser reduzida usando-se condensadores para recuperação de solvente. Um extrator rotatório faz o trabalho de 3 ou 4 extratores estacionários dispostos em bateria. Não obstante ser superior, em vários pontos, ao extrator estacionário, o extrator rotatório contínuo apresenta algumas desvantagens, tais como não ser recomendável para vegetais volumosos, como a lavanda, que não podem ser carregados e descarregados fáceis e rapidamente.

Os extratores estacionários consistem, principalmente, em destiladores para o fracionamento do solvente e para a concentração da solução de óleo, em baterias de extração. Uma bateria é formada por três ou quatro extratores, quatro ou cinco tanques metálicos para solvente e solução, além de um evaporador destinado a concentrar a solução de óleo.

Os dois tipos de extratores: rotatório e estacionário utilizam o sistema contra-corrente, ou seja, o extrato (solvente + óleo) do último extrator é adicionado no primeiro extrator, e assim sucessivamente. O conjunto giratório gira por uma hora a frio e mais meia hora com vapor na camisa. Em ambos os processos, cerca de 90% do solvente são recuperados por ebulição à pressão ambiente e o resto é retirado sob vácuo.

Removido o solvente, resta um resíduo semi-sólido, formado pela mistura do óleo essencial com quantidades de ceras, resinas e corantes. A separação é feita a frio, com etanol, na qual a maioria das ceras e resinas é insolúvel: a eventual permanência de traços é eliminada pelo resfriamento a -20°C e filtração. O extrato resultante contém óleo essencial, etanol e algum corante da flor, solúvel no éter. Removido o etanol, resta a essência.

II. 3.3.2. Óleos Voláteis Obtidos por Extração com Solventes Orgânicos

Os óleos extraídos por solventes orgânicos são relativamente escuros, pois contêm os pigmentos da planta que não são voláteis. Particularmente, no caso da extração de sementes há uma grande quantidade de óleos não voláteis (óleo vegetal, graxas, parafinas, etc.).

Uma equipe da estação experimental de agricultura de Möchern, perto de Leipzig, na Alemanha (GUENTHER, 1972), determinou a percentagem de óleo vegetal contido em algumas sementes, usando-se éter de petróleo como solvente, conforme consta na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Relação de óleo volátil e não volátil de sementes [GUENTHER, 1972]

Sementes	Óleo não volátil (%)	Óleo volátil (%)
Anis	18,59	2,97
Cominho	16,06	4,82
Aipo	31,32	3,03
Coentro	26,40	1,11
Erva-doce	16,71	4,51

Durante as extrações com as sementes, foi recuperada uma parte do óleo volátil, conforme mostra a Tabela 2.1. Verificou-se que quando há uma quantidade relativamente

grande de óleos não voláteis, eles são capazes de reduzir a pressão de vapor e, conseqüentemente a taxa de vaporização dos óleos voláteis dissolvidos nos mesmos, ou seja, há uma tendência do óleo não volátil reter pequenas quantidades de óleo volátil.

II. 3.3.3. Propriedades dos Sólidos Particulados

O conhecimento das propriedades dos sólidos particulados é fundamental para o estudo de muitas operações unitárias como mistura, fragmentação, peneiramento, fluidização, armazenamento, separações mecânicas, adsorção, escoamentos de fluidos através de leitos granulares e extrações sólido/líquido ou sólido/gás.

De uma maneira geral as propriedades são de duas categorias:

- 1- as que só dependem da natureza das partículas \Rightarrow forma, dureza, densidade, calor específico e condutividade das partículas,
- 2- as que se associam com todo o sistema \Rightarrow densidade aparente, área específica, condutividade, permeabilidade e o ângulo de repouso natural.

Na segunda categoria, a propriedade passa a ser uma característica da amostra e não do sólido em si. Por exemplo, as propriedades do leito poroso constituído das partículas sólidas separadas umas das outras, dependem principalmente da porosidade do leito, que por sua vez está associada com a distribuição granulométrica das partículas além de outros fatores (GOMIDE, 1983).

II. 3.3.4. Teoria da Extração de Sólidos com Solventes Orgânicos (TREYBAL, 1977)

O método de extração com solventes orgânicos depende da distribuição e proporção do constituinte solúvel no sólido, da natureza dos sólidos e do tamanho das partículas. À medida que a extração prossegue, a velocidade de extração diminui porque o gradiente de concentração do soluto no solvente diminui, enquanto aumenta a viscosidade do solvente devido a grande quantidade do soluto.

Alguns fatores influenciam na velocidade de extração como o tamanho das partículas sólidas; a seletividade do solvente e uma baixa viscosidade. Às temperaturas mais altas,

frequentemente, aumentam a solubilidade do soluto no solvente e a agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente.

Os cálculos para uma extração sólido/líquido em batelada podem ser feitos da seguinte maneira, considerando-se que a Figura 2.2 representa a operação toda, ou seja, mistura, agitação e separação mecânica das fases.

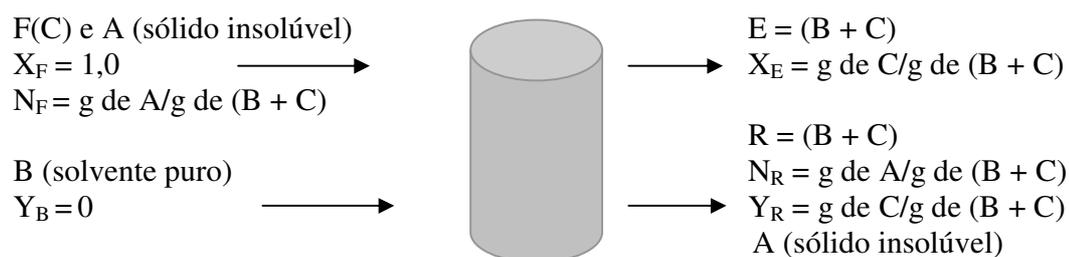


Figura 2.2. Balanço de massa em um sistema de extração batelada.

O balanço de massa global será: $F + B = R + E$

Balanço de massa do soluto C: $F \cdot X_F + B \cdot Y_B = R \cdot Y_R + E \cdot X_E$

Balanço de massa do solvente B: $B = E (1 - X_E) + R (1 - Y_R)$

Sendo:

F = alimentação do soluto (C)

B = solvente puro

R = retenção do solvente e soluto no sólido insolúvel (B+C), após filtração a vácuo

E = extrato com grandes quantidades de solvente e soluto (B + C)

A = entrada e saída do sólido insolúvel

X, Y = g de C/g de (C + B) \Rightarrow razão mássica de soluto livre de sólido insolúvel

N = g de A/g de (C + B) \Rightarrow razão mássica de sólido insolúvel em uma mistura

Considerações:

- (i) A quantidade de sólido "A" é insolúvel no solvente, portanto a quantidade de sólido que entra = sai.
- (ii) Para o solvente "B" puro, $N=Y=0$ e para o sólido seco, $X=1,0$

II.4. QUANTIFICAÇÃO DA CLOROFILA

II.4.1. Extração da Clorofila

Em biologia, pigmentos são os compostos químicos responsáveis pelas cores das plantas ou animais. Quase todos os tipos de células, como as da pele, olhos, cabelos etc. contém pigmentos. Seres com deficiência de pigmentação são chamados albinos. Os pigmentos agem absorvendo seletivamente algumas partes do espectro (ver luz) e refletindo as outras.

A clorofila é o grupo de pigmentos fotossintéticos presente nos cloroplastos das plantas, a intensa cor verde da clorofila se deve a suas fortes absorções as regiões azuis e vermelhas do espectro eletromagnético, e por causa destas absorções a luz que ela reflete e transmite parece verde.

A clorofila é um pigmento clorínico, relativo à porfirina contendo um composto de ferro conhecido como heme. No centro do anel há um íon de magnésio. As cadeias laterais variam em certo nível entre as diferentes formas de clorofila encontradas em diferentes organismos – clorofila "A" é sempre presente, mas também ocorrem clorofilas "B" e "C" em outros grupos. A clorofila em plantas verdes consiste em duas formas, clorofila A e B e, em ambos os casos o íon de magnésio é central na molécula. A Figura 2.3 ilustra a estrutura química da clorofila a e b.

A: $C_{66} H_{72} O_5 N_4 Mg$ clorofila a: R- CH_3

B: $C_{66} H_{70} O_6 N_4 Mg$ clorofila b: R- $CH=O$

Diversos tipos de solventes podem ser utilizados na extração de clorofila de plantas (SISTAK, 1971). Utilizar-se-á o procedimento citado por HOLM (1954) usando o solvente acetona nas proporções de 80% e 100% em solução com água. A quantidade de material de

plantas utilizada para extração do pigmento deve ser escolhida de acordo com a concentração de pigmento no extrato, cuja absorvância esteja dentro da faixa de 0,2 a 0,8, obedecendo a Lei de Lambert-Beer para determinação de clorofila (BRUINSMA, 1963).

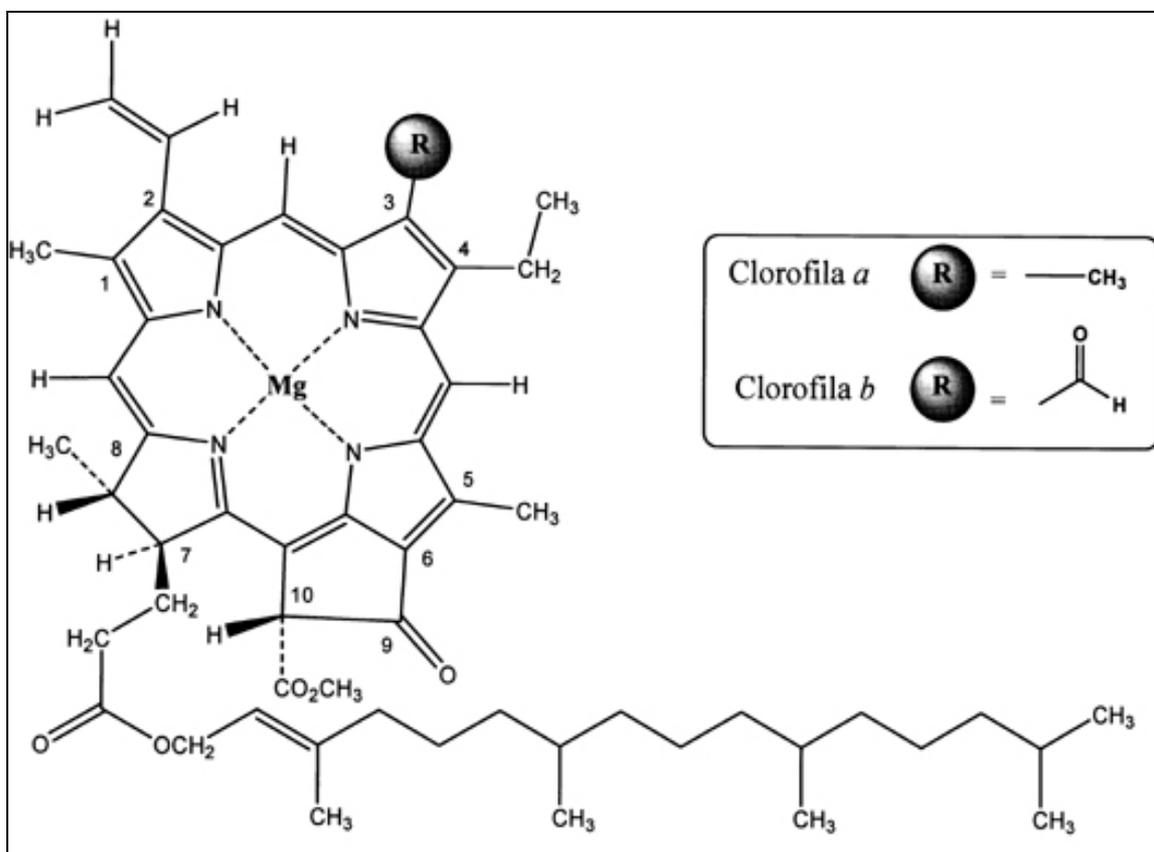


Figura 2.3 – Estrutura química da clorofila a e b

(<http://www.scielo.br/img/revistas/cr/v35n3/a43fig01.jpg>)

O procedimento para a extração do pigmento das plantas consiste em tomar uma quantidade pequena de folhas das plantas e macerá-las com um pistão-homogenizador, adicionando uma pequena quantidade de solvente durante a trituração para manter a homogeneização a frio durante a extração.

Para evitar a destruição do pigmento, pela oxidação da atividade da clorofilase, a trituração e extração do material devem ser feitas no escuro, isentos de luz, usando um solvente puro e à temperatura baixa.

II.5. METODOS DE ANÁLISE DOS EXTRATOS DE MENTA

II.5.1. Espectrofotometria UV-VIS

Se um feixe de luz branca passar através de uma cubeta de vidro cheia com um líquido, a radiação emergente será menos intensa do que a incidente. A diminuição da intensidade pode ser aproximadamente igual em todo o intervalo de comprimento de onda ou pode apresentar diferente amplitude para diferentes cores. Essa perda é devida, em parte a reflexões nas superfícies e, em parte à dispersão por qualquer partícula em suspensão, mas, acima de tudo, é devida à absorção da energia radiante pelo líquido.

A amplitude com que a energia é absorvida pelo líquido é geralmente maior para algumas cores, que constituem a luz branca, do que para outras, com o resultado de que o feixe emergente é colorido. Na Tabela 2.2 estão representadas as cores da radiação com intervalos de comprimentos de onda sucessivos, juntamente com seus complementos. Estes intervalos são apenas aproximados, pois diferentes observadores podem fazer leituras diversas. A cor aparente da solução é sempre o complemento da cor absorvida.

Neste caso restringiu-se a observação à região visível do espectro, mas vários conceitos e métodos analíticos seguem o mesmo princípio tanto na região do ultravioleta como na região do infravermelho.

Qualquer substância solúvel colorida pode ser determinada quantitativamente por absorção de radiação na região do ultravioleta e visível, e até mesma muita substância que reaja com elas formando um composto intensamente colorido.

A designação geral para análises químicas mediante medidas de absorção da radiação é *Absorciometria*. Enquanto a *Calorimetria* pode ser aplicada apenas em relação à região visível do espectro, a *Espectrofotometria* é uma divisão da absorciometria que se refere particularmente ao uso do espectrofotômetro (EWING, 1972).

MORAES (2000) utilizou a espectrofotometria para avaliar a clarificação e redução de turbidez de soluções de chá de *Stévia rebaudiana* mediante adsorção em zeólitas modificadas.

Tabela 2.2. Cores da Radiação Visível (EWING, 1972).

Intervalo Aproximado do Comprimento de Onda (nm)	Cor absorvida	Complemento
400-465	Violeta	Verde-amarelo
465-482	Azul	Amarelo
482-487	Azul-esverdeado	Alaranjado
487-493	Turquesa	Vermelho-alaranjado
493-498	Verde-azulado	Vermelho
498-530	Verde	Vermelho-púrpura
530-559	Verde-amarelada	Púrpura-avermelhado
559-571	Amarelo-verde	Púrpura
571-576	Amarelo-esverdeado	Violeta
576-580	Amarelo	Azul
580-587	Laranja esverdeado	Azul
587-597	Alaranjado	Azul-esverdeado
597-617	Laranja-avermelhado	Turquesa
617-780	Vermelho	Turquesa

II.5.2. Cromatografia Gasosa

II.5.2.1. Aspectos Históricos da Cromatografia

Os termos “cromatografia”, “cromatograma” e “método cromatográfico” são atribuídos ao botânico russo Mikhael Semenovich Tswett, que em 1906 utilizou estes termos em dois trabalhos descrevendo suas experiências na separação dos componentes de extratos de folhas e gema de ovo, onde foram utilizadas colunas de vidro, recheadas com vários sólidos, finamente divididos, e arrastou os componentes com éter de petróleo. O nome deriva das palavras gregas “chrom” (cor) e “graphe” (escrever), embora o processo não dependa da cor, exceto para facilitar a identificação dos componentes separados.

Apesar de algumas experiências anteriores, considerou-se que a época moderna da cromatografia começou na década de 30, quando KUHN E LEDERER redescobriram e aperfeiçoaram a cromatografia em coluna, repetindo as experiências de TSWETT, separando e identificando as xantofilas da gema de ovo, usando uma coluna recheada com carbonato de cálcio pulverizado e éter de petróleo como fase móvel.

Em 1941, MARTIN E SYNGE anteciparam o surgimento de duas novas técnicas: cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Por este trabalho receberam o Prêmio Nobel em 1952. Martin participou em outros desenvolvimentos importantes: com Consden e Gordon, re-introduziu a cromatografia de papel; com Howard, desenvolveu a cromatografia líquida aplicando as chamadas “fases reversas”, e com James, atualizou a cromatografia gás- sólido.

Estudos na década de 60 aperfeiçoaram os sistemas de bombeamento e detecção da CLAE, comprovando que a utilização destes equipamentos, operando com fase móvel sob pressão e métodos de detecção sensíveis, possibilitam análises de rapidez comparáveis às de cromatografia gasosa, com resultados altamente satisfatórios.

A partir dos anos 70 ocorreu um avanço considerável na cromatografia líquida moderna. O progresso foi gradual e atingiu o atual nível de sofisticação que a CLAE apresenta devido a um revolucionário desenvolvimento tecnológico (COLLINS *et al.* 1997).

II.6.ZEÓLITAS

II.6.1.Histórico das Zeólitas

O termo “zeólitas” foi utilizado inicialmente em 1756 pelo mineralogista CRONSTED, para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares à troca de íons e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, que deriva das palavras gregas, **zeo:** que ferve e **lithos:** pedra (GIANETTO, 1990).

Em 1862, St. Clarie Deville registrou a primeira síntese hidrotérmica de uma zeólita, a levinita. Em 1925, WEIGEL E STEINHOFF observaram pela primeira vez o efeito de

peneira molecular usando a chabazita, enquanto TAYLOR E PAULING determinaram as primeiras estruturas zeolitas, em 1930. Em 1932, MCBAIN introduziu o termo “peneira molecular”.

A partir de meados dos anos 30, BARRER começou um trabalho pioneiro e sistemático sobre a adsorção e a síntese de zeólitas. Seu trabalho despertou o interesse de MILTON E BRECK da divisão Linde da Union Carbide Corporation na síntese de zeolitas para separação e purificação do ar. No início dos anos 50, eles descobriam algumas das zeolitas de maior importância comercial: A, X, e Y. Em 1954, a Union Carbide começou a comercializar zeolitas sintéticas para secagem de gases refrigerantes e gás natural. Em 1959, a Union Carbide passou a comercializar um processo (“Isosiv”) para separação de parafinas normais das ramificadas, com base na seletividade de forma das zeolitas, e também um catalisador de isomerização com base na zeólita Y.

Em 1962, a Móbil Oil Co. Introduziu a utilização da zeólita sintética X, contendo cátions de terras raras, como componente do catalisador de craqueamento (chamado Durabed-5) e dois anos depois lançou catalisadores á base de zeólita Y. Na segunda metade da década de 60, a Móbil registrou a síntese de zeolitas ricas em Si, como a Beta e a ZSM-5 (MFI), usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura (“templates”).

Em 1969, Grace e colaboradores descreveram a primeira modificação química, baseada na calcinação a vapor da zeólita Y, originando a forma ultraestável (USY).

Em 1974, HENKEL introduziu a zeólita A nos detergentes, para permitir sua utilização com águas duras, em substituição aos fosfatos até então usados e nocivos ao meio ambiente.

Ao longo da década de 70, as zeólitas Y passaram a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitas.

Nos anos 80 e 90, houve um grande impulso nos estudos visando a síntese de peneiras moleculares á base de aluminofosfatos (SAPO, AIPO, etc.) e metalossicatos (GaZSM-5), e

ainda as modificações químicas das zeólitas, tais como desaluminização, síntese secundária, entre outras (MONTEIRO, 1995).

II. 6.2. Definição de Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura compõem-se de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligada entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos, podendo ser considerados polímeros inorgânicos cristalinos.

Os átomos de Al ou Si (chamados átomos T) ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam seus vértices. O fato dos átomos de oxigênio ser compartilhados com átomos T vizinhos faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de O do que átomos T (Si ou Al).

Como o Al é trivalente, existe um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions. O número de átomos desses cátions será igual ao número de átomos de Al caso os cátions sejam monovalentes, igual á metade de átomos de Al se estiver tratando-se de cátions divalentes, e finalmente, igual a 1/3 do número de átomos de Al se forem utilizados cátions trivalentes.

Assim, a estrutura da zeólita pode ser representada por:



Onde M é o cátion de compensação de valência **n** e o número total de tetraedros na cela unitária da estrutura zeolítica é **x+y**.

Nas zeólitas naturais, o cátion M freqüentemente é Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^+ ou Ba^{2+} . Nas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, proveniente diretamente da síntese ou por trocas iônicas posterior, sendo os principais Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , La^{3+} , cátions orgânicos diversos, geralmente usados como direcionadores de estrutura “templates”, tais como o cátion tetrapropilamônio.

Segundo a regra de LOWENSTEIN, dois tetraedros de Al não podem ser vizinhos, isto significa que em uma zeólita, $Si/Al > 1$ ou ainda SiO_2/Al_2O_3 (SAR-razão sílica-alumina) > 2 (MONTEIRO, 1995).

As zeólitas com elevados valores de SAR possuem pequena quantidade de alumínio. Desta forma, o espaçamento entre os átomos de alumínio, devido ao seu reduzido número, promove um aumento na distância média entre os sítios adjacentes aniônicos (AlO_2) na estrutura zeolítica. Logo, zeólitas que apresentam tal dispersão em sua estrutura, acomodam com mais facilidade cátions monovalentes, aumentando a dificuldade de um cátion divalente em satisfazer os campos de dois sítios aniônicos adjacentes. Como resultado, nota-se que a preferência por cátions polivalentes é reduzida à medida que o número de alumínios na rede cristalino diminuiu (GIANNETTO, 1990).

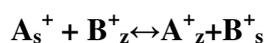
O efeito inverso é verificado para zeólitas que apresentam pequenos valores de SAR, como é o caso das zeólitas X e A. Nestas zeólitas, a grande quantidade de alumínio na estrutura aproxima os centros ácidos, e conseqüentemente, as cargas negativas ficam muito próximas. Esta proximidade permite a acomodação de cátions polivalentes e altamente polarizados (MORAES, 2000).

II. 6.3. Troca Iônica

O processo da troca iônica envolve o contato de uma fase fluída livre (líquida), com uma fase rígida (sólida), granulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente uma, ou mais de uma entre as espécies contidas inicialmente na fase fluída (RUPP e SOUZA-AGUIAR, 1995).

Nas zeólitas, a troca iônica ocorre ao colocá-la em contato com uma solução aquosa das espécies de interesse a uma temperatura selecionada. Os cátions presentes na solução difundem-se para o interior da estrutura da zeólita e substitui os cátions de compensação, até se atingir o equilíbrio.

Se os cátions forem monovalentes, a equação de equilíbrio pode ser escrita da seguinte forma:



Onde A é o cátion a ser introduzido, sendo A_s quando está em solução e A_z quando está compensando a zeólita. B é o cátion de compensação da zeólita de partida, B_z quando está compensando os alumínio da zeólita e B_s , quando está em solução (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A troca iônica, enquanto processo, é utilizada largamente na modificação de zeólitas com fins catalíticos ou de absorventes seletivos.

A propriedade de troca iônica nas zeólitas foi descoberta há mais de 100 anos atrás. A primeira utilização comercial foi o abrandamento de água industriais e domésticas por meio da utilização da zeólita, que recebia o nome de “Permutita”.

O comportamento da troca iônica nas zeólitas depende dos seguintes fatores:

- A natureza das espécies catiônicas, o tamanho, a carga e o grau de hidratação do cátion;
- A temperatura do sistema;
- A concentração das espécies catiônicas em solução;
- As espécies associadas aos cátions em solução;
- O solvente empregado, que geralmente é a água;
- A característica estrutural da zeólita em questão.

A fim de se conhecer melhor o processo de troca iônica em zeólitas, algumas propriedades merecem destaque, tais como o efeito da distribuição iônica, a capacidade e seletividade da troca iônica, entre outras secundárias (RUPP e SOUZA-AGUIAR, 1995).

II. 6.4. Estrutura das Zeólitas

A estrutura de uma dada zeólita define, em grande extensão, sua possível aplicação industrial tanto em processos físicos de separação como nos processos químicos, petroquímicos e de refino. Estes processos são, em geral, produtos do efeito da seleção molecular que a estrutura zeolítica exerce sobre as diferentes moléculas de reagentes e

produtos. Esta seleção molecular depende do tamanho e da forma dos canais e cavidades da zeólita e das dimensões das moléculas de reagentes e produtos que queiram penetrar em seus poros. Desta forma, a compreensão dos processos industriais que envolvem zeólitas exige implicitamente o conhecimento das estruturas porosas destes sólidos (GIANNETTO, 1990).

De acordo com seu diâmetro de poro, as zeólitas podem ser classificadas da seguinte maneira:

Tabela 2. 3: Classificação das Zeólitas com Relação ao Tamanho dos Poros (MONTEIRO 1995).

Poro da Zeólita	Átomos de O na Abertura do Poro	Dimensão do Poro (A)	Exemplo
Extra-grande	>12	$d > 8$	MCM-9
Grande	12	$6 < d < 8$	X, Y, Beta, Mordenita.
Médio	10	$4,5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11.
Pequeno	8	$3 < d < 4,5$	A Erionita.

A unidade de construção primária da zeólita é o tetraedro TO_4 , onde T pode ser Si ou Al. A fim de visualizar mais facilmente a estrutura espacial das zeólitas, Barrer sugeriu a existência de unidades secundárias de construção (“secondary building units” - SBU). Formadas por polígonos ou poliedros de tetraedros TO_4 . Atualmente, considera-se a existência de 16 dessas unidades (Figura 2.4).

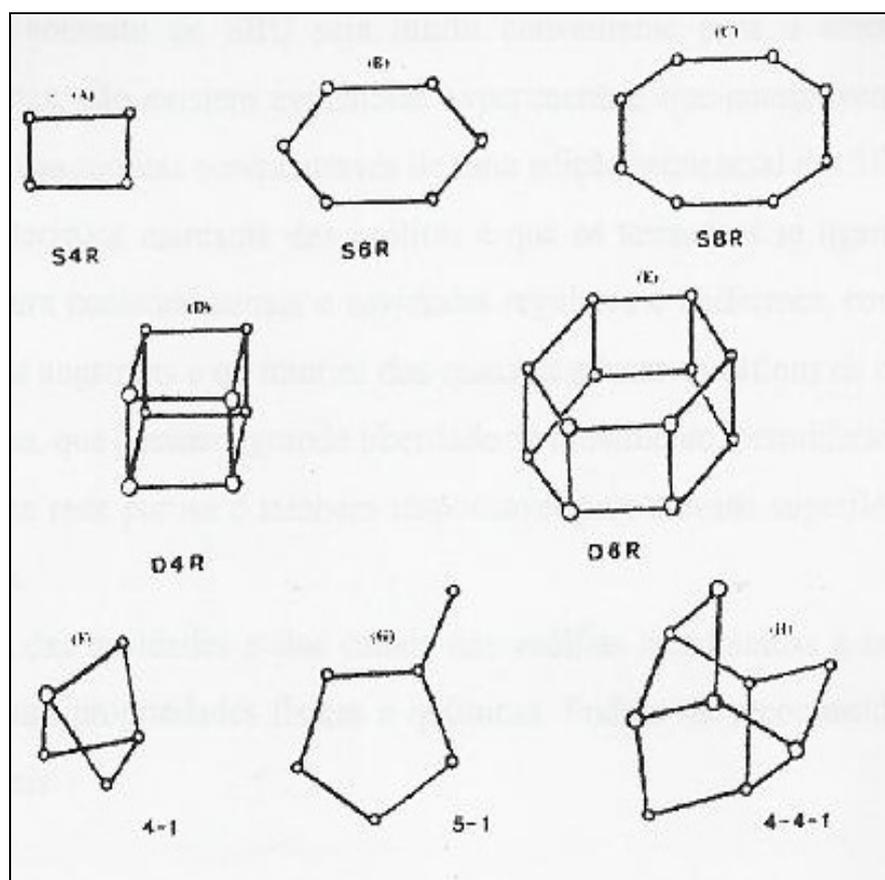


Figura: 2.4. Unidades de Construção Secundárias – SBUs (MONTEIRO, 1995).

Muitas vezes, as estruturas zeolíticas são descritas através de unidades poliédricas (Figura 2.5). São conhecidas mais de uma centena de estruturas zeolíticas, embora milhares tenham sido propostos. Apenas cerca de uma dezena tem aplicação comercial.

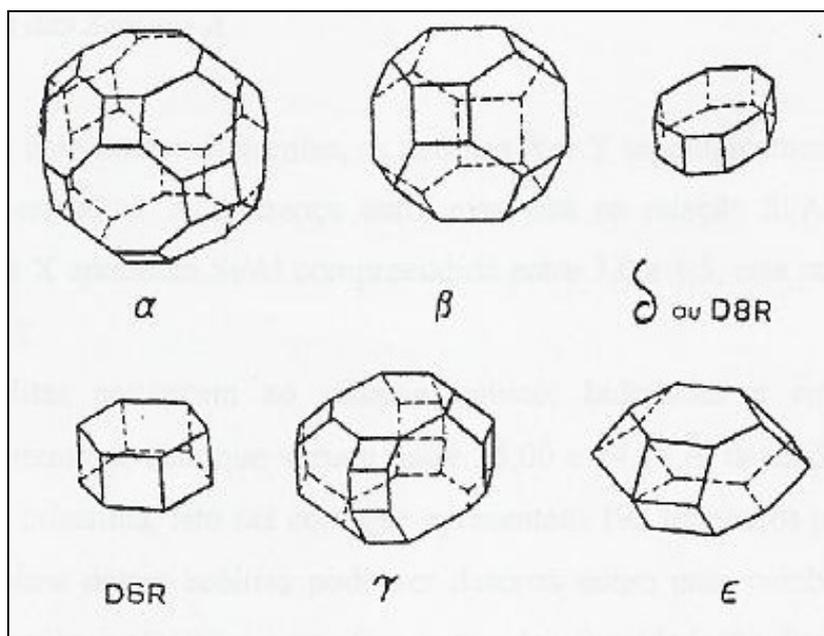


Figura: 2.5. Unidades Poliédricas das Estruturas Zeolíticas (MONTEIRO, 1995).

Embora o conceito de SBU seja muito conveniente para o entendimento da estrutura das zeólitas, não existem evidências experimentais que comprovem a teoria de que o crescimento das zeólitas ocorra através de uma adição seqüencial das SBUs.

Uma característica marcante das zeólitas é que os tetraedros se ligam de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades regulares e uniformes. Possuem dimensões da ordem de alguns angstroms e no interior dos quais se situam os cátions de compensação e moléculas de água, que possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação de suas propriedades físicas e químicas. Podem ser reconhecidos três tipos de sistemas de canais:

- Unidimensional: neste caso os canais não se interceptam (VPI-5, L);
- Bidimensional: dois tipos de canais se interceptam, os quais podem ter ou não as mesmas dimensões (modernita, ZSM-5, ferrierita);
- Tridimensional: os canais se interceptam em três direções. Todos os canais podem ter as mesmas dimensões, independentemente da direção (faujasita, X, Y e A), ou os canais em pelo menos uma das direções têm dimensões diferentes dos demais, como na ofretita (MONTEIRO 1995).

II.6.4.1. Estrutura das Zeólitas X

Ainda que com nomes diferentes, as zeólitas X e Y topologicamente apresentam a mesma estrutura cristalina. A diferença entre elas está na relação Si/Al intra-reticular; enquanto a zeólita X apresenta Si/Al compreendida entre 1,0 e 1,5 esta razão é maior que 1,5 para a zeólita Y.

Estas zeólitas pertencem ao mesmo sistema cúbico; hidratadas e em forma sódica apresentam parâmetros de cela que variam entre 25,00 e 24,18 Å, dependendo da relação Si/Al da estrutura cristalina. Isto faz com que apresentem 192 tetraedros por cela unitária. A estrutura cristalina destas zeólitas pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros (D6R) e octaedros truncados (cavidade β). Dispostos de forma tetraédrica. A união dos anéis $C_6 - C_6$ (D6R) com quatro das cavidades β forma um poliedro no qual encerra uma grande cavidade, a supercavidade α , com um diâmetro interno de 12,3 Å, sendo possível penetra-la através de aberturas ou poros delimitados por anéis de doze membros com abertura livre de aproximadamente 7,4 Å (Figura 2.6).

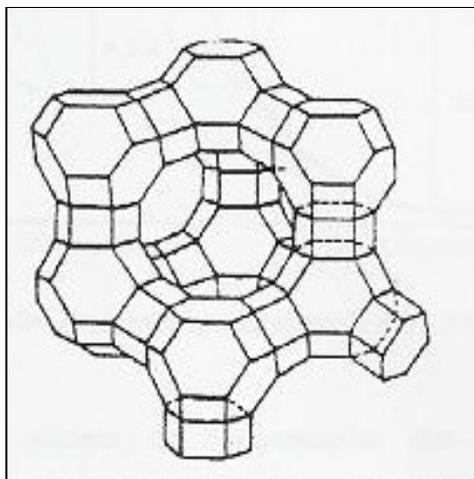


Figura 2.6: Estrutura das Zeólitas X e Y (RUTHVEN, 1984).

São formados dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si (Figura 2.7).

- O primeiro consiste da união das supercavidades α , que se ligam por anéis de doze membros de diâmetro igual a 7,4 Å;
- O segundo consiste da conexão alternada das cavidades β (sodalita) e supercavidades α , separadas por anéis de seis membros de diâmetro 2,2 Å.

Este segundo sistema de canais, devido ao seu pequeno tamanho de poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas de interesse usual, enquanto o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Este último explica a grande utilização industrial destas zeólitas como catalisadores em processos de refino.

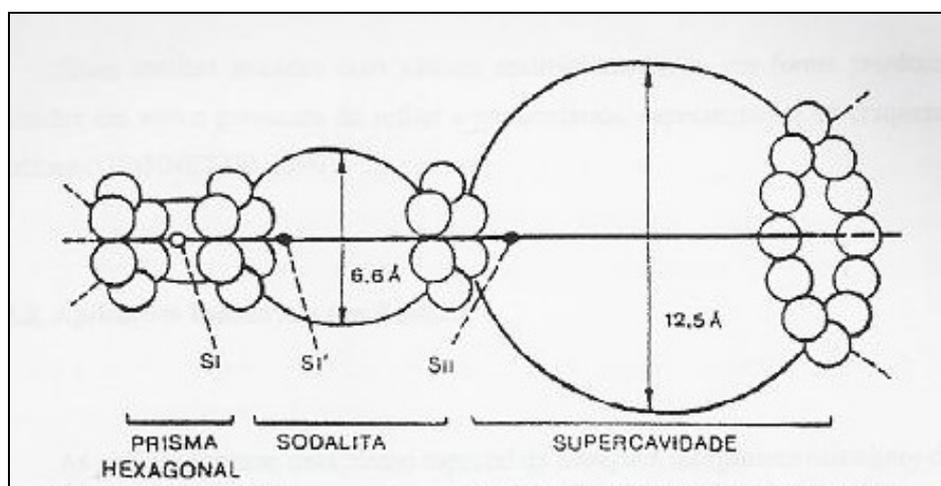


Figura 2.7. Cavidades presentes nas Zeólitas X e Y (MONTEIRO, 1995).

Com relação aos cátions de compensação, têm sido propostas diversas nomenclaturas para designar sua localização dentro da estrutura zeolítica. A mais utilizada é aquela que distingue quatro posições diferentes (Figura 2.8):

- Os sítios S(I) localizados no centro dos prismas hexagonais (D6R);
- Os sítios S(I') situados dentro da cavidade sodalita (β), adjacentes ao prisma hexagonal (D6R);
- Os sítios S(II) situados no mesmo eixo que os sítios S(I) e S(I'), mas localizados dentro da supercavidade, próximos aos prismas hexagonais (D6R);

- Os sítios S(II') localizados dentro da cavidade sodalita (β), próximos aos prismas hexagonais (D6R) e opostos aos sítios S(II).

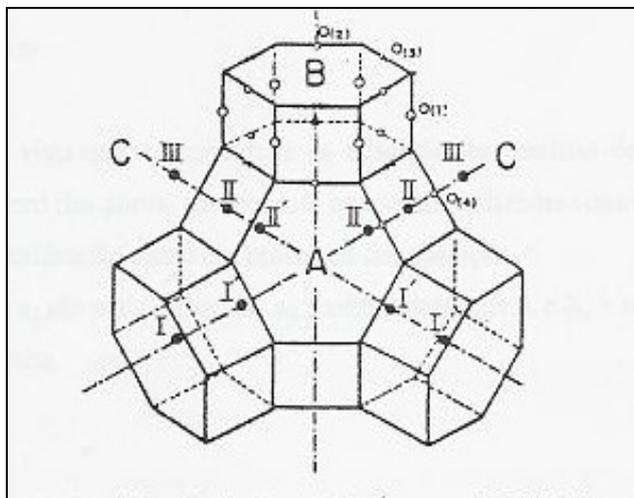


Figura 2.8. Localização dos Sítios Catiônicos e dos Átomos de Oxigênio nas Zeólitas X e Y (GIANNETTO, 1990).

Estas zeólitas trocadas com cátions multivalentes e/ou em forma protônica são utilizadas em vários processos de refino e petroquímica, especialmente no craqueamento catalítico (GIANNETTO, 1990).

II.6.5. Aplicações Industriais das Zeólitas

As zeólitas formam uma classe especial de materiais inorgânicos cristalinos devidos às seguintes propriedades:

- Sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não;
- Sua capacidade de troca iônica, devido, á mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação;
- Sua acidez interna, que permite que atuem como catalisadores de muitas reações orgânicas. Os sítios cataliticamente ativos, ao contrário do que ocorre na maioria dos catalisadores heterogêneos, distribuem-se uniformemente por todo cristal;
- Sua grande estabilidade térmica.

Estas características são responsáveis pelas principais aplicações industriais de zeólitas (GIANNETTO, 1990).

II.6.5.1. Adsorventes

Tendo em vista que a capacidade de adsorção das zeólitas depende do volume poroso e do diâmetro dos poros, isto permite que sejam utilizadas como adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação.

Nestes casos, são mais utilizadas as zeólitas sintéticas A e X, e as naturais erionita, chabazita e modernita.

II.6.5.2. Trocadores Iônicos

Aluminosilicatos ricos em Al tais como as zeólitas A e X possuem grande capacidade de troca iônica, e desta forma são usados como trocadores iônicos para a redução da dureza de águas domésticas e industriais e para tratamento de águas residuais e efluentes.

Nos últimos tempos, esta capacidade de troca tem sido aproveitada com a utilização de certas zeólitas naturais como suporte de fertilizantes, ração animal e purificação de efluentes nucleares (radioativos), pois têm baixo custo e suas especificações de pureza são menos rígidas.

II.6.5.3. Catalisadores e Suportes de Catalisadores

Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a base de zeólitas. Esta substituição dos catalisadores convencionais por zeólitas em vários processos se deve a melhoria na seletividade e atividade da reação. Estas melhorias estão relacionadas a uma maior acidez e a estruturas mais cristalinas, que através do tamanho de seus poros exercem uma seletividade geométrica ou de forma tanto nos reagentes e produtos, como nos estados de transição (GIANNETTO, 1990).

II.7. ADSORÇÃO

II.7.1. Histórico da Adsorção

Sabe-se que um sólido poroso pode reter volumes relativamente grandes de gases condensáveis. Em 1777, FONTANA notou que um carvão vegetal recém-calcinado, e resfriado sobre mercúrio, foi capaz de reter muitas vezes o seu próprio volume de vários gases. No mesmo ano, SCHEELE constatou que o ar expelido de um carvão vegetal em aquecimento era retido novamente no resfriamento, de modo que o ar chegou a preencher oito vezes o espaço ocupado pelo carvão.

Em seguida, foi observado que o volume retido variava de um carvão para outro e de um gás para outro. SAUSSURE em 1814 sugeriu que a eficiência do sólido dependia da área da superfície exposta. Por outro lado, MITSCHERLICH em 1843, enfatizou o sistema de poros no carvão, e estimou seu diâmetro médio como sendo $1/2400$ in. Estes dois fatores, área superficial e porosidade (ou volume de poros), são ainda hoje utilizados no estudo do fenômeno de adsorção, não somente em carvões, mas em uma grande variedade de outros sólidos. Desta forma, verifica-se que a medida de adsorção de gases ou vapores representa uma informação valiosa na determinação da área superficial e da estrutura porosa de um sólido (GREGG e SING, 1982).

II.7.2. Definição de Adsorção

O termo adsorção foi introduzido por KAYSER em 1881, para conotar a condensação de gases em superfícies livres, ao contrário da adsorção gasosa, onde as moléculas de gás penetram na massa do sólido absorvente. Adsorção tem sido internacionalmente definida como o enriquecimento (isto é, adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase em camada interfacial (GREGG e SING, 1982).

No caso de uma interface gás-sólido, as moléculas do gás são atraídas para zona interfacial como conseqüências de forças atrativas exercidas pela superfície.

As forças intermoleculares podem se dividir em dois grupos, conforme sua natureza:

- Forças específicas, que exigem uma característica particular das moléculas como, por exemplo, pontes de hidrogênio entre dois átomos de elevada eletronegatividade pertencentes a moléculas distintas e atrações eletrostáticas entre moléculas polares ou com dipolos permanentes;
- Forças não específicas, forças dispersivas ou forças de London (pertencentes ao grupo das forças de van der Waals), que estão sempre presentes, pois exigem apenas a presença de elétrons. Elas resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica das moléculas vizinhas

É possível afirmar que o fenômeno de adsorção é geral, pois mesmo na ausência de interações específicas existem sempre as forças de London para atraírem as moléculas da fase gasosa para a interface.

A adsorção é um processo exotérmico, portanto a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta, e é geralmente muito pequena para temperaturas superiores à temperatura crítica.

Quando o processo envolve apenas forças de Van der Waals, não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação), trata-se de uma adsorção física. Eventualmente podem se estabelecer ligações químicas com sítios ativos da superfície, conduzindo a formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção, tratando-se de uma adsorção química. Então, neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. No primeiro caso podem se formar camadas moleculares sobrepostas (adsorção em multicamadas), enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida, também chamada monocamada (FIGUEIREDO e ÓRFÃO 2001).

II.7.3. Equilíbrio de Adsorção

Quando um sólido poroso, em um recipiente fechado, é exposto a um gás a uma pressão definida, inicia-se a adsorção do gás e o processo é acompanhado por um aumento na massa do sólido e um decréscimo na pressão do gás. Após um tempo a pressão se torna constante e a massa deixa de aumentar, pois atingindo o equilíbrio. A quantidade de gás

absorvida pode ser calculada a partir da queda de pressão pela aplicação da lei dos gases se o volume do recipiente e do sólido for conhecido, ou pode ser determinado diretamente pelo aumento da massa de sólido.

Neste experimento, o material adsorvido pelo sólido é denominado adsorbato, enquanto o sólido é considerado o adsorvente (GREGG e SING, 1982).

No equilíbrio, a quantidade de um dado gás adsorvido por um determinado adsorvente será tanto maior quanto maior for a área da interface e depende também das variáveis pressões e temperatura. Para a descrição quantitativa do equilíbrio de adsorção, é necessário relacionar n^a , quantidade de gás adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mol/g), com p e T , $n^a = f(t, p)$. Existem três opções para descrição do equilíbrio de adsorção:

- À temperatura constante obtém-se uma isoterma de adsorção, $n^a = f(p)$, forma mais usual de descrever o equilíbrio de adsorção;
- A pressão constante obtém-se uma isobárica de adsorção, $n^a = f(T)$.
- Para uma quantidade adsorvida constante, obtém-se uma isostérica de adsorção, $p = f(T)$.

As quantidades adsorvidas podem ser também expressas em termos a massa, ou volume de gás em CNTP (FIGUEIREDO e ÓRFÃO 2001).

II.7.4. Adsorção em Sólidos Porosos

A adsorção é proporcional á área da interface gás-sólido, de modo que as quantidades adsorvidas só são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica. Isto ocorre no caso de sólidos finamente divididos ou com um sistema de poros bem desenvolvido.

É geralmente conveniente distinguir entre superfície externa e superfície interna, estes últimos refere-se á superfície das paredes dos poros, e geralmente constitui a fração mais importante.

Uma maneira de obter um material poroso consiste em produzir a aglomeração das partículas (partículas primárias) de um sólido finalmente dividido como, por exemplo, aplicando-se temperaturas ou pressões elevadas. Os vazios entre as partículas constituem um sistema poroso. As formas de poros dependerão da distribuição de tamanhos de partículas primárias, do seu modo de empacotamento e da sua forma. Num agregado de partículas esféricas as paredes dos poros serão superfícies curvas, mas o modelo geométrico habitualmente considerado é o de poros cilíndricos. Num aglomerado de placas as paredes dos poros serão superfícies planas, neste caso, pode-se usar um modelo em que os poros são fendas entre placas paralelas (GREGG e SING, 1982).

Outra maneira de produzir um sólido poroso consiste em remover uma parte de um sólido precursor como, por exemplo, o carvão ativado, ou ainda por decomposição térmica.

De acordo com a IUPAC (Internacional Union of Purê and Applied Chemistry), os poros classificam-se em três grupos, de acordo com seu tamanho L (diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda), microporosos ($L < 2\text{nm}$), mesoporosos ($2 < L < 50\text{nm}$) e macroporosos ($L > 50\text{nm}$). A base desta classificação é que cada grupo corresponde um comportamento característico na adsorção.

Há vários mecanismos pelos quais um sólido poroso pode reter um vapor. A fisissorção, que origina multicamadas adsorvidas a temperaturas baixas é o mecanismo responsável pela adsorção em meso e macroporos, e também na superfície externa dos materiais (FIGEIREDO e ÓRFÃO 2001).

As dimensões dos microporos são da ordem de grandeza das dimensões das moléculas, de modo que a adsorção nestes casos tem características especiais, em função da sobreposição dos campos de potencial de adsorção devido á proximidade das paredes dos poros, e esta interação energética tornam-se cada vez maior quanto menor for à distância entre suas paredes. As energias de adsorção elevadas, o adsorvato fica retido num estado condensado e o volume adsorvido a baixas pressões é bastante elevado.

Estas características fazem com que os sólidos microporosos tenham propriedades muito particulares entre os materiais porosos, já que eles reúnem as duas condições

primordiais de adsorção: por um lado a sobreposição dos campos de potencial, e por outro lado, a enorme capacidade de reter uma grande quantidade de adsorvato devido ao seu elevado volume de poros. Pois quanto menor o tamanho dos poros, maior é a capacidade que tem uma superfície de acomodar um maior número dos mesmos, resultando em um sólido com grande capacidade de adsorção (YUNES, 2001).

Um terceiro mecanismo de retenção de vapores em sólidos porosos é a condensação capilar. Na realidade, a pressão de saturação do vapor no interior de um poro é inferior á pressão de saturação do vapor determinada em contato com superfícies sem curvatura. Essa pressão é tanto menor quanto menor a dimensão do poro. Ao determinar experimentalmente a isoterma de equilíbrio de adsorção, n^a versus (p/p_0) , quando se atingir a pressão correspondente á pressão de saturação em poros de um dado tamanho haverá condensação, e esses poros ficarão saturados. Á medida que a pressão for aumentada, poros cada vez maiores vão ficando saturados por condensação do adsorvido (FIGUEIREDO e ÓRFÃO 2001).

II.7.5. Classificação das Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

A análise de diversos resultados experimentais permite classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 2.9.

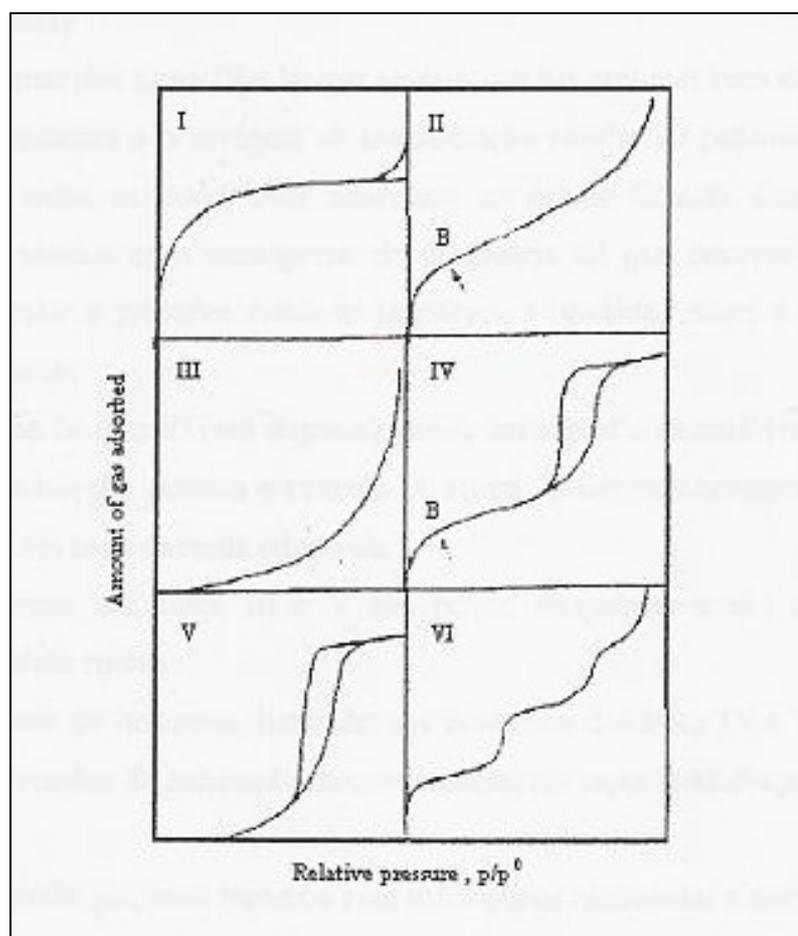


Figura 2.9: Tipos de Isoterma de Equilíbrio de Adsorção (GREGG e SING, 1982)

Cada tipo de isoterma está associado a uma determinada porosidade característica. Em conseqüência, da simples observação de isotermas experimentais Pode-se tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

As isotermas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que começa a se definir de pressões relativas baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos e com áreas externas muito pequenas, como é o caso do carvão ativado e das zeólitas. O patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos e, portanto, a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde á formação de uma camada monomolecular adsorvida nos sítios ativos.

As isotermas do tipo II e III são características de adsorção em multicamadas. Pode ocorrer em sólidos não porosos, quando a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material, em sólidos macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer á pressão de saturação, quando os poros têm forma de fendas.

As isotermas dos tipos IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvato no estado líquido. Estas isotermas são observadas em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores á unidade, como é o caso em poros cilíndricos e cônicos.

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde á capacidade da monocamada em camada adsorvida.

As isotermas dos tipos III e V são pouco freqüentes e são características de interações gás-sólido fracas.

O fenômeno de histerese, ilustrado nas isotermas dos tipos IV e V, está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido nos poros.

Nota-se ainda que, num material com microporos associado a outro tipos de poros onde possa ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar, obtém-se isotermas dos tipos II e IV, respectivamente.

II.7.6. A isoterma de Langmuir

Os dois modelos mais comumente usados para descrever os processos de adsorção em soluções aquosas são os modelos de adsorção propostos por **LANGMUIR e FREUNDLICH, (2002)**.

O modelo de Langmuir estabelece que a adsorção em substratos sólidos pode ser descrita pela seguinte equação:

Modelagem Matemática:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{eq. 2.1})$$

Em termos de absorbância:

$$q = \frac{q_{\max} K_L A}{1 + K_L A} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Ou ainda em termos de unidade arbitrária (ua):

$$q = \frac{\text{ua.mL}}{\xi_{\text{zeólita}}} \quad (\text{eq. 2.3})$$

Sendo:

q é a quantidade por grama de adsorvente; K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir; q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do soluto no adsorvente e A é a leitura de absorbância.

O modelo de Freundlich supõe que a adsorção em substratos sólidos pode ser descrita pela seguinte equação:

$$q = K_F C^{1/n} \text{ ou } q = K_F A^{1/n} \quad (\text{eq. 2.4})$$

Sendo:

q é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente; $1/n$ é o coeficiente (ou grau) de linearidade; K_F é a constante de adsorção de Freundlich e A absorbância na solução.

A habilidade de adsorção de uma superfície pode ser medida por meio da isoterma de adsorção, que em condições de equilíbrio é caracterizada pelo número de mol (ou massa), (q)

adsorvido por grama de suporte. Neste trabalho, utilizou-se absorvência para calcular o máximo de adsorção da zeólita (q_{\max}), este valor foi calculado a partir da diferença da absorvência inicial (A_0) e a absorvência final no equilíbrio (A) dividido pela massa de suporte e multiplicado pelo volume (V), em litros, da solução utilizada, conforme expressão abaixo:

$$q = \frac{[(A_0 - A)V]}{m} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Este é o modelo mais simples das isothermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza aquelas que envolvem combinação química.

A Isotherma de Langmuir supõe que a adsorção de íons, em todos os sítios da superfície, possui a mesma atividade, e se torna máxima quando uma camada mononuclear do adsorvato cobre toda a superfície do adsorvente. STUMM (1992), no entanto, afirma que a capacidade máxima de adsorção de um íon, ajustada pela isoterma de Langmuir, não constitui evidência de que a adsorção desse íon seja um mecanismo real que computa a perda do mesmo na solução. Uma vez que, freqüentemente, a adsorção de um íon por uma superfície é seguida por interações adicionais entre outros íons na camada de adsorção.

II. 8. APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTES

KODAKA (1977) patenteou um processo de extração de esteviosídeo onde uma zeólita em pó adicionada á solução de chá de estévia, para formar inicialmente um produto sólido, que logo em seguida entra em equilíbrio com a solução e se separa em camadas. A adição de um agente floculante ($AL_2(SO_4)_3$) influi no colóide presente e são formados os flocos de hidróxidos que não são solúveis em água e se depositam no fundo, sendo separados do extrato clarificado. Apesar de se saber da utilização de zeólita no processo de clarificação, não são fornecidos maiores detalhes, tais como o tipo e quantidade de zeólita empregada, e qual sua função específica no processo.

SILVA (1998) utilizou zeólitas A e X nas formas cálcica e bária na separação da frutose-dextrana, obtendo resultados satisfatórios. Foi verificado que somente frutose é

adsorvida na zeólita, garantindo total separação. Estas zeólitas foram escolhidas por serem muito usadas como adsorventes, e também devido ao seu baixo custo e á sua baixa razão Si/Al, o que proporcionou uma maior quantidade de íons cálcio e bário na estrutura. Estas mesmas zeólitas foram testadas no trabalho de MORAES (2000), tendo em vista sua afinidade por alguns açucares.

MORAES (2000) estudou a clarificação do extrato aquoso de estevia por adsorção em zeólitas modificadas. O extrato aquoso ou chá foi obtido por infusão das folhas da planta em água, em quantidades pré-estabelecidas. Tendo em vista que a coloração do extrato é escura, a clarificação foi considerada uma etapa de grande importância na qualidade visual do produto final.

Foram utilizadas as zeólitas de partida Na-X e Na-A, que ao serem trocadas com íons cálcio e bário, resultaram nas zeólitas modificadas Ca-X, Ba-X, Ca-A e Ba-A. Os resultados mostraram que a zeólita Ca-X obteve o melhor desempenho na clarificação, alcançando valores entre 70 e 80%, e não causou mudanças nas características iniciais do extrato clarificado.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA “*CHAMOMILLA RECUTITA*” COM SOLVENTE ETANOL

III.1.1 Matéria prima

Foram utilizadas flores de camomila, adquirida diretamente do produtor (Mandirituba, Paraná, Brasil,) no ano de 2004. O material foi mantido sob refrigeração de (- 8°C). O solvente usado para extração foi etanol (Aldrich), e no processo de quantificação da clorofila utilizou-se como solvente a acetona (Aldrich).

O filtrado (óleo essencial, etanol e pigmento) de menta utilizado para realização deste trabalho foi obtido pelo grupo de Claudia Hissami Watanabe, Mayara Trevisan Nosse e Nanci Pinheiro (2005).

III.1.2.Umidade

A umidade do material foi determinada periodicamente, pelo método proposto por Jacobs (1958).

III.1.3 Tamanho das Partículas

A camomila (\cong 12,03% de umidade) foi moída em um moinho elétrico de facas (TECNAL, modelo TE 340, Brasil). Em seguida foi determinada sua granulometria utilizando peneiras da série Tyler, com um agitador (BELTER, Brasil).

A análise granulométrica da amostra de partículas sólidas é obtida classicamente através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas (PERRY e CHILTON, 1984). Neste caso, foram utilizadas peneiras padronizadas da série Tyler, com uma diferença na abertura dos furos de $\sqrt[4]{2}$ (FOUST *et al.*, 1982).

Ao se efetuar a análise granulométrica, as peneiras foram empilhadas, de modo que sobre uma peneira esteja outra de furos maiores. Sob a peneira do fundo foi inserido um coletor e a amostra foi colocada na peneira do topo. As peneiras, do sistema Tyler (mesh), utilizadas foram: o coletor, 170, 150, 115, 100, 80, 65, 60, 48, 42, 35, 32, 28, seqüencialmente, com exceção da peneira 42, com diâmetro de furos igual a 0,351.

Os resultados da análise granulométrica são apresentados na Tabela 3.1 do Apêndice 1. A designação -28 + 32 significam partículas menores que a malha 28 e maiores que a malha 32.

O diâmetro médio das partículas sólidas foi determinado pela equação do “Diâmetro Médio de Saulter”.

$$d\bar{p} = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\Delta X_i}{d p_i}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

sendo: $i = 1, 2, 3, \dots, k$

$d p_i$ = diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras,

ΔX_i = fração em massa retida na peneira "i".

Cada análise foi realizada com certa quantidade de camomila moída e colocada na última peneira que em seguida foi tampada e parafusada no vibrador, com movimento rotatório horizontal uniforme, durante 15 minutos. As peneiras eram pesadas a cada intervalo de 15 min até peso constante, que nas condições utilizadas no experimento foi observado na 3ª pesagem. Após pesar o material retido em cada peneira, calculou-se a fração em massa retida (ΔX_i), a fração em massa acumulada (X_i), a fração em massa acumulada com diâmetro $< D_i$ ($1 - X_i$) e o diâmetro médio das partículas ($d p_i$).

A camomila foi moída em um moinho elétrico de facas (TECNAL, modelo TE 340, Brasil) e em seguida determinou-se sua granulometria utilizando peneiras da série Tyler, com um agitador (BELTER, Brasil). A camomila seca e moída foi usada no processo de extração

com etanol, com a seguinte classificação: amostra **A** (20 e 28 mesh) e amostra **B** (maior que 32 e menor que 170 mesh).

III.1.4. Processo de Extração com Etanol

A extração do óleo essencial da camomila com etanol foi feita conforme esquema apresentado na Figura 3.1. As amostras de camomila foram colocadas no shaker à temperatura de 40°C, para minimizar a extração de ácidos graxos e graxas cuticulares, presentes na matéria prima, bem como para evitar a evaporação do solvente. Neste método foram utilizadas erlemeyers (250mL), com tampas de borracha, contendo o material triturado e etanol, dentro de um shaker (MARCONI, modelo MA 830, Brasil) com temperatura e agitação controladas. Em seguida, foi feita uma separação por filtração a vácuo.

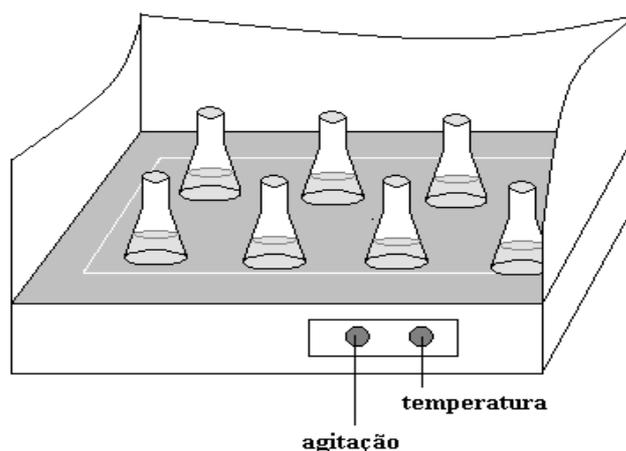


Figura 3.1-Aparelho experimental de extração com solvente orgânico: “Shaker” com sistema de controle de temperatura e agitação.

III.1.5. Operação de uma Extração

Inicialmente foram colocados, em cada um dos dez erlemeyers (250mL), 5 gramas de camomila moída (\cong 12,03% de umidade) com granulometria entre 0,50mm a 0,088mm juntamente com 30mL de etanol.

Após a extração com etanol, ver Tabela 3.1, os erlemeyers foram pesados, novamente, com as tampas de borracha. Em seguida fez-se a filtração a vácuo. O filtrado obtido foi colocado em frascos de vidro âmbar com batoque e tampa com rosca. Pesou-se o filtrado e o guardou no refrigerador, dentro de uma caixa de isopor para posteriores análises.

III.1.6. Quantificação do Óleo Essencial Obtido

Após vinte quatro horas, as placas de Petri foram pesadas e imediatamente com a placa de Petri ainda na balança analítica (marca METTER, com capacidade para 200g - precisão de 0,001g), adicionou-se 20mL do filtrado (óleo essencial, etanol e clorofila) e pesou-se novamente. Em seguida, colocou-as em cima do balcão, cobertas por uma toalha e com ar condicionado ligado, para posterior secagem do solvente. Quarenta e oito horas depois as placas de Petri foram pesadas, pois já estavam sem os solventes. Após 6 horas foram pesadas novamente, para observar se os pesos das mesmas mantinham-se constantes. Teve-se o cuidado de manter a sala refrigerada, com temperatura em torno de 18°C, para evitar a evaporação do óleo essencial junto com o solvente. Observou-se que os extratos finais continham óleo essencial, graxa cuticulares e pigmentos. A quantificação do óleo essencial e das graxas cuticulares foi feita por gravimetria (Spricigo, 1998).

III.1.7. Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retidos na Torta.

As quantidades de óleo essencial e solvente retidas na torta foram determinadas a partir dos balanços de massa. A quantidade máxima de óleo essencial contido na camomila, até a exaustão total da extração, foi de aproximadamente 5% de rendimento (processo Clevenger). Por outro lado, o maior rendimento obtido pelo processo de extração com solventes orgânicos foi de 2,1% de óleo essencial.

O procedimento dos cálculos efetuados está no Apêndice 2, Anexo II, conforme o esquema da Figura 2.2 tendo como exemplo o experimento 1.

III.1.8. Planejamento Experimental

A finalidade do processo de extração com etanol foi selecionar as variáveis que apresentavam influências significativas na resposta, como o tempo de agitação e o tamanho da partícula. Os dados experimentais obtidos encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Planejamento experimental para extração do óleo essencial da camomila pelo processo de extração com etanol.

ENSAIOS	TP	TE(horas)
1	A	1
2	B	1
3	A	2
4	B	2
5	A	3
6	B	3
7	A	6
8	B	6
9	A	24
10	B	24

Sendo:

TP - tamanho da partícula

TE - tempo de extração.

III.1.9. Rendimento do Processo

Os rendimentos do óleo essencial e da graxa cuticular, obtidos nas extrações com etanol, foram calculados dividindo-se a massa de óleo essencial e a massa de graxa cuticular pela massa de camomila seca, ou seja: $\%R_{\text{óleo essencial}} = (M_{\text{óleo essencial}} / M_{\text{camomila seca}}) \cdot 100$ e $\%R_{\text{graxa cuticular}} = (M_{\text{graxa cuticular}} / M_{\text{camomila seca}}) \cdot 100$. O rendimento do óleo essencial e da graxa

cuticular encontra-se na Tabela 4.2 (página 54). O roteiro dos cálculos estão exemplificados no Apêndice 2, Anexo II

III.2. QUANTIFICAÇÃO DA CLOROFILA

Para quantificar a clorofila presente nos extratos de menta e de camomila utilizou-se a metodologia de LINDER (1974) e WHITHOM *et.al* (1971). Realizou-se, primeiramente, uma extração padrão com 80% de acetona pura com 20% de água (a diluição da acetona foi feita, pois a acetona é muito volátil). Esta extração padrão foi realizada para quantificar o valor da clorofila total, sendo feita na ausência de luz, para evitar a reação de oxidação da clorofila na presença da luz. Foram colocados 0,02g de folhas de menta e flores de camomila com caules em béqueres separados e 100mL de acetona diluída em 20% em cada béquer. Os béqueres foram completamente vedados para impossibilitar qualquer contato com a luz. A mistura ficou em agitação por 24 horas. Realizou-se então a filtração a vácuo, este procedimento foi feito na ausência de luz. Para quantificar a clorofila utilizou-se as equações propostas por WHITHOM *et.al* (1971).

A quantidade da clorofila total (clorofila A + clorofila B) presente na menta e na camomila obtendo-se assim um padrão. Com estes valores pode-se verificar a perda da clorofila (pigmento) que ocorre no processo de extração sem cuidados necessários, ou seja, na ausência de luz.

III.3. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL NO EXTRATO DA MENTA

III.3.1. Caracterização e Identificação do Mentol – Principal Componente do Óleo Essencial de *Menta arvensis*.

As análises de identificação dos componentes principais do óleo essencial de *Menta arvensis* no extrato obtido nas extrações com etanol, foram feitas por cromatografia gasosa em equipamento (CG marca VARIAN modelo 3300) dotado de uma coluna capilar DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm). Utilizaram-se as seguintes condições: temperatura do injetor = 220°C e temperatura do detector = 240°C, com a programação de 50°C (5 min); 150°C (5°C/min);

210°C (5°C/min), usando o H₂ como gás de arraste. Foi injetado diretamente 1 µL do filtrado das amostras da extração com etanol. Assim, a identificação do mentol (principal componente do óleo essencial da menta arvensis) no extrato de menta foi feita por comparação do tempo de retenção utilizando-se as mesmas condições cromatográficas da literatura (RAJESWARA RAO, 1999; PHATAK & HEBLE, 2002).

III.3.2. Quantificação do Mentol no Extrato de Menta

Para quantificar o mentol foi feita uma solução de concentração conhecida, isto é, 1mg de mentol puro/1mL de etanol. Esta solução foi utilizada como padrão cromatográfico e por comparação, nas mesmas condições, foi analisado cromatograficamente a solução de menta clarificada e a solução residual, (solução resultante da lavagem da zeólita utilizada na clarificação com etanol). Desta forma, foi possível quantificar a quantidade de mentol em cada uma dessas soluções. Utilizou-se como padrão o mentol comercial, obtido da Aldrich.

III.4. PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

III.4.1. Materiais de partida

A zeólita de partida é a Na-X do tipo Baylith WE894 da Bayer, na forma granulada, sendo as esferas de diâmetro entre 1,0 e 4,0 mm. Para clarificação dos extratos usou-se zeólita Ca-X.

III.4.2 Troca Iônica dos Cátions de Compensação

O cátion de compensação, sódio, da zeólita de partida foi trocado por cátion cálcio, com o objetivo de tornar as zeólitas mais ativas ao processo de adsorção.

O cátion cálcio foi introduzido por meio de sais do tipo cloretos hidratados (CaCl₂. 2H₂O).

O procedimento de troca iônica foi o mesmo utilizado por SILVA e MACHADO (1994), realizado em reator batelada de teflon, definido-se um teor de 15% em peso de sólidos no reator.

A quantidade de cátion utilizada na troca foi determinada pelo número de equivalente-grama em Na_2O presente na zeólita, utilizando-se uma razão em equivalente de $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+=2$.

III.4.3. Troca Iônica de sódio por Cálcio

Em um reator de teflon adicionou-se água deionizada às zeólitas de partida, mantendo-se a suspensão aquosa em agitação durante 1 hora. Em seguida, adicionou-se HCl 6% para ajustar o pH do sistema entre 5 e 6. O reator foi mantido aquecido em 75°C (temperatura de troca iônica) por meio de um banho termostático. Após a estabilização da temperatura, a solução de CaCl_2 20% foi adicionada, e o sistema permaneceu sob agitação a 75°C por 24 horas. A suspensão foi então filtrada em um funil de Buchner com trompa de vácuo, sendo feitas três lavagens: a primeira com solução de CaCl_2 20%, a segunda e terceira lavagem com água desionizada, todas na temperatura de 75°C e com o volume igual ao volume da torta (sólidos granulados, nesse caso). Finalmente as zeólitas foram secas por 24 horas a 120°C , sendo repetido o procedimento de troca por mais duas vezes.

III.4.4. Espectrofotometria UV-VIS

Os extratos de camomila e menta resultantes das extrações com etanol apresentaram uma coloração verde escura proveniente do pigmento folhares presentes na matéria-prima, tais como clorofila, e outros compostos orgânicos. Estes compostos absorvem abundantemente a luz visível, e desta forma a técnica de Espectrofotometria UV-VIS apresentou-se eficaz na medida de clarificação do extrato de camomila e menta. Ao realizar uma varredura no espectro visível da solução de menta e camomila, observou-se o melhor pico de absorção em 665 nm, conforme verificado na Figura 3.2, no qual serão realizadas as leituras dos testes em batelada.

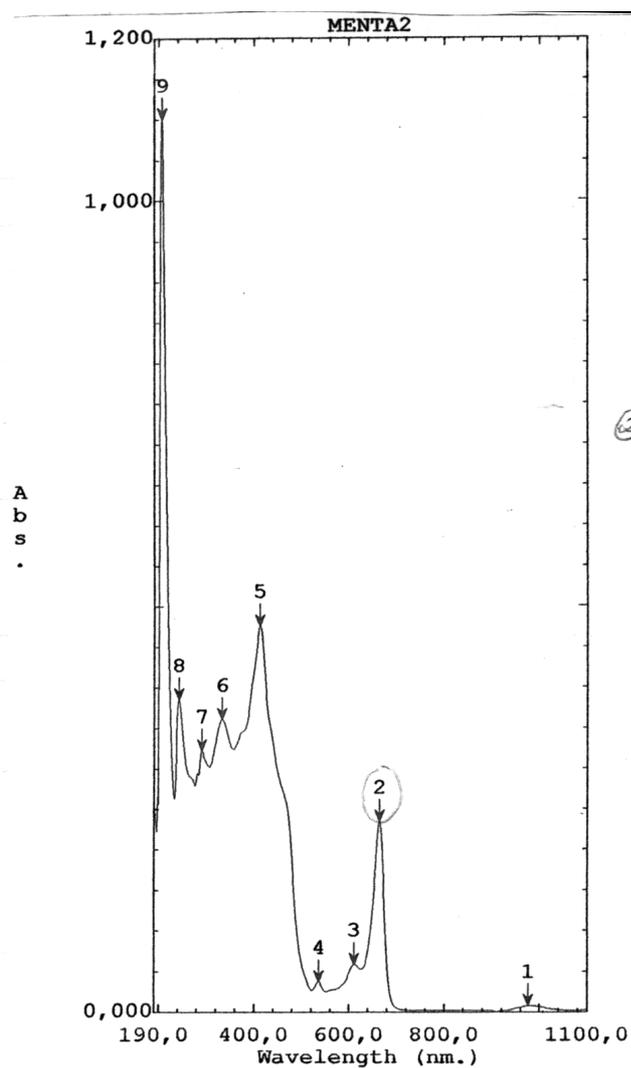


Figura. 3.2: Varredura do extrato de menta no Espectro

A clarificação definida nos testes em batelada e testes em coluna foi a seguinte:

$$\% \text{ clarificação} = \left[1 - \left(\frac{\text{Abs. } \lambda_{\text{após}}}{\text{Abs. } \lambda_{\text{antes}}} \right) \right] \cdot 100 \quad (\text{eq. 3.2})$$

Sendo $\lambda = 665 \text{ nm}$

Todas as medidas de absorvância foram realizadas em Espectrofotometria Shimadzu UV-1203.

III.4.5. Testes em Bateladas

Foram realizados vários testes em batelada com a finalidade de determinar as melhores condições de clarificação dos extratos de camomila e de menta. O extrato de camomila e de menta foram colocados em contato com as zeólitas por um período de 24 horas, sob agitação branda e temperatura ambiente.

Os testes foram realizados com 12 gramas de zeólitas Ca-X para 10 mL de solução. (MIOTTO, 1999).

III.4.6. Teste em Coluna

III.4.6.1. Curva de Ruptura e Ponto de Exaustão

O teste em coluna consiste em um processo contínuo de adsorção, no qual o equilíbrio se desloca de acordo com o movimento do adsorvato através do leito. Este por sua vez, produz dados experimentais que, através das técnicas convencionais, resultam em dados de equilíbrio do processo de adsorção.

Um conceito de ampla aplicação na determinação do equilíbrio de adsorção em sistemas de leito fixo é a chamada “Zona de Transferência de Massa” (ZTM), em que a resistência total à transferência de massa é expressa em termos de uma quantidade relativa de adsorvente necessária ao equilíbrio. O movimento da ZTM ao longo do leito pode ser verificado visualmente, mas o seu acompanhamento é realizado com mais facilidade através da monitoração da concentração da solução de adsorvato no efluente, que foi o método utilizado neste trabalho.

O movimento da ZTM pode ser representado pelas Curvas de Ruptura, nas quais a ordenada corresponde à concentração do efluente (C) e a abscissa corresponde à duração do fluxo através da coluna, ou seja, o tempo (t) de percolação da solução pelo leito ou ainda o volume (V) de solução que atravessou o leito, conforme mostra a Figura 3.3.

O ponto de ruptura é definido arbitrariamente, sendo usualmente considerado quando a concentração do efluente alcança um valor igual a 5% da concentração da alimentação, como

no caso da Figura 3.3. o ponto de exaustão é considerado quando a concentração do efluente for igual á concentração da alimentação, ou seja, a capacidade de adsorção do adsorvente estiver completamente esgotada (RUPP, 1996).

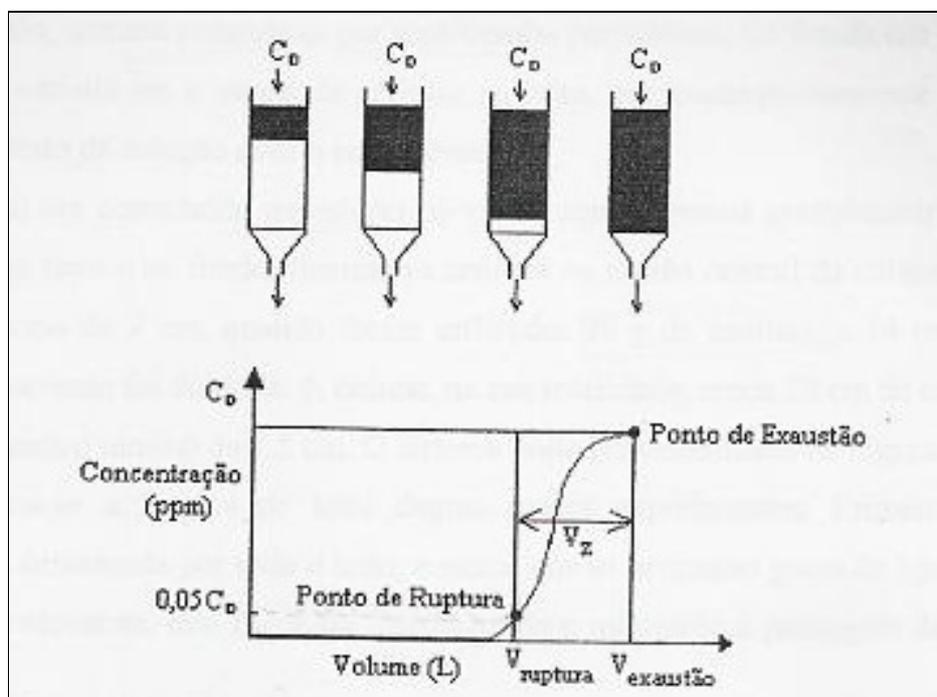


Figura: 3.3. Curva de Ruptura para um Sistema de Adsorção em um Reator de Leito Fixo (RUPP, 1996).

Os volumes indicados na Figura 3.3 se referem ao volume de efluente no ponto de ruptura ($V_{ruptura}$), ao volume de efluente no ponto de exaustão ($V_{exaustão}$) e ao volume de efluente compreendido entre os pontos de ruptura e exaustão (V_z).

III.4.6.2. Sistema de Leito Fixo

Tendo realizado todo o teste em batelada, o objetivo seguinte do trabalho consistiu na análise da adsorção em fluxo contínuo.

Para este teste, foi montado um módulo de leito fixo, onde a solução de menta e de camomila, através de um fluxo ascendente percolaram este leito. Foram utilizadas as mesmas soluções do teste em batelada.

A vazão que era controlada por uma bomba peristáltica, foi fixada em 1mL/min.

O leito era constituído de esferas de vidro, com a mesma granulometria dos grãos de zeólitas, no topo e no fundo, ficando as zeólitas na região central da coluna, no qual esta em sua totalidade mede 28 cm de comprimento e tem um diâmetro interno de 1,5cm. Os sistemas podem ser visualizados na Figura 3.4.

Utilizou-se neste trabalho 40g de zeólitas constituindo-se 14 cm de altura no leito, (MIOTTO, 1999).

Utilizou-se a técnica de teste degrau neste experimento. Primeiramente, foi passada água deionizada por todo o leito, e assim que as primeiras gotas de água chegaram ao coletor de amostras, este fluxo foi interrompido e iniciou-se a passagem da solução de menta.

As corridas tiveram duração de 1 hora, sendo as amostras coletadas a cada 5 minutos, no qual a duração de coleta de amostra foi de 1 min, e o tempo zero foi coletado quando a solução de menta iniciou-se sua entrada no leito, as amostras foram devidamente estocadas na geladeira, para posteriores análises, no espectro UV-VIS.

A clarificação definida no teste foi:

$$\% \text{ clarificação} = \left[1 - \left(\frac{\text{Abs. } \lambda_{\text{após}}}{\text{Abs. } \lambda_{\text{antes}}} \right) \right] \cdot 100 \quad (\text{eq. 3.2})$$

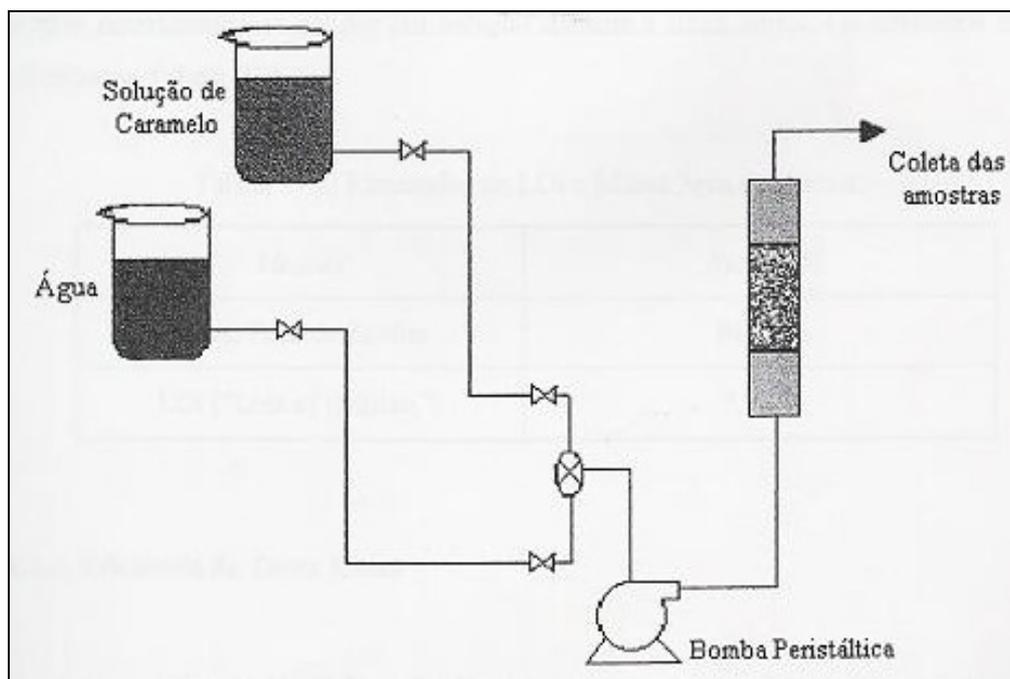


Figura 3.4. Sistema de Leito Fixo para Testes em Coluna.

III.4.6.3. Teste de Capacidade de Adsorção das Zeólitas

Este procedimento consistiu em exaurir a capacidade de adsorção das zeólitas, colocando-as em contato com as zeólitas usadas uma nova solução de menta.

Antes de serem reutilizadas, as zeólitas foram lavadas com 25mL de etanol e a solução residual (zeólitas lavadas com etanol) foi guardada para posterior análise de UV-VIS, em seguida foi calculado o percentual de clarificação da mesma pela equação 3.2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Extrações com Etanol

Os experimentos foram realizados em duas etapas:

1º etapa: Extração da Oleoresina da Camomila

A extração do oleoresina da camomila foi realizada de acordo com o planejamento experimental citado na metodologia III. 1.8. Os experimentos de 24 horas foram realizados para se determinar o rendimento máximo da oleoresina na camomila para cada tamanho de partícula, sendo considerado estes experimentos como padrão

Tabela 4.1- Rendimento (%) em óleo essencial de extração de 24 horas

Tamanho de partícula (mm)	Rendimento (%)
Mesh A (20 e 28)	1,79
Mesh B (32>170)	2,10

O maior rendimento obtido foi de 2,10%, para mesh B. De posse destes dados foi possível fazer um balanço de massa para cada extração, considerando o esquema Figura 3.1, citado na metodologia III.1.5, permitindo, desta forma, o cálculo do rendimento em óleo essencial, graxa cuticular e o percentual residual.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos com as extrações de camomila e etanol em diferentes condições, conforme planejamento apresentado Tabela 3.1, do capítulo da III.

A Figura 4.1 ilustra o rendimento em óleo essencial para as amostras **A** (20 e 28 mesh) e **B** (32>170 mesh) em função do tempo de extração. Verificou-se que houve um aumento do rendimento em óleo essencial quando se observa o aumento do tempo de extração e diminuição do tamanho das partículas. Este fato condiz com a teoria, ou seja, o método de extração que utiliza solventes orgânicos depende da distribuição e proporção do constituinte

solúvel no sólido, da natureza dos sólidos e do tamanho das partículas. À medida que a extração prossegue a velocidade de extração diminui porque o gradiente de concentração do soluto no solvente diminui enquanto aumenta a viscosidade do solvente devido a grande quantidade do soluto. Alguns fatores influenciam na velocidade de extração como o tamanho das partículas sólidas; a seletividade do solvente e uma baixa viscosidade, às temperaturas mais altas, freqüentemente, aumentam a solubilidade do soluto no solvente e a agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente.

Tabela 4.2- Resultados obtidos nas extrações de camomila com etanol

Ensaio nº	Amostra	Massa de óleo (g)	Massa de graxa (g)	Rend. Graxa Cuticular (%)	Rend. Óleo Essencial (%)
1	A	0,052	0,022	0,44	1,05
2	B	0,070	0,062	1,24	1,40
3	A	0,060	0,028	0,56	1,20
4	B	0,078	0,058	1,16	1,55
5	A	0,072	0,027	0,54	1,44
6	B	0,080	0,058	1,16	1,59
7	A	0,087	0,031	0,62	1,74
8	B	0,088	0,067	1,34	1,75
9	A	0,090	0,043	0,86	1,79
10	B	0,105	0,049	0,98	2,10

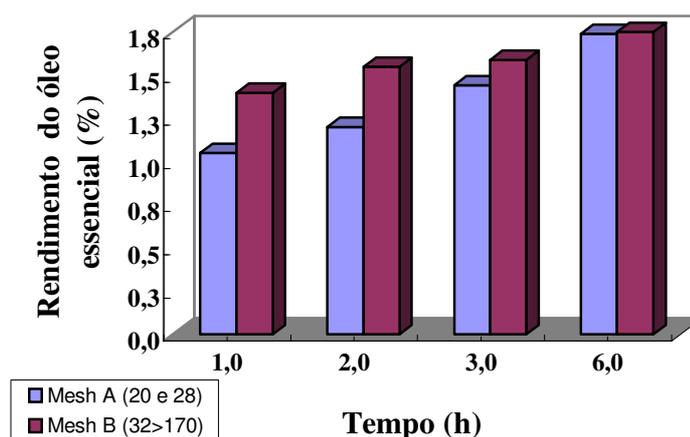


Figura 4.1- Rendimento do óleo essencial da camomila para as amostras **A** (20 e 28 mesh) e **B** (32 e 170 mesh) em função do tempo de extração.

Ao se realizar a extração do oleoresina da camomila com etanol verificou-se a presença de graxa cuticular, a quantificação da graxa cuticular foi feita conforme o procedimento descrito na metodologia III.1.7. Os dados encontram-se na Tabela 4.2.

As Figuras 4.2 e 4.3 ilustram o rendimento da graxa cuticular e do óleo essencial da camomila para as amostras A (20 e 28 mesh) e para a amostra B (≥ 32 e ≤ 170) respectivamente, com variação do tempo de extração.

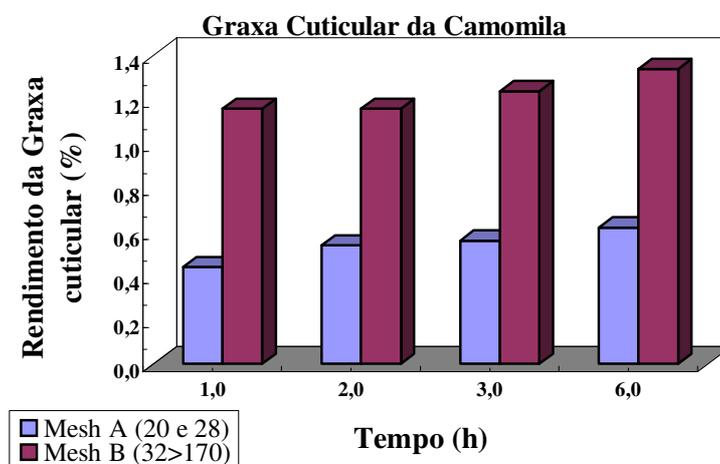


Figura 4.2. Rendimento da graxa cuticular para a camomila, amostra A (20 e 28 mesh), e amostra B (32 > 170 mesh) em função do tempo de extração.

Comparando-se os resultados dos experimentos realizados com a amostra A e B, observou-se que a amostra B tem uma quantidade maior de oleoresina em todos os tempos porque as partículas são menores e assim há um maior contato entre solvente e soluto. Utilizando-se o software estatístico (SAS[®]) para se fazer uma análise estatística dos resultados obtidos nas extrações, verificou-se que o tempo de extração ($p=0,0135$), tamanho de partícula ($p=0,0001$) e a temperatura ($p=0,0001$) foram significativos para o rendimento do processo ($p=0,0001$). Utilizou-se somente a temperatura de 40°C, pois esta foi a melhor condição obtida em trabalho anterior. (PINHEIRO POVH *et al*, 2000).

2º- Etapa: Clarificação do Extrato (solvente + óleo + graxa cuticular) da Camomila

O objetivo desta etapa é a clarificação do extrato através das zeólitas Ca-X. As zeólitas de partida são a Na-X, no qual foi realizada uma troca iônica, transformando as zeólitas Na-X em zeólitas Ca-X, para assim tornar a zeólitas mais ativa ao processo de adsorção.

4.2. Resultados da Troca Iônica

As zeólitas Na-X, Ca-X tiveram suas composições determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica. Com esses resultados, foi possível calcular a razão Si/Al da zeólita de partida e a porcentagem de troca iônica das zeólitas modificada, Ca-X. (MIOTTO, 2002).

A Tabela 4.3 mostra a composição da zeólita de partida Na-X, sua razão Si/Al, a Tabela 4.4 mostra a eficiência de troca **iônica** das zeólitas Ca-X.

Tabela 4.3. Composição e Razão Si/Al da zeólita Na-X

Zeólitas Na-X-Composição	
Al ₂ O ₃	25,68 %
SiO ₂	45,14%
Na ₂ O	18,14%
Zeólitas Na-X-Razão Si/Al	
Razão Si/Al	1,49

Tabela 4.4. Eficiência de Troca Iônica

Zeólitas Modificadas Ca-X	% Troca Iônica 71,5
------------------------------	------------------------

4.3. Teste em Batelada

4.3.1. Extrato de Camomila

Foram realizados testes em batelada para clarificação do extrato de camomila com as zeólitas Ca-X.

A clarificação destes extratos não foi satisfatória, uma vez que havia uma grande quantidade de graxa cuticular e esta impregnava a superfície externa das zeólitas, impedindo que a mesma adsorvesse o pigmento.

4.3.2. Extrato de Menta

Novos testes em batelada foram realizados, só que desta vez utilizou-se extrato de menta, obtido nas extrações de trabalho anterior (POVH PINHEIRO ,2000). O procedimento é semelhante ao item III.1.5.

O extrato (óleo essencial + etanol + pigmento) de menta não contém graxa cuticular. Estes extratos encontravam-se guardados em frascos de vidro âmbar, com batoque e tampa com rosca com refrigeração para evitar a evaporação do extrato.

Para os testes em batelada no qual se utilizou 12g de zeólita e 10mL de extrato, foram feitas várias soluções a partir do extrato, nas seguintes concentrações:

1º- teste: 1mL de extrato/10mL de água,

2º- teste: 1mL de extrato/5mL de água,

3º- teste: extrato de menta sem diluir,

4º- teste: 2mL de extrato/1mL de água,

5º- teste: 1mL de extrato/2mL de água.

Os resultados obtidos por espectrofotometria UV-VIS encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5- Resultados obtidos na espectrometria UV-VIS, $\lambda = 665\text{nm}$

Diluição	Solução antes da zeólitas (u.a)	Solução após zeólitas (u.a)	% de Clarificação
1mL/10mL	0,0270	0,0090	66,67
1mL/5mL	0,0581	0,0090	84,50
Solução sem diluição	-	-	-
2mL/1mL	2,9138	1,5608	46,43
1mL/2mL	2,9138	0,2977	89,78

u.a = unidade arbitrária

No 1º teste em batelada cuja concentração foi de 1mL de extrato de menta para 10mL de água obteve-se bons resultados de clarificação, como mostrado na Tabela 4.5, porém a quantidade de água envolvida no processo é muito alta, não sendo viável o processo em escala industrial. Inicialmente a solução clarificada foi filtrada por filtração a vácuo, porém verificou-se que pigmentos restantes na solução clarificada ficavam retidos no filtro, assim optou-se em separar a solução clarificada das zeólitas por decantação.

No 2º teste em batelada cuja concentração foi de 1mL de extrato para 5mL de água a solução clarificada também apresentou bons resultados de clarificação, porém a quantidade de água ainda era muita elevada.

No 3º teste em batelada com extrato de menta pura, sem diluição ocorreu uma grande evaporação do extrato, visto que o etanol é muito volátil, desta forma não foi possível fazer as análises de espectrofotometria UV-VIS.

No 4º teste em batelada de concentração de 2mL de extrato de menta para 1mL de água. Esta concentração continuou alta, com muita perda por evaporação.

No 5º teste em batelada de concentração de 1mL de extrato para 2mL de água, esta concentração foi a considerada ótima, pois a quantidade de água envolvida no processo não foi tão elevada e houve também pouca perda por evaporação e a solução final apresentou-se um bom resultado de clarificação. Com a solução ótima (1mL/2mL) encontrada, calculou-se a porcentagem de clarificação do extrato de menta, utilizando a seguinte equação 4.1.

$$\% \text{ clarificação} = \left[1 - \left(\frac{\text{Abs.}\lambda_{\text{após}}}{\text{Abs.}\lambda_{\text{antes}}} \right) \right] \cdot 100 = \left[1 - \left(\frac{0,2977}{2,9138} \right) \right] \cdot 100 = 89,78\% \quad (\text{eq. 4.1})$$

Portanto houve uma clarificação de aproximadamente 90% da solução de menta na concentração 1mL/2mL com o uso de zeólitas Ca-X.

Foi realizado um teste em batelada utilizando-se zeólitas de partida Na-X, para verificar a eficiência desta no processo de adsorção, no entanto verificou-se que a mesma tem uma eficiência menor em relação às zeólitas Ca-X.

$$\% \text{ clarificação} = \left[1 - \left(\frac{\text{Abs.}\lambda_{\text{após}}}{\text{Abs.}\lambda_{\text{antes}}} \right) \right] \cdot 100 = \left[1 - \left(\frac{0,451}{2,1341} \right) \right] \cdot 100 = 45\% \quad (\text{eq. 4.2})$$

Os dois modelos mais comumente usados para descrever os processos de adsorção em soluções aquosas são os modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir estabelece que a adsorção em substratos sólidos pode ser descrita pela seguinte equação:

$$q = K_F C^{1/n} \quad \text{ou} \quad q = K_F A^{1/n} \quad (\text{eq. 2.4})$$

Sendo:

q é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente; **1/n** é o coeficiente (ou grau) de linearidade; **K_F** é a constante de adsorção de Freundlich e **A** absorvância na solução.

Ou ainda pela equação:

$$q = \frac{[(A_0 - A)V]}{m} \quad (\text{eq. 2.5})$$

O perfil da isoterma obtido está ilustrado na Figura 4.3, a curva revela o máximo de adsorção e a quantidade máxima adsorvida foi de $q_{\text{máx}} = 2,180$ (u.a mL/g) que não se ajusta a modelos usuais como Langmuir e Frouldlish.

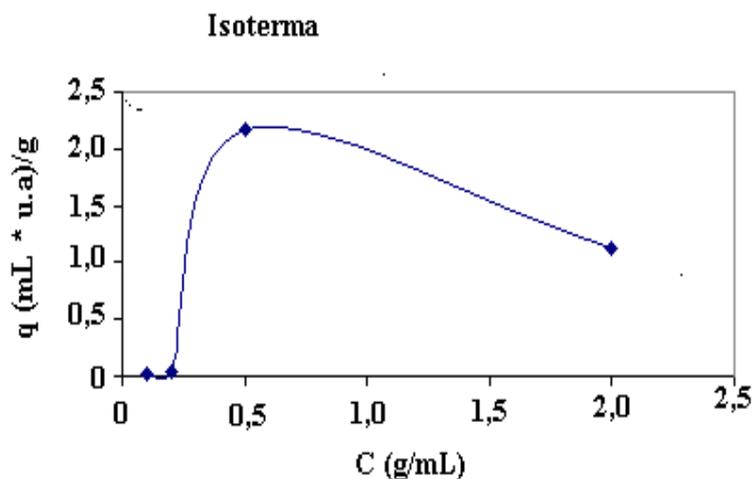


Figura 4.3: Quantidade máxima de pigmento adsorvido pelas zeólitas

4.4- Quantificação da Clorofila de Camomila e Menta

Primeiramente foi feita uma extração padrão, tanto para a menta quanto para a camomila, na ausência da luz, para quantificar o máximo de pigmento existente nos dois extratos. Seguiu-se a metodologia de LINDER (1974) e WHITHOM *et.al* (1971). Desta forma, foi possível verificar as perdas de pigmento durante o processo de extração com etanol na presença da luz. Para quantificar a clorofila utilizou-se as equações propostas por WHITHOM *et.al* (1971). Primeiramente quantificou-se a menta e em seguida a camomila, utilizando a metodologia proposta no item III. 2 do capítulo III.

$$\text{Clorofila A} = \left(\frac{12,7 \times \text{Abs}_{663} - 2,69 \times \text{Abs}_{645}}{1000 \times W} \right) \times V = \left(\frac{12,7 \times 0,0780 - 2,69 \times 0,051}{1000 \times 0,02} \right) \times 86 = 3,6697 \text{ mg/L}$$

$$\text{Clorofila B} = \left(\frac{22,9 \times \text{Abs}_{645} - 4,68 \times \text{Abs}_{663}}{1000 \times W} \right) \times V = \left(\frac{22,9 \times 0,0304 - 4,68 \times 0,078}{1000 \times 0,02} \right) \times 86 = 1,4238 \text{ mg/L}$$

$$\text{Clorofila Total} = \text{Clorofila A} + \text{Clorofila B} = 5,0935 \text{ mg/L(menta)} \quad (\text{eq. 3.2})$$

$$\begin{aligned} \text{Clorofila A} &= \left(\frac{12,7 \text{Abs}_{663} - 2,69 \text{Abs}_{645}}{1000 \times W} \right) \times V = \left(\frac{12,7 \times 0,0734 - 2,69 \times 0,0306}{1000 \times 0,02} \right) \times 55 = 2,3371 \text{mg/L} \\ \text{Clorofila B} &= \left(\frac{22,9 \times \text{Abs}_{645} - 4,68 \times \text{Abs}_{663}}{1000 \times W} \right) \times V = \left(\frac{22,9 \times 0,0306 - 4,68 \times 0,0734}{1000 \times 0,02} \right) \times 55 = 0,98238, \text{g/L} \end{aligned}$$

$$\text{Clorofila Total} = \text{ClorofilaA} + \text{ClorofilaB} = 3,3195 \text{mg/L (camomila)} \quad (\text{eq. 3.3})$$

Determinou-se através das equações (3.2) e (3.3) a quantidade da clorofila total para a menta e para a camomila que foi de 5,0935 e 3,3195 mg/L, respectivamente. Com estes valores pode-se verificar a perda do pigmento que ocorre no processo de extração.

O cálculo para a menta foi feito somente na razão ótima de 1mL/2mL, cuja quantidade de clorofila encontrada nessa solução foi de 2,9138mg/L, logo tem-se 2,1797mg/L de perda de clorofila numa extração na presença da luz. Esta perda ocorre, pois a luz faz com que ocorram reações de oxidação na clorofila.

Assim obteve-se no processo de extração uma perda de aproximadamente 60% de clorofila, sendo esta perda viável, visto que o objetivo deste trabalho é a retirar o pigmento do óleo essencial.

4.5. Quantificação de mentol no extrato de *Menta avensis*

Para a quantificação do mentol, composto principal da menta, foi feito uma solução de mentol puro para identificar e quantificar em peso o mentol contido no extrato de menta pura, na solução de menta clarificada e na solução residual (solução resultante da lavagem da zeólita utilizada na clarificação com etanol).

A análise cromatográfica para identificação do mentol contido nos extratos e nas soluções (clarificada e residual) foi feita comparando-se com o padrão utilizado e também por comparação dos cromatogramas citados na literatura (RAJESWARA RAO, 1999; PHATAK & HEBLE, 2002). Como pode ser visualizado nas Figuras 4.4, 4.5, .6 e 4.7.

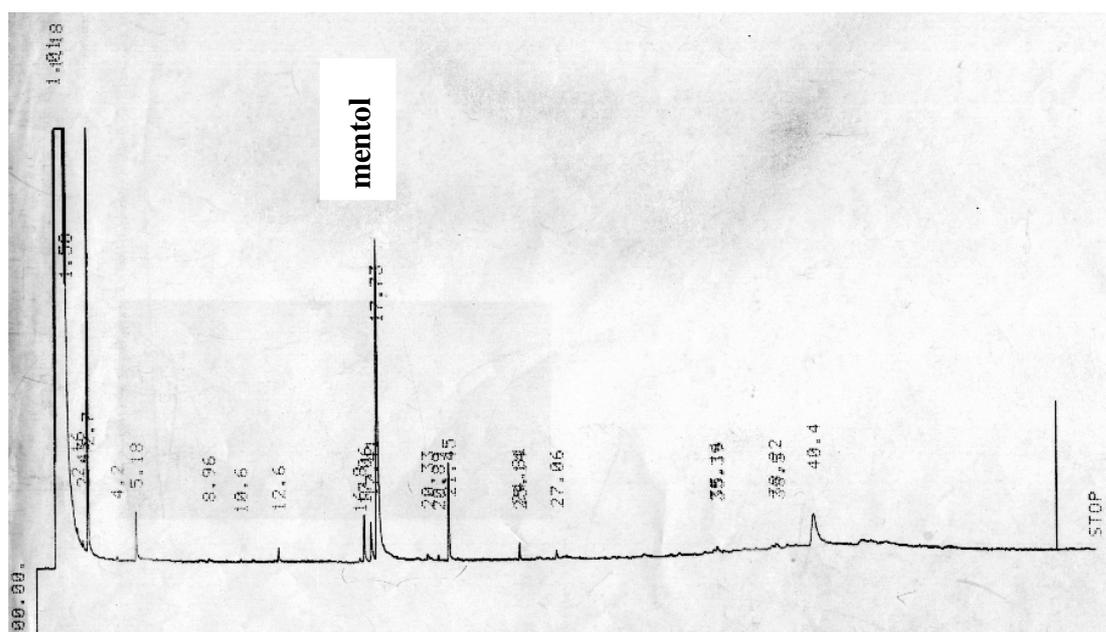


Figura 4.4. Cromatograma do extrato de menta

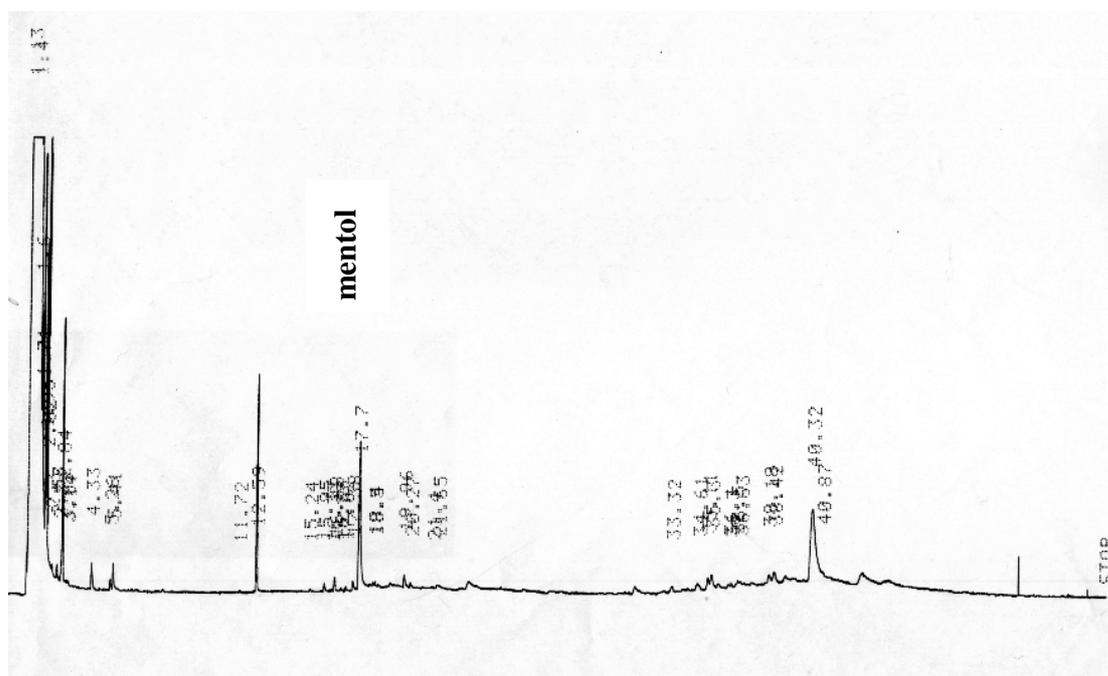


Figura 4.5. Solução de menta clarificada

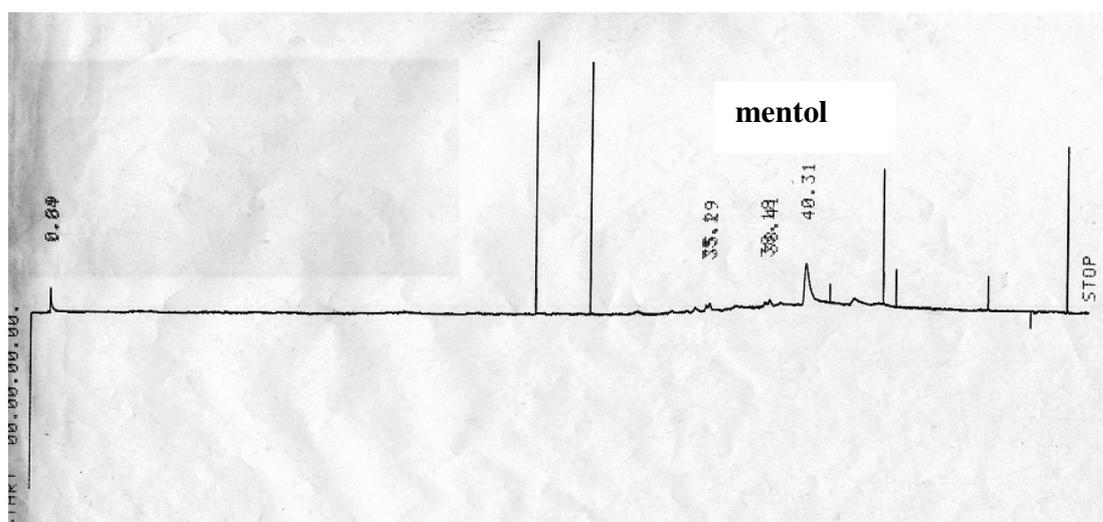


Figura:4.6 Solução residual

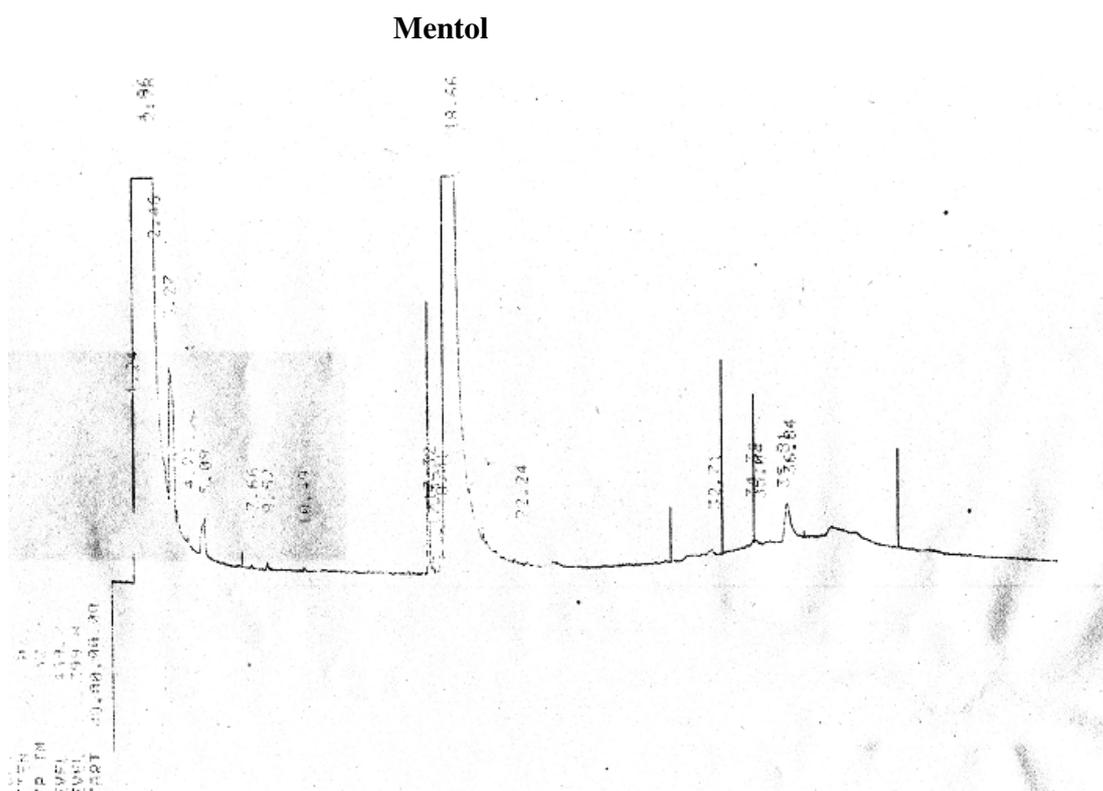


Figura 4.7. Solução de mentol puro

A análise cromatográfica mostrou que foi extraído 0,012 (% em peso) de mentol no extrato de menta puro, em relação ao mentol puro (padrão). Enquanto na solução clarificada com zeólita a quantidade de mentol presente foi de 0,01%, para a solução residual (solução resultante da lavagem da zeólita utilizada na clarificação com etanol) a porcentagem de mentol foi de 0,002%, em relação ao percentual de mentol do extrato de menta puro.

4.6. Testes em Coluna de Leito Fixo

Foram utilizados leitos de zeólitas Ca-X para clarificar, através de um sistema em fluxo, a solução ótima de menta 1mL de extrato/2mL de água.

As amostras coletadas foram submetidas à leitura no espectro UV-VIS a 665nm nos testes em batelada.

Com os resultados da leitura construiu-se a curva de ruptura, A/A_0 versus (V), sendo A/A_0 absorvância final dividido pela absorvância inicial e (V) o volume da solução de menta.

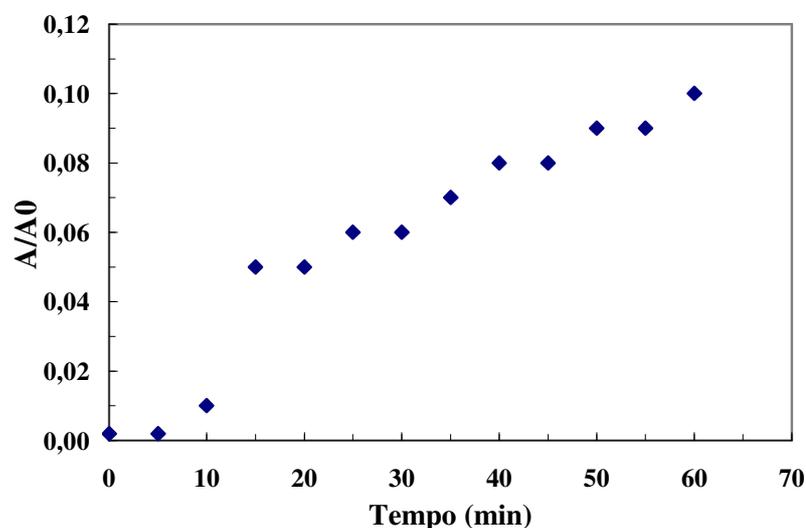


Figura 4.8. Curva de ruptura para solução ótima de menta no leito de zeólitas Ca-X.

A curva da Figura 4.8 ilustra o ponto de ruptura que ocorreu aproximadamente no tempo de 20 minutos de corrida e que após 60 min de teste a coluna de zeólita ainda não havia sido saturada, mostrando um a potencialidade para a utilização da zeólita faujasita, tipo CaX para

retirada de pigmentos folhosos do extrato de menta. No entanto é evidente a necessidade de otimização do processo de separação.

Desta forma, calculou-se a descoloração da solução de menta a partir da diferença da absorbância no instante zero (A_0) e a absorbância ao longo do tempo de corrida (A) dividido pela massa do suporte (m), conforme a equação 4.3.

$$\text{Descoloração} = \frac{A_0 - A}{m} \quad (\text{eq. 4.3})$$

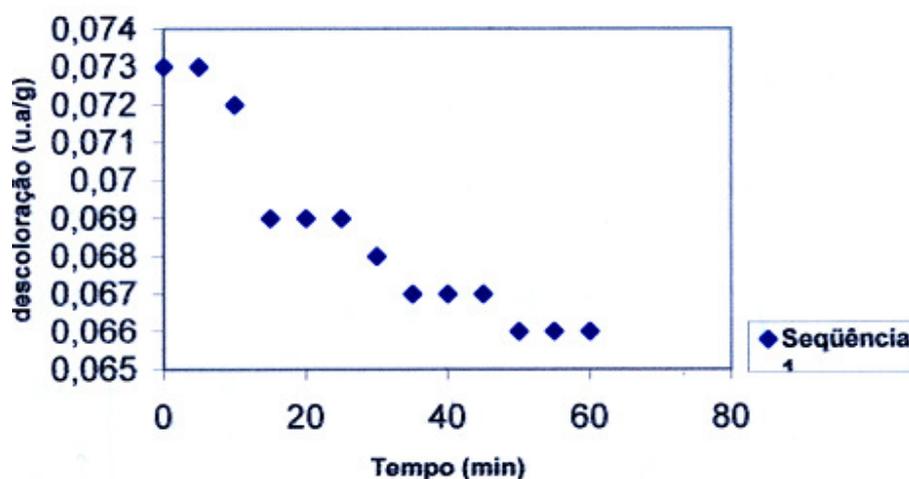


Figura 4.9. Descoloração da solução de menta

Observa-se que a descoloração da solução de menta no leito de 40g de zeólita percoladas por 60 mL de solução de menta, que ao longo do tempo as zeólitas começaram a adsorverem uma quantidade menor de pigmento, no entanto estes resultados são significantes para o processo de clarificação da solução de menta com zeólita Ca-X.

Para verificar a saturação das zeólitas, reutilizaram-se as 40g de zeólitas usadas na primeira corrida, fazendo primeiramente uma regeneração das mesmas, que consistiu em retirar o máximo de pigmento adsorvido nas zeólitas. Em seguida as mesmas foram novamente submetidas a uma nova corrida com 60 mL de solução de menta.

Com os resultados das leituras de absorbância construiu-se a curva de ruptura, ilustrada na Figura 4.10.

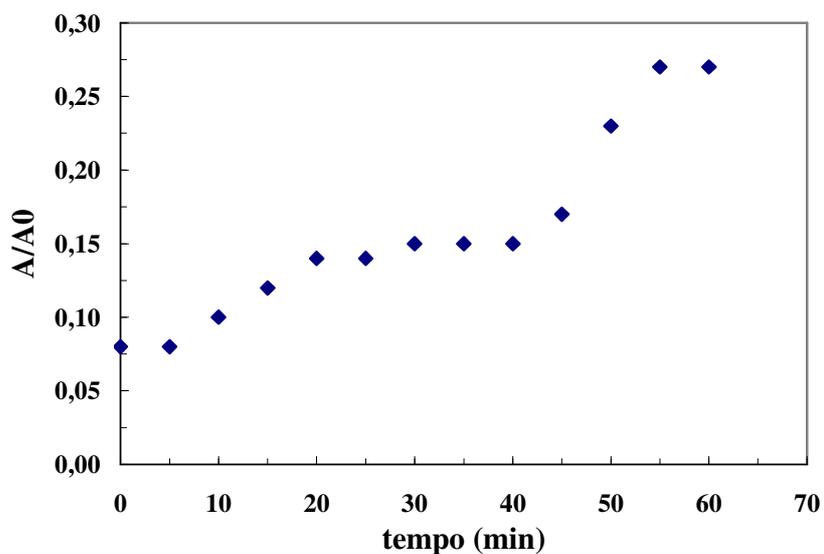


Figura 4.10. Curva de ruptura da solução ótima de menta com zeólitas Ca-X reutilizadas.

Verificou-se pela curva de ruptura da Figura 4.10 que mesmo trabalhando com as zeólitas usadas, que estas também não apresentaram ponto de exaustão em $A/A_0 = 1,0$ e que o patamar obtido foi no ponto de $A/A_0 = 0,27$.

Assim, calculou-se a descoloração da solução de menta com zeólitas Ca-X usadas, conforme ilustrado na Figura 4.11:

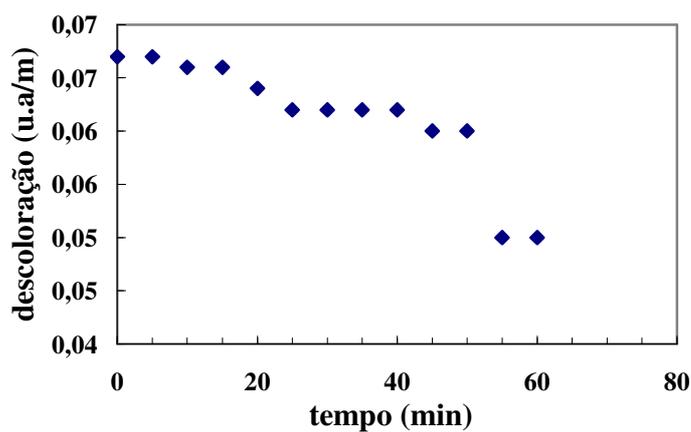


Figura 4.11. Descoloração da solução ótima de menta com zeólitas Ca-X reutilizadas.

Verificou-se que, no teste em coluna com 40g de zeólitas Ca-X usadas percoladas por 60mL de solução de menta, a descoloração da solução de menta não permaneceu constante, começando a descair no tempo aproximado de 20 min, indicando que ao longo do tempo as zeólitas começam a adsorverem uma quantidade menor de pigmento. No entanto, ainda apresentam uma boa eficiência de descoloração, isto é, aproximadamente 73%, dada pela equação 4.4.

$$\% \text{ clarificação} = \left[1 - \left(\frac{\text{Abs.}\lambda_{\text{após}}}{\text{Abs.}\lambda_{\text{antes}}} \right) \right] \cdot 100 = \left[1 - \left(\frac{0,7960}{2,9138} \right) \right] \cdot 100 = 72,6\% \quad (\text{eq.4.4})$$

Ainda assim, analisando-se os resultados, observou-se que a relação da solução tratada/massa de zeólita é bastante grande, o que, conseqüentemente, torna eficiente o processo de adsorção. Observa-se pelas curvas de rupturas que os leitos com 40g de zeólitas Ca-X percoladas em 60mL de solução de menta, não atingiram o ponto de exaustão, ou seja durante toda a corrida da solução de menta no leito, as zeólitas Ca-X estavam ativas ao processo de adsorção de pigmento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- O melhor rendimento em óleo essencial para o processo de extração com etanol da camomila foi à temperatura de 40°C (proposta em trabalhos anteriores), com o tempo de 6 horas de extração e tamanho da partícula entre 0,50mm a 0,088mm.
- A análise do planejamento experimental mostrou que a temperatura, o tamanho das partículas, e o tempo de extração tiveram uma influência significativa no rendimento do processo ($p=0,0001$, $p=0,0001$, $p=0,0135$, respectivamente).
- Não foi possível clarificar os extratos de camomila com zeólitas Ca-X, pois a graxa cuticular contida nos extratos dificultaram a absorção do pigmento pelas zeólitas. No entanto, as zeólitas Ca-X apresentaram-se eficientes na absorção da clorofila contida nos extratos de menta, pois estes não continham graxa cuticular.
- A concentração ótima da solução utilizada foi de 1mL de extrato de menta para 2mL de água, para esta concentração a porcentagem de clarificação da solução foi de aproximadamente 90%.
- No teste em batelada com zeólita de partida Na-X, a clarificação da solução de menta ótima foi de 45%, justificando-se assim a troca iônica da zeólita Na-X por Ca-X.
- Durante o processo de extração com solvente, há uma perda de aproximadamente 43% do pigmento, na presença da luz.
- No teste de coluna de leito fixo com 40g de zeólitas Ca-X percoladas em 60mL de solução de menta, o resultado foi bastante satisfatório no processo de clarificação, soluções com 90% e 73% de clarificação, para reuso da zeólita, visto pela curva de ruptura que não houve exaustão do leito.
- Tendo em vista o objetivo deste trabalho de estudar um processo de adsorção com zeólitas-X para clarificação do extrato de menta, acredita-se que os resultados encontrados são capazes de indicar caminhos a serem seguidos para uma possível extrapolação da escala laboratoriais. Os resultados não apresentaram alto rendimento (baixa razão volume tratado por massa de zeólita), mas levando-se em conta que o extrato de menta é um produto de fácil obtenção, e que o processo com

zeólitas apresenta baixo custo, entende-se que seja um processo viável, na clarificação do óleo essencial do extrato de menta.

- Sugere-se para trabalhos futuros um estudo detalhado, para retirada da graxa cuticular da camomila para ser submetida ao processo de clarificação com zeólitas Ca-X., e também a exploração mais detalhada do sistema em fluxo contínuo, variando-se inicialmente o tamanho do leito e em seguida a concentração da solução, para posteriormente aumentar a escala. Outro ponto importante a ser estudado é a verificação da viabilidade do processo no que diz respeito à sucessivas regenerações e reutilizações das zeólita Ca-X, a fim de se descobrir a vida útil do adsorvente.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIORÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados dos efluentes industriais por aluminossilicatos; **Química Nova**, vol. 25, p. 1145-1154, 2002.

BARATA, E.S.L, FERREIRA, S.H., SALLES, S. L. M., QUEIROZ, S. R. R., HELUY

NETO, N. E., CORAZZA, R. & FARIAS, R. C., 1998. **Medicamentos – a partir de plantas medicinais no Brasil**. Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro.

BOX-MADUENO, M., **Cultivo de plantas medicinales**. Madrid, 490 p. (1973).

BUSTAMANTE, F. M. L. Plantas medicinales y aromaticas: Estudio, cultivo y processado. Madri: **Mundi**, 366 p. (1987).

BRUINSMA, J. The quantitative analysis of chlorophylls A and B in plant extracts. *Photochemistry and Photobiology*, v.2, p.241-249, 1963.

CORREA JUNIOR, C. Influência das adubações orgânica e química na produção de camomila (*Chamomilla recutita* [L.] Rauscher) e do seu óleo essencial. Jaboticabal, 1994. 110 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal – UNESP.

CORRÊA JUNIOR, C. 'MANDIRITUBA': Nova Cultivar Brasileira de Camomila. **Horticultura brasileira**, Brasília, V.13, no.1, p.61 (1995).

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P. S., 1997, Introdução a Métodos Cromatográficos. 7ª ed., Campinas, Editora da Unicamp.

CURIONI, A.; ALFONSO, W. La manzanilla común [*Chamomilla recutia* (L.) Rauschert]- cosecha y poscosecha. *Revista da Tecnologia Agropecuária*, Pergamino, Argentina, p. 72-76, maio, 1996.

DALLA, Costa MA 2001. Processo de produção agrícola da cultura da camomila no município de Mandirituba, PR, Curitiba, 63p. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Agrárias Universidade Federal do Paraná.

ENGEL, V.L Influencia do sombreamento sobre o crescimento de mudas de essências nativas, concentração de clorofila nas folhas e aspectos de anatomia. Patriaca, 1989. 202p. (M. Sc-ESALQ/USP).

EWING, G. W., 1972, **Métodos Instrumentais de Análise Química**, 1^a ed., São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo.

FIGUEIREDO, J. L., ÓRFÃO, J. J. M., 2001, “Fisissorção em Sólidos Macro e Mesoporosos”. In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de catalisadores e Adsorventes*, PP. 1-24, São Carlos, SP.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste, Lisboa, 1987.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W, MAUS, L. & ANDERSEN, L. B., 1982. Traduzido por Horácio Macedo. **Princípios das Operações Unitárias**. Editora Guanabara Dois S. A. Rio de Janeiro.

FREITAS PCD 1999. Atividade antioxidante de espécies medicinais da família Piperaceae; *Photomorphe umbellata* (L) Miq e *Piper regnelli*; (Miq) CDC. São Paulo, 115p. Tese de Doutorado- Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

GIANNETTO, G., 1990, *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Caracas, Editorial Innovación Tecnológica.

GUENTHER, E. The production of Essential Oils. **In: The essential oils**. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Vol.1, 1972. 87-226.

GREGG, S. J., SING, K. S. W., 1982, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed., London, Academic Press, Inc

JACOBS, B. MORRIS. Determination of moisture. In: **The chemical analysis of foods and food products**. 3ª edition. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1958. 22-23.

KODAKA, K., 1977, “ Purification of Sugar Solution from Stévia Dry Leaves”, japan Kokai Pat. Appl. 76/27634 (Cl. A23L1/22), 4 pp.

MAIA, N. B. Produção do óleo essencial de duas espécies de menta cultivadas em soluções nutritivas. **BOLETIM**. Piracicaba: 10 p., (1958).

MIOTTO, D.M.M., 2002, **Avaliação da Purificação de Solução de Subproduto de Extração do Esteviosídeo por Adsorção em Zeólitas Modificadas**. Tese de M.Sc. DEQ/UEM, Maringá, PR, Brasil.

MORAES, E. P., 200, Clarificação do Extrato Aquoso de Stevia rebaudiana Bertoni através de Adsorção em Zeólitas Modoficadas, dissertação de Mestrado, DEQ/UEM, Maringá, PR, Brasil.

MONTEIRO, J. L. F., 1995, “Introdução a Peneiras Moleculares”. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, pp. 1-18, São Carlos, SP.

NASREEN,U.; KHAN, M.A. Palynological Studies of Matricaria Chamomilla L. (Babuna) and its related Genera. Hamdard Medicus, v.41, n.4, p.94-97, 1998.

PHATAK, S. V. & HEBLE, M. R. Organogenesis and terpenoid synthesis in *Mentha arvensis*. **Fitoterapia**, vol. 73, 32-39, 2002.

POVH, N. P., Obtenção do óleo essencial da camomila (*Chamomila recutita* [L.] Rauschert) por diferentes métodos: Destilação por Arraste a Vapor, Extração com solventes orgânicos e Extração com CO₂ supercrítico. Campinas, 218 p. **Tese de Doutorado** (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, (2000).

LINDER, S.A proposal for the use of standardized methods for chorophyll determinations in ecological and ecophysiological investigations. Physiologia Plantarum, Copenhagen, 32: 154-56, 1974.

PERRY, R.H. CHILTON, C.H. **Chemical Engineer's Handbook** – Mc Graw-Hill Book Company, 5ª edição, cap.8, 1984.

PINHEIRO, N.; WATANABE, C. H e NOSSE, M. T. Extração do Óleo Essencial de Menta (*Mentha arvensis* L.) por Destilação por Arraste a Vapor e Extração com Etanol. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, V.

POVH, N. P.; GARCIA, C.A.; MARQUES, M. O. M. & MEIRELES M. A.A. Extraction of Essential Oil and Oleoresin from Chamomile (*Matricaria recutita* [L.] Rauschert) by Steam Distillation and Extraction with Organic Solvents. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Vol. 4, nº 1, p.1-8 (2001).

RAMOS, F. Extração de Óleos essenciais. Penso, logo sou! Laboratório de Investigação da consciência. Disponível em : <http://pensologosou.no.sapo.pt/etnobotanica/oleosessenciais.ntm>.

RAJESWARA RAO, B.R. Biomass and essential oil yields of cornmint (*Mentha arvensis* L. var. *piperascens* Malinvaud ex Holmes) planted in different months in semi-arid tropical climate. **Industrial Crops and Products**, vol. 10, 107-113, 1999

RODRIGUES, V. M. Determinação da Solubilidade dos Óleos Essenciais de: Alecrim (*Rosmarinus officinallis*), Gengibre (*Zingiber officinale*), Cravo da Índia (*Eugenia caryophyllata*) e Erva-Doce (*Pimpinella anisum*) com CO₂ pressurizado. Campinas, 1996. Exame de Qualificação de Área (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

RUPP, M.T.C., 1996, Utilização de Zeolitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RUPP, M. T. C., SOUZA-AGUIAR, E. F., 1995, “Troca Iônica em Zeólitas” . In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, pp. 397-418, São Carlos, SP.

RUTHVEN, D. M. T. C., SOUZA – AGUIAR, E. F., 1995, “Troca Iônica em Zeolitas Y”, Revista UNIMAR, v.16, n.3, pp. 463-479.

SCHILCHER, H. Die kamille. In: Handbuch für Ärzte, Apotheker und andere **Naturwissenschaftler**. Stuttgart: W.V.G., 152 p. (1987).

SILVA, C. F., 1998, Efeitos da Troca Iônica em Zeólitas na Adsorção de Frutose. Dissertação de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

SPRICIGO, C. B., 1998. Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões. Florianópolis, 100 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Química) do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

TUNESI, S.; ANDERSON, M.A. Surface effects in photochemistry: an in situ cylindrical internal reflection-fourier transform infrared investigation of the effect of ring substituents on chemisorption onto TiO₂ ceramic membranes. *Langmuir*, v.8, p.487, 1992.

WEIZMAN, Z.; ALKRINAWI, S.; GOLDFARB, C. Efficacy of herbal tea preparation in infantile colic. *The Journal of Pediatrics*, New York, v.122,n.4,p.650-652, 1993.

WHITHAM, F.H.; BLAYDES, D.F.; DEVLIN, R.M. **Experiments in Plant Physiology**. New York, D. Van Nostrand Company, 1971, p.55-8.

YUNES, 2001, “Fisorcion en Sólidos Microporosos”. In: 2º **Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalizadores e Absorventes**, pp. 25-43, São Carlos, SP.

Endereço eletrônico: http://www.unir-roo.br/artigos/plantas_medicinais_oleo.html

Endereço eletrônico: <http://www.scielo.br/pdf/hb/v23n1/a07v23n1.pdf>

Endereço eletrônico: <http://pensologosou.no.sapo.pt/etnobotanica/oleosessenciais.htm>

ANEXO I**Apêndice 1 - Análise Granulométrica das Amostras de Camomila.****Tabela 3.1 - Resultados obtidos com a análise granulométrica das partículas da camomila moída.**

Sistema Tyler (mesh)	Abertura da peneira Di (mm)	Diâmetro Médio das Partículas dp _i (mm)	Massa Retida (g)	Fração em massa retida (ΔXi)	Fração em massa acumulada (Xi)	Fração em massa acum. com D < Di (1-Xi)
+28	0,589	0,589	0,0	0,0000	0,0000	1,0000
-28 + 32	0,495	0,542	48,0	0,0810	0,0810	0,9190
-32 + 35	0,417	0,456	119,5	0,2016	0,2826	0,7174
-35 + 48	0,297	0,357	79,2	0,1336	0,4162	0,5838
-48 + 60	0,250	0,274	155,0	0,2615	0,6777	0,3223
-60 + 65	0,208	0,229	87,9	0,1483	0,8260	0,1740
-65 + 80	0,175	0,192	50,8	0,0857	0,9117	0,0883
-80 + 100	0,147	0,178	22,5	0,0380	0,9497	0,0503
-100 + 115	0,124	0,136	10,7	0,0180	0,9677	0,0323
-115 + 150	0,104	0,114	9,4	0,0158	0,9835	0,0165
-150 +170	0,088	0,096	9,0	0,0152	0,9987	0,0013
-170		0,044	0,8	0,0013	1,0000	0,0000
Total....			592,80	1,0000		

ANEXO II

Apêndice 2. Roteiro dos Cálculos para Quantificação do Óleo Essencial e Solvente Retidos na Torta.

O procedimento segue abaixo, tendo como exemplo o experimento 1.

Entrada:

$$\text{Sólido seco com 5\% de óleo essencial} \left\{ \begin{array}{l} 0,0524 \text{ g de óleo essencial} = C \\ 4,948 \text{ g de sólido insolúvel} = A \\ 0,0 \text{ g de solvente} = B \end{array} \right.$$

(5 g)

(i) alimentação: $N_F = \text{g de A/g de (B + C)} = 4,948/0,0524 = 94,427$
 $X_F = \text{g de C/g de (B + C)} = 0,0524/0,0524 = 1,0$

(ii) solvente: $\left\{ \begin{array}{l} 0,0 \text{ g de óleo essencial} = C \\ \cong 30 \text{ mL de etanol} = 47,256 \text{ g de etanol puro} = B \\ Y_B = \text{g de C/g de (B + C)} = 0,0 \end{array} \right.$

Saída:

(i) Extrato: $\left\{ \begin{array}{l} 30,865 \text{ g de filtrado (solvente + óleo)} (B + C) \\ 0,0524 \text{ g de óleo essencial} = C \\ 30,8483 \text{ g de solvente} = B \end{array} \right.$
 $X_E = \text{g de C/g de (B + C)} = 0,0524/30,865 = 0,00169$

(ii) Resíduo \Rightarrow calculado a partir dos balanços de massa.

Balanco de Massa Global $F + B = E + R$
 $0,0524 + 47,256 = 30,865 + R \Rightarrow R = 16,4434$

Balanco de Massa do Sólido (C): $F \cdot X_F + B \cdot Y_B = E \cdot X_E + R \cdot Y_R$
 $0,027 \times 1,0 = 30,865 \times 0,00169 + 16,443 Y_R \Rightarrow Y_R = 0,0015$

Portanto a quantidade de solvente e óleo essencial retida no sólido insolúvel (R) foi de 10,455 g e de óleo essencial foi de $16,4434 \times 0,0015 = 0,0247$ g de óleo essencial, para o ensaio nº 1.

ANEXO III**Apêndice 3. Quantificação do Mentol****Mentol puro (padrão)**

Área total: 44250276

Área descontando etOH: 1065240

Área Mentol: 1062383

44250276.....1062383

1065240.....X

X = 25574,82

Assim: 0.001g.....1065240

X.....1062383

X= $9,97 \times 10^{-4}$ mg mentol

Extrato de menta pura:

Área descontando EtOH: 4860

Área total: 5954487

Área mentol: 3749

5954487.....3749

4860.....X X=3,06

25574,82..... $9,97 \times 10^{-4}$ mg

3,06.....X X= $1,193 \times 10^{-7}$ mg mentol

Solução Residual:

Área total: 12312718

Área (- EtOH): 3265

Área Mentol: 1463

12312718.....1463

3265.....X

X= 0,388

25574,82..... $9,97 \times 10^{-4}$ mg

0,388.....X

X= $1,513 \times 10^{-8}$ mg mentol

Assim tem-se em relação ao mentol puro (padrão), a (%) de mentol no extrato de menta pura, (%) de mentol na solução residual.

$9,97 \times 10^{-4}$ 100% =

$1,193 \times 10^{-7}$ X = 0,01196 % extrato de menta pura

$1,513 \times 10^{-8}$ X = 0,00151 % solução residual