

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Mariana Mota Martins

**REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA A MODELAGEM DA CINÉTICA DA
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE COMPOSTOS DOS FRUTOS DE *Schinus
terebinthifolius* Raddi**

Santo André

2021

Mariana Mota Martins

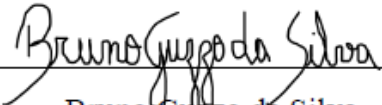
**REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS PARA A MODELAGEM DA CINÉTICA DA
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE COMPOSTOS DOS FRUTOS DE *Schinus
terebinthifolius* Raddi**

Monografia de Trabalho de Conclusão de
Curso, apresentado ao Bacharelado em
Química da UFABC para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Guzzo da Silva



Mariana Mota Martins


Bruno Guzzo da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu companheiro da vida, que sempre foi minha inspiração e motivação. Obrigada por cada conselho, por me ouvir, por me incentivar e por ser tão especial.

Um obrigada gigante aos meus amigos que seguiram comigo nessa jornada tão maravilhosa e estressante que foi a graduação, sem vocês com certeza não teria chegado até aqui. Agradeço de alma e coração por todas as experiências trocadas, por toda paciência e compreensão e por todas as esfihas que compartilhamos.

À minha família agradeço por terem me apoiado e incentivado ao longo desses anos, por fazerem ser possível realizar esse sonho, sempre sendo meu porto seguro.

Agradeço ao meu orientador por tantos aprendizados e por ter me mostrado um outro lado da química.

Com imenso carinho agradeço a todos os colegas e docentes do Bacharelado em Química, quantas experiências únicas que compartilhamos juntos. Aos professores, a minha eterna gratidão por tudo que me ensinaram, pela paciência, pelos conselhos e pelo carinho, foi extremamente especial poder ter aulas e aprender com as senhoras e os senhores.

Gratidão a Semana da Química que me desafiou de tantas maneiras, sei que esse nosso trabalho inspirou e inspira jovens que têm o sonho de serem químicos. Que a divulgação científica atinja cada vez mais espaços e transforme vidas, assim como transformou a minha.

Um agradecimento especial a todas as mulheres com quem cruzei nesses anos de graduação, sem o exemplo de vocês eu não chegaria aonde estou. Vocês contribuíram para minha formação pessoal e profissional, espero ser uma mulher que empodera outras mulheres assim como vocês me inspiraram.

Agradeço imensamente a UFABC por tanto que me fez crescer, amadurecer e me tornar a mulher que sou hoje, por ter me mostrado o mundo mesmo estando dentro da sala de aula. A Universidade pública é uma experiência gratificante que ficará sempre marcada em mim, espero retribuir o tanto que meus amigos e professores me ensinaram e retornar ao país o investimento que fizeram em minha educação.

Uma universidade pública, gratuita e de qualidade deveria ser requisito mínimo para todos os estudantes desse país, que nós, frutos dessas universidades possamos dar exemplo e lutar para que isso seja um direito de todos. Aos brasileiros desejo que saibam votar em representantes que lutem por essa causa, que lutem por uma educação digna a todos.

Viva à ciência, viva a educação e viva o SUS!

RESUMO

A extração com fluido supercrítico (EFS) é um processo alternativo e promissor para a extração de produtos naturais. A técnica apresenta diversas vantagens em comparação aos processos convencionais de extração, tais como: a utilização de solventes com pouca agressividade ao meio ambiente, como o dióxido de carbono (gás não inflamável, inerte e de toxicidade reduzida); a facilidade na separação desse solvente do produto final; e a obtenção de produtos de alta qualidade e funcionalidade, pois é possível a preservação de compostos termolábeis em função do uso de temperaturas amenas durante a extração. Outra vantagem é a alta seletividade, pois, ao modificar a massa específica do fluido supercrítico, manipula-se o seu poder de solvatação e, assim, diferentes produtos podem ser obtidos. Na área de extração supercrítica, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas focando principalmente na otimização do processo, o que inclui o desenvolvimento de modelos matemáticos. O elevado número de trabalhos publicados que aplicaram as Redes Neurais Artificiais (RNAs) reflete a potencialidade desta ferramenta de modelagem em diversos processos da indústria química. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo modelar, através das RNAs, a cinética da extração supercrítica de compostos dos frutos da *Schinus terebinthifolius* Raddi, conhecida como pimenta-rosa. A *S. terebinthifolius* é uma árvore amplamente distribuída ao longo do território brasileiro e que devido às suas várias propriedades medicinais possui um grande potencial para uso comercial. Nas modelagens foram utilizadas redes do tipo *feedforward* formadas por 3 camadas. Para o treinamento das RNAs foi utilizado o algoritmo de Levenberg-Marquardt com regularização bayesiana. O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (*RMSE*) foram usados, entre outros critérios, para comparar os desempenhos das RNAs. As influências dos neurônios de entrada e da função de ativação também foram investigadas. Os resultados revelaram que a função de ativação sigmoideal apresentou os melhores ajustes em todas as modelagens por RNAs. Ademais, foi observado que uma RNA com 4 neurônios de entrada e com 10 neurônios ocultos foi a mais eficiente entre todas as RNAs investigadas, prevendo de forma precisa (R^2 próximo de 1 e baixos valores de *RMSE*) o rendimento e o teor de monoterpenos dos extratos obtidos na extração supercrítica de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*. Além da alta precisão, foi observado que as RNAs são uma alternativa promissora para simulação de processos de extração com fluido supercrítico, uma vez que os seus parâmetros podem ser implementados em planilhas e usados para aplicações práticas em laboratórios e indústrias.

Palavras-chaves: *Schinus terebinthifolius* Raddi. Extração com fluido supercrítico. Redes Neurais Artificiais.

ABSTRACT

Supercritical fluid extraction (SFE) is an alternative and promising process for extracting natural products. The technique has several advantages compared to conventional extraction processes, such as the use of solvents with little aggressiveness to the environment, such as carbon dioxide (non-flammable gas, inert and with reduced toxicity); the ease of separating this solvent from the final product; and obtaining products of high quality and functionality, as it is possible to preserve thermolabile compounds due to the use of mild temperatures during extraction. Another advantage is the high selectivity since when modifying the specific mass of the supercritical fluid, its solvation power can be manipulated; thus, different products can be obtained. In supercritical extraction, several works have been developed, focusing mainly on process optimization, including the development of mathematical models. The high number of published works that applied Artificial Neural Networks (ANNs) reflects the potential of this modeling tool in various processes in the chemical industry. Thus, this work aims to model, through ANNs, the kinetics of supercritical extraction of compounds from the fruits of *Schinus terebinthifolius* Raddi. *S. terebinthifolius*, known as pink pepper. The pink pepper is a tree widely distributed throughout the Brazilian territory and which, due to its various medicinal properties, has great potential for commercial use. In the modeling, feedforward networks formed by three layers were used. For the training of ANNs, the Levenberg-Marquardt algorithm with Bayesian regularization was used. The coefficient of determination (R^2) and the root mean square error (RMSE) was used, among other criteria, to compare the performance of the ANNs. The influences of input neurons and activation function were also investigated. The results revealed that the sigmoidal activation function showed the best results in all ANN modeling. Furthermore, it was observed that an ANN with four input neurons and ten hidden neurons was the most efficient among all the ANNs investigated, accurately predicting (R^2 close to 1 and low RMSE values) the yield and monoterpene content of the extracts obtained in the supercritical extraction. In addition to their high precision, it was observed that ANNs are a promising alternative for simulating extraction processes with supercritical fluids since their parameters can be implemented in spreadsheets and used for practical applications in laboratories and industries.

Keywords: *Schinus terebinthifolius* Raddi. Supercritical Fluid Extraction. Artificial Neural Networks.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 Objetivos	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 A <i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi.....	11
2.2 Extração.....	13
2.2.1 Extração com fluido supercrítico	14
2.3 Cinética de extração	16
2.3.1 Modelos Cinéticos para a extração supercrítica.....	18
2.4 Redes Neurais Artificiais.....	19
2.4.1 Análise do processo.....	21
2.4.2 Banco de dados	21
2.4.3 Arquitetura da RNA	21
2.4.4 Função de ativação.....	22
2.4.5 Treinamento da RNA	23
2.4.6 Verificação da RNA.....	24
3 MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 Banco de dados para a modelagem por RNA.....	25
3.2 Definição das entradas e saídas da RNA.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 Treinamento, validação e teste com a função tangente hiperbólica	32
4.2 Treinamento, validação e teste com a função sigmoidal.....	34
4.3 Influência das variáveis operacionais da extração supercrítica.....	36
4.3.1 Influência da porosidade e da massa do leito de extração	37
4.3.2 Influência da granulometria	37
4.3.3 Influência da vazão do CO ₂	38

4.3.4 Influência do tempo de extração	39
4.3.5 Influência da temperatura, da pressão e da massa específica.....	39
4.4 RNA simplificada.....	42
4.5 Simulação final com a melhor RNA	45
5 CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS	50
APÊNDICE A – Materiais e métodos da parte experimental	55
APÊNDICE B – Programa no <i>software</i> MATLAB®	60

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país privilegiado quando se trata de megadiversidade, estima-se que cerca de 20% do número total de espécies do planeta esteja alojada em seu território. Tal condição configura ao país um imenso patrimônio genético com valor econômico-estratégico incalculável em várias atividades, o que o destaca como uma fonte próspera de compostos bioativos de interesse comercial (MITTERMEIER, 2005).

O uso de plantas é muito comum na medicina popular brasileira, esses conhecimentos são adquiridos com anos de experiência da população nativa. Dentre a imensa diversidade de espécies vegetais originárias do país a *Schinus terebinthifolius* Raddi (família *Anacardiaceae*), comumente conhecida como pimenta-rosa, se destaca, por apresentar diversas atividades biológicas com potenciais aplicações para o tratamento de diversas doenças, tais como: úlceras, artrite, reumatismo, cicatrização de feridas, câncer, etc. Dessa forma, a *S. terebinthifolius* apresenta um grande potencial para exploração e uso comercial em função de suas propriedades medicinais, cosméticas e alimentícias (CLEMENTE *et al.*, 2006; LIVIA, 2013; SILVA; FILETI, 2015; FELIPE *et al.*, 2017).

Para usufruir dos benefícios das plantas medicinais é necessária a extração, ou seja, a retirada de forma seletiva e mais completa possível de substâncias ou da fração ativa contida no material vegetal. De acordo com a literatura diversos estudos foram feitos acerca da extração de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*. Técnicas de extração como hidrodestilação (COLE *et al.*, 2014), Soxhlet (JAIN *et al.*, 1995), maceração dinâmica (DEGÁSPARI *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2009) e extração por arraste a vapor (SARTORELLI *et al.*, 2012) foram as mais investigadas. Entretanto, existem alguns inconvenientes nessas técnicas clássicas de extração, como por exemplo: na hidrodestilação, as altas temperaturas podem degradar compostos termolábeis; já na extração em sistema Soxhlet e na maceração dinâmica, são necessários solventes orgânicos que podem contaminar o extrato.

A extração com fluido supercrítico (EFS) é uma alternativa promissora para minimizar as desvantagens das técnicas tradicionais. A EFS apresenta algumas vantagens, tais como: a utilização de solventes com pouca agressividade ao meio ambiente; a fácil separação do solvente do produto final; a alta seletividade com a obtenção de produtos de alta qualidade e funcionalidade; e uso de temperaturas amenas, que conservam compostos termolábeis (MUKHOPADHYAY, 2000; REVERCHON; DE MARCO, 2006; LIVIA, 2013).

Na área de EFS, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas focando principalmente a avaliação da cinética do processo, o que inclui o desenvolvimento de modelos matemáticos. A cinética de extração é crucial para entender os mecanismos envolvidos na EFS e a modelagem

matemática é uma ferramenta poderosa para avaliar os aspectos técnicos e econômicos do processo. Ademais, os modelos são essenciais no processo de *scale-up* de escala laboratorial para industrial (SOVOVÁ, 1994; ROY *et al.*, 1996; REVERCHON, 1997; ESQUÍVEL *et al.*, 1999; YIN *et al.*, 2005; ÖZKAL *et al.*, 2005; IZADIFAR; ABDOLAH, 2006; GROSSO *et al.*, 2010; AGUIAR *et al.*, 2012; CITADIN *et al.*, 2016; ZEKOVIĆ *et al.* 2017).

Uma ferramenta de modelagem alternativa e promissora é a Rede Neural Artificial (RNA). As RNAs surgiram como uma inspiração na estrutura neural de organismos inteligentes. Essa ferramenta computacional foi criada como um modelo de resolução de problemas complexos por meio da simulação do cérebro humano, inclusive em seu comportamento, ou seja, aprendendo, errando e fazendo descobertas. Uma RNA é uma coleção massivamente paralela de pequenas unidades de processamento, que computam determinadas funções matemáticas, cujas interligações formam a maior parte da inteligência da RNA (BABINI; MARRANGHELLO, 2007; HAYKIN, 2011).

As RNAs, uma subespecialidade da Inteligência Artificial, são sem dúvida uma “poderosa” ferramenta matemática não convencional, que podem ser aplicadas para modelagem de processos. São uma abordagem alternativa à forma fenomenológica de resolver problemas, principalmente para o ajuste não linear e multivariável de dados. Além da alta precisão, uma grande vantagem das RNAs é a capacidade de prever a cinética de extração para uma faixa operacional e não apenas para uma condição experimental, como observado em modelos tradicionais. Assim, as RNAs podem ser utilizadas para a estimativa *on-line* de parâmetros de extração e também para o controle de extratores industriais (FULLANA *et al.*, 2000; HIMMELBLAU, 2008; KHAJEH *et al.*, 2012). O elevado número de trabalhos publicados que aplicaram as RNAs reflete a potencialidade desta ferramenta de modelagem empírica em diversos processos da indústria química (HIMMELBLAU, 2008).

1.1 Objetivos

Em concordância com o exposto anteriormente, o presente trabalho teve como objetivo geral realizar a modelagem da extração, com CO₂ supercrítico, de compostos bioativos dos frutos da *S. terebinthifolius*, utilizando como ferramenta de modelagem as RNAs. Para alcançar este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- a) realizar uma revisão bibliográfica sobre o tema estudado, abordando conceitos sobre a matéria-prima (frutos de *S. terebinthifolius*) e detalhando as principais características dos processos e ferramentas matemáticas utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho;

- b) organizar o banco de dados para treinamento, validação, teste e simulação final da RNA;
- c) definir as variáveis de entrada e saída do processo de extração supercrítica e que foram utilizadas nas RNAs;
- d) definir a arquitetura da RNA, ideal para processos de extração;
- e) determinar as influências de alguns fatores na modelagem por RNAs (número de neurônios de entrada; neurônios ocultos; e função de ativação dos neurônios ocultos);
- f) implementar os pesos e vieses da melhor RNA (que foi treinada, validada e testada) em uma planilha Excel, visando a sua utilização prática na determinação do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos supercríticos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A *Schinus terebinthifolius* Raddi

A *Schinus terebinthifolius* Raddi (Figura 1) é uma espécie nativa do Brasil, sendo conhecida também como pimenta-rosa e aroeira-vermelha. Além do Brasil, pode ser encontrada em outros países da América do Sul, tais como o Paraguai e a Argentina. A *S. terebinthifolius* é uma árvore de pequeno a médio porte, de tronco com casca espessa e a copa densa. Normalmente é encontrada em beiras de rios, na costa litorânea ou várzeas úmidas, mas também se desenvolve em terrenos pobres e secos. É uma espécie que apresenta um rápido desenvolvimento e reprodução, podendo se comportar como invasora se introduzida em um habitat diferente de sua origem (CLEMENTE *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007; DOURADO, 2012).

Figura 1 - Aspectos morfológicos da *S. terebinthifolius*: (A) aspecto geral da árvore; (B) casca do caule; (C) inflorescência e folhas; (D) frutos.



Fonte: Adaptado de Silva (2017).

Na literatura é possível encontrar estudos que comprovam a existência de propriedades adstringentes, antissépticas e anti-inflamatórias da *S. terebinthifolius* Raddi (DE MELO JUNIOR *et al.*, 2002; BARBOSA *et al.*, 2007; DOURADO, 2012; ULIANA *et al.*, 2016). Estudos realizados por Velázquez *et al.* (2003), Schmourlo *et al.* (2005) e De Lima *et al.* (2006) reportam atividades biológicas (*in vivo* e *in vitro*) de seu extrato como: atividades antioxidante, antifúngica e antibacteriana. Outros estudos relatam propriedades anticancerígenas, com eficácia no tratamento de tumores (MORS *et al.*, 2000; BENDAOUD *et al.*, 2010).

A Farmacopeia Brasileira (1988) indica o uso da casca da *S. terebinthifolius* e o Sistema Único de Saúde (SUS) desde 2009 financia o fornecimento de fitoterápicos produzidos a base

dessa. A Organização da Saúde, OMS (2000), recomenda que os países usem os recursos naturais disponíveis no próprio território para promover a saúde primária. Associar o conhecimento popular com pesquisas científicas é de grande valia para o desenvolvimento medicinal.

A gama de usos da *S. terebinthifolius* evidencia que diferentes compostos químicos a compõe. Os compostos voláteis são os principais responsáveis por suas diversas atividades biológicas. Esses são encontrados em teores e composições variáveis nas partes da *S. terebinthifolius* (caule, folhas, flores e frutos), sendo que os frutos apresentam maior quantidade de óleo essencial quando comparados com as outras partes (CARVALHO, *et al.* 2003; GILBERT *et al.*, 2011; LIVIA, 2013).

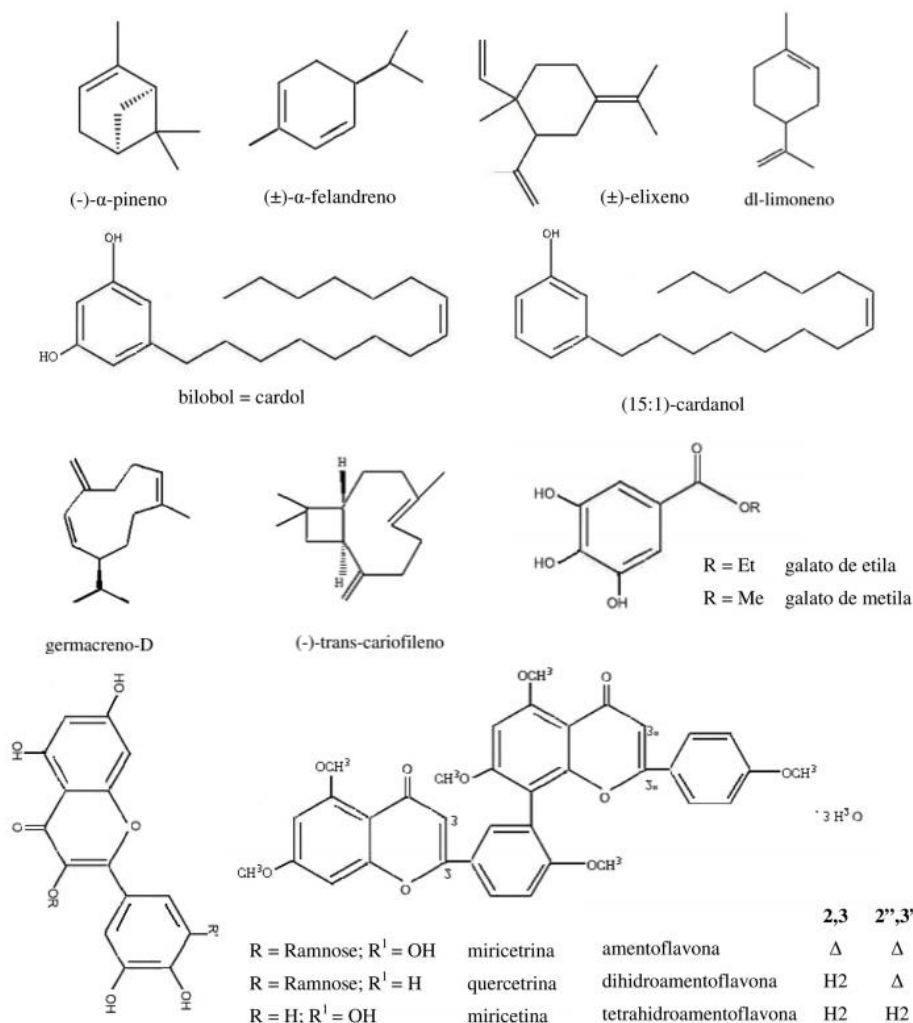
De acordo com Gilbert *et al.* (2011) e Carvalho *et al.* (2003) os principais componentes químicos encontrados em toda a árvore (caule, folhas, flores e frutos) de *S. terebinthifolius* são: substâncias alifáticas simples, terpenos, fenóis simples e seus glicosídeos, taninos, bisfenóis, triterpenóides e flavonóides.

Dentre os compostos voláteis presentes no extrato dos frutos da *S. terebinthifolius* Raddi, de acordo com Silva *et al.* (2003), Gilbert *et al.* (2011) e Livia (2013), os monoterpenos e os sesquiterpenos apresentam-se como os compostos mais abundantes. Quimicamente, os terpenos podem ser definidos como “alcenos naturais”, isto é, apresentam uma dupla ligação carbono-carbono sendo caracterizado como um hidrocarboneto insaturado. São basicamente estruturados em blocos de cinco carbonos – unidades de isopreno (C_5H_8). Dessa forma, os terpenos podem ser classificados de acordo com a quantidade de resíduos de isopreno que sua estrutura possui. Os monoterpenos e sesquiterpenos têm estruturas terpênicas de menor massa molecular o que contribui para sua volatilidade acentuada, que é o que confere o aroma característico da pimenta-rosa (FELIPE *et al.*, 2017).

No óleo essencial presente nos frutos maduros de *S. terebinthifolius*, de acordo com Clemente *et al.* (2006) destacam-se os seguintes compostos: α -pineno 18,82%; β -pineno 5,02%; α -felandreno 23,55%; δ -3-careno 29,22%; β - felandreno 18,08% e germacreno-D 11,89%, a maioria monoterpenos. Em outro estudo realizado por Bendaoud *et al.* (2010), a composição química revelou os seguintes compostos majoritários: α -felandreno 34,34%; β -felandreno 10,61%; α -terpineol 5,60%; α -pineno 6,49%; β -pineno 3,09%; e *p*-cymeno 7,34%.

Algumas dessas substâncias são detalhadas pela Figura 2. Vale ressaltar que a composição dos extratos naturais é determinada por dois fatores: genéticos e ambientais. Ademais, fatores como a época de colheita, o horário e o modo de secagem do material vegetal, também influenciam na composição e nos rendimentos dos extratos (LIVIA 2013).

Figura 2 - Algumas substâncias químicas identificadas nos frutos da *S. terebinthifolius*.



Nota: a estereoquímica ilustrada nestas fórmulas é arbitrária, pois a literatura de *Schinus* examinada não registrava a configuração absoluta dessas substâncias.

Fonte: Gilbert *et al.* (2011).

2.2 Extração

Para a identificação e isolamento de compostos bioativos em fontes naturais é necessária a realização da extração, que tem como objetivo separar um ou mais componentes da matriz vegetal por meio de um solvente. Essa separação ocorre devido aos diferentes graus de solubilidade dos constituintes (FOUST *et al.*, 2008; SARTOR, 2009).

A extração é uma operação unitária baseada na transferência de massa. Operações unitárias constituem-se de etapas individuais, visando o tratamento e/ou separação e/ou transporte físico de matéria e/ou energia, presentes em um processo (bio)químico. As operações unitárias são classificadas como conhecimentos tecnológicos e suas técnicas são baseadas nas

ciências da engenharia, principalmente em fenômenos de transporte (FOUST *et al.*, 2008; LEAL, 2008).

A separação do extrato do fruto da *S. terebinthifolius* é um processo de extração sólido-fluido, ou seja, os componentes de uma fase sólida são separados pela dissolução seletiva dos solutos presentes na matéria-prima por meio de um solvente apropriado. Para se obter uma maior área de contato entre o sólido e o fluido é necessário que o sólido esteja finamente triturado e que o componente desejável seja solúvel no solvente, e o restante do sólido seja insolúvel, para que só os compostos desejáveis sejam extraídos. O soluto deve, então, ser recuperado da solução do extrato, em outra etapa de separação (FOUST *et al.*, 2008).

A demanda por extratos naturais vem crescendo com os anos e por consequência também tem aumentado o interesse por novos processos de extração, visando melhorar a qualidade dos extratos obtidos das plantas, bem como, baixar custos operacionais do processo (SARTOR, 2009; GONÇALVES, 2015).

Os processos tradicionais empregados para a obtenção de óleos essenciais de produtos naturais são a hidrodestilação e a destilação por arraste a vapor. A diferença básica entre as duas técnicas é que na hidrodestilação a matéria-prima está submersa em água, enquanto na pôr arraste a vapor, o vapor é que passa pela matéria-prima. Pode-se também obter extratos naturais através da extração com solventes orgânicos, como o método Soxhlet.

Na literatura encontram-se registros de quatro técnicas principais de extração de compostos da *S. terebinthifolius*: a hidrodestilação; a Soxhlet; a maceração dinâmica e a extração por arraste a vapor. (JAIN *et al.*, 1995; DEGÁSPARI *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2009; SARTORELLI *et al.*, 2012; COLE *et al.*, 2014).

Essas técnicas convencionais são de extrema utilidade, são acessíveis, práticas e simples, contudo há algumas desvantagens nos processos. Na hidrodestilação as temperaturas elevadas podem degradar compostos termolábeis. Já em extrações com uso de solventes orgânicos tem-se o problema da remoção de solvente residual que pode contaminar o extrato vegetal, além de muitas vezes serem prejudiciais ao meio ambiente devido a sua toxicidade, além de poder interferir em propriedades organolépticas do extrato (SARTOR, 2009).

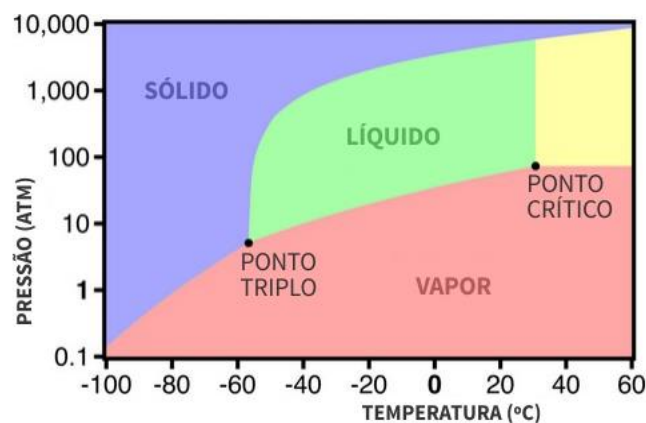
2.2.1 Extração com fluido supercrítico

Uma das tecnologias que tem crescido nas últimas décadas, como alternativa as tradicionais técnicas de extração de produtos naturais é a extração com fluido supercrítico. A EFS é uma técnica que utiliza o CO₂ como solvente e faz uso de temperaturas amenas, o que confere a vantagem de preservar compostos termolábeis. De forma geral, os extratos dessa

técnica quase não sofrem hidrólise, oxidação, esterificação ou alterações térmicas (MAUL *et al.*, 1996; MUKHOPADHYAY, 2000; LEAL, 2008; SARTOR, 2009).

Para compreender o fluido supercrítico pode-se observar seu diagrama de fases, que é uma representação temperatura-pressão das diversas fases termodinâmicas de uma substância pura, que são representadas por regiões. Pela Figura 3 é possível perceber que as linhas do diagrama são representações da coexistência entre duas fases termodinâmicas, pois dada uma pressão a coexistência de duas fases somente se dá em temperaturas específicas. O ponto de encontro entre as três fases é o chamado ponto crítico, esse ponto limita a região onde não há distinção entre as fases líquido e vapor (MAUL *et al.*, 1996; MUKHOPADHYAY, 2000).

Figura 3 - Diagrama de fases para o dióxido de carbono (CO_2).



Fonte: Adaptado De Oliveira (2005).

Esse ponto crítico é o objeto de interesse, pois somente nessa região as substâncias possuem características intermediárias entre as de um gás e um líquido. A pressão crítica pode ser definida como a pressão mínima requerida para liquefazer um gás a uma determinada temperatura, já a temperatura crítica é aquela na qual é impossível liquefazer um gás por compressão, sendo assim, acima dessa temperatura a substância ainda se comportará como um gás, independente da pressão que for aplicada (DE OLIVEIRA, 2005; SILVA, 2004; SANTOS, 2011).

A EFS apresenta alta sensibilidade das variáveis nas proximidades do ponto crítico, ou seja, as propriedades de um fluido em condições próximas às condições críticas são muito sensíveis a pequenas variações de pressão, temperatura e massa específica (SARTOR, 2009).

A EFS é uma técnica que explora algumas propriedades dos fluidos supercríticos, tais como: as altas massas específicas (próximas a de líquidos, de 0,6 a 1,6 g/cm³); difusividade intermediária entre gases (de 0,1 a 0,4 cm² /s) e líquidos (de 0,2 x 10⁻⁵ a 2 x 10⁻⁵ cm² /s); e viscosidades baixas (1 x 10⁻⁴ a 3 x 10⁻⁴ g/cm.s).

A capacidade de difusão de um fluido supercrítico chama a atenção, pois chega a ser de uma a duas ordens de grandeza maior do que a dos líquidos e isso proporciona uma rápida e eficiente transferência de massa, garantindo alto poder de penetração na matriz sólida. Já a baixa viscosidade e a ausência de tensão superficial facilitam a penetração dos fluidos na matriz. Estas propriedades tornam altas as taxas de extração e, somadas as altas massas específicas dos fluidos, conferem grande poder de solvatação (SILVA, 2004; SANTOS, 2011).

O dióxido de carbono é o fluido escolhido na maioria dos casos e é uma alternativa que segue os princípios da química verde, pois tem baixo custo, é abundante, é seguro, atóxico, não inflamável, inerte e pouco agressivo ao meio ambiente. Sua polaridade é próxima aos solventes orgânicos que normalmente seriam utilizados, como o hexano, pois esse é uma substância apolar. Sua temperatura crítica é de 31,04 °C e sua pressão crítica é de 73,8 bar. Apesar da pressão crítica ainda ser alta, essa é relativamente baixa quando comparada a outros possíveis solventes, como a água (221 bar), que também pode ser utilizada para a extração de compostos bioativos de produtos naturais (SARTOR, 2009),

A solubilidade do soluto depende da presença de grupos funcionais na molécula, da massa molecular e da polaridade da mesma, assim compostos orgânicos apolares ou levemente polares de baixa massa molecular se mostram bem solúveis em dióxido de carbono supercrítico. Os extratos naturais são ricos em hidrocarbonetos, como os terpenos, assim sua extração seria muito eficiente, mantendo as frações leves e evitando hidrólise e oxidação (MAUL *et al.*, 1996; SANTOS, 2011).

Na literatura encontram-se trabalhos acerca da EFS dos frutos da *S. terebinthifolius*. Livia (2013) desenvolveu uma metodologia para obtenção e separação de compostos bioativos da pimenta - rosa para uso farmacêutico; Dos Santos (2019) utilizou os modelos matemáticos de Sovová e de Esquível para descrever o comportamento das extrações supercríticas dos frutos da *S. terebinthifolius*; Andrade *et al.* (2017) também usou a EFS, mas com o objetivo de encapsular seu extrato; Piras *et al.* (2017) avaliou a composição química e a atividade biológica do extrato das folhas e dos frutos da *S. terebinthifolius* obtidos por EFS, originários da Tunísia; assim como Barbosa *et al.* (2007) que avaliou as variações sazonais na composição dos extratos obtidos por EFS.

2.3 Cinética de extração

Para compreender e otimizar a extração com fluido supercrítico foram desenvolvidos modelos matemáticos que descrevem o equilíbrio de fases multicomponentes à elevada pressão e que podem ser utilizados para a predição de propriedades, tais como a viscosidade, a

difusidade e condutividade térmica no meio supercrítico. A modelagem matemática, levando em consideração as características mais relevantes do processo de extração supercrítica, é fundamental para realizar simulações do processo (REVERCHON, 1997).

A análise de uma curva de extração para um determinado processo pode ajudar a definir o volume do extrator, a vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada, o tempo de extração, a razão solvente por massa de alimentação, entre outros parâmetros de processo. O objetivo principal da modelagem das curvas de cinética de extração é definir parâmetros para o projeto de processos, como as dimensões do equipamento a ser projetado, fluxo do solvente e tamanho de partícula da matriz (LIVIA, 2013; NASCIMENTO, 2017).

A construção de uma curva de extração é realizada quantificando o extrato bruto em um fluxo contínuo de solvente. As curvas de extração expressam a taxa de extração, ou seja, a massa de extrato acumulada ao longo do tempo de extração. Normalmente o substrato sólido forma um leito fixo em que o solvente atravessa extraindo os compostos, nesse caso o fluido escoar nos espaços entre as partículas com baixa velocidade, sem promover movimentação do material, ocorrendo uma simples percolação (CREMASCO, 2014; NASCIMENTO, 2017).

Segundo Brunner (1994) a taxa de extração não é uma função linear do tempo e, por esta razão, diversos comportamentos podem ser observados para as curvas globais de extração. Esta classificação é ditada pela variação da taxa de extração $w(t)$, calculada pelo valor de massa de extrato extraída da matriz ($m_{extrato}$) dividido pelo tempo (Δt). Com isso, a taxa de extração pode ser definida pela Equação 1.

$$w(t) = \frac{m_{extrato}}{\Delta t} \quad (1)$$

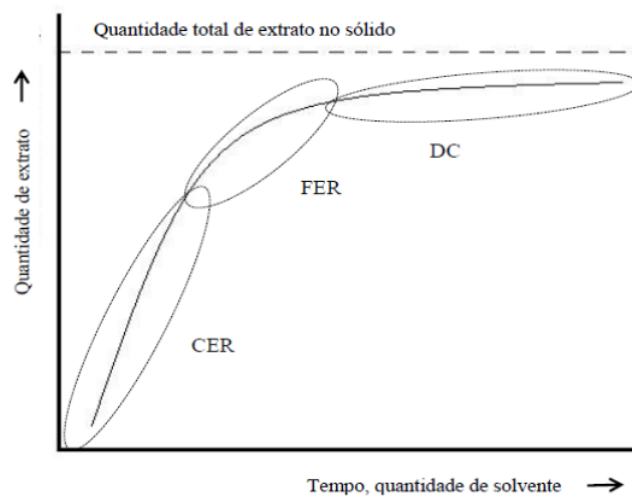
A curva de extração global, pode ser dividida em três partes, como demonstrado pela Figura 4. A primeira etapa é a CER - período de taxa de extração constante, nessa etapa o soluto está presente em grandes quantidades na superfície das partículas da matriz, pois só ocorre a extração do soluto de acesso fácil, aquele que recobre a superfície externa das partículas ou daqueles liberados pelo rompimento das paredes celulares no pré-tratamento. A inclinação da curva é dada pela solubilidade do soluto no solvente. Predomina o processo de transferência de massa controlado por convecção (LIVIA, 2013; NASCIMENTO, 2017).

A segunda etapa chamada de período de taxa de extração decrescente - FER, é caracterizada pela redução da taxa de transferência de massa, pois neste período começam a surgir falhas nas camadas de solutos que envolvem superficialmente as partículas ou o número de células rompidas não é mais uniforme, ou seja, a camada de soluto facilmente acessível sobre a superfície das partículas começa a se esgotar e nem todas as partículas estão revestidas pelo

soluto. Nesta etapa ocorre uma resistência a transferência de massa e os processos de difusão e convecção tornam-se importantes para a extração (BRUNNER; 1994; LIVIA, 2013; NASCIMENTO, 2017).

Na fase final, que leva o nome de difusão controlada - DC, o soluto de acesso livre ou o que recobria a superfície das partículas se esgotou. Assim, o processo de extração é controlado pela difusão do solvente para o interior das partículas, seguido pela dispersão de a mistura do soluto e do solvente na superfície das partículas (LIVIA, 2013; NASCIMENTO, 2017).

Figura 4 - Curva de extração em condições supercríticas com suas etapas: taxa de extração constante (CER); taxa de extração decrescente (FER); período difusional (DC).



Fonte: Nascimento (2017).

2.3.1 Modelos Cinéticos para a extração supercrítica

A cinética de extração é necessária para entender os mecanismos envolvidos na EFS, para tal a modelagem matemática é uma ferramenta poderosa para avaliar os aspectos técnicos e econômicos do processo. Os modelos são ferramentas úteis para o projeto, melhoria e ampliação desses processos da escala de laboratório para a escala industrial (IZADIFAR; ABDOLAH, 2006; GROSSO *et al.*, 2010; AGUIAR *et al.*, 2012; CITADIN *et al.*, 2016).

Na área de extração com fluido supercrítico, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas focando principalmente a avaliação da cinética do processo, o que inclui o desenvolvimento de modelos matemáticos (SOVOVÁ, 1994; ROY *et al.*, 1996; REVERCHON, 1997; ESQUÍVEL *et al.*, 1999; YIN *et al.*, 2005; ÖZKAL *et al.*, 2005; IZADIFAR; ABDOLAH, 2006; GROSSO *et al.*, 2010; AGUIAR *et al.*, 2012; CITADIN *et al.*, 2016; ZEKOVÍČ *et al.* 2017).

A modelagem da cinética da EFS é baseada em abordagens empíricas, teóricas e semi-teóricas. Assim, os modelos cinéticos disponíveis para descrever as curvas da EFS são

classificados em quatro grupos principais: modelos baseados na analogia da transferência de calor e massa, como o modelo de Crank, que é baseado na segunda lei de difusão de Fick; modelos baseados na integração de balanços de massa diferenciais nas fases sólida e fluida, como o modelo de Sovová, que é baseado no conceito de células quebradas e intactas; modelo do núcleo retrátil; e modelos empíricos como o modelo de Esquível (CRANK, 1975; SOVOVÁ, 1994; ROY *et al.*, 1996; REVERCHON, 1997; ESQUÍVEL *et al.*, 1999; ÖKZAL *et al.*, 2005); GROSSO *et al.*, 2010).

Para a otimização das condições operacionais da EFS, é necessário um modelo preciso e confiável. O problema de prever as curvas de extração está diretamente relacionado ao de estimar os parâmetros dos modelos associados, sejam os modelos usados empíricos, teóricos ou semiteóricos. No entanto, na maioria dos casos, a aplicação de tais modelos limita-se à aproximação das curvas de extração separadamente, o que implica que não existe um único modelo validado para a previsão em faixas específicas de temperatura e pressão; ou seja, para diferentes condições de operação daquelas testadas experimentalmente. Embora tal estudo possa ser interessante, uma vez que a comparação dos valores de solubilidade e coeficientes de transferência de massa é possível, do ponto de vista da otimização do processo, a abordagem é bastante restrita (CITADIN *et al.* 2016).

Uma abordagem alternativa à forma fenomenológica de resolver problemas seria a modelagem por Redes Neurais Artificiais (RNAs). As RNAs apresentam alta precisão e têm a capacidade de prever a cinética de extração para uma faixa operacional e não apenas para uma condição experimental, como observado em modelos tradicionais.

2.4 Redes Neurais Artificiais

Vários estudos relataram resultados promissores no uso de RNAs para modelagem da EFS (FULLANA *et al.*, 2000; YIN *et al.*, 2005; IZADIFAR, ABDOLAH, 2006; KHAJEH *et al.*, 2012; KUVENDZIEV *et al.*, 2014; CITADIN *et al.*, 2016; SODEFIAN *et al.*, 2016; GHOREISHI *et al.*, 2016; ZEKOVÍČ *et al.*, 2017).

Para começar a entender as RNAs são necessários alguns conceitos-chaves que estão profundamente ligados ao cotidiano e ao funcionamento do cérebro humano. Uma primeira definição seria a dos padrões, esses são unidades de informação que se repetem ou sequências de informações que dispõem de uma estrutura que se repete (BABINI; MARRANGHELLO, 2007).

O ser humano reconhece padrões a todo instante, mas para as máquinas esse processo só foi possível através do aprendizado de Máquina, o chamado *Machine Learning* (ML).

Segundo Schleder e Fazzio (2021) o ML é uma nova classe de ferramentas estatísticas para identificar padrões de forma automatizada em diferentes conjuntos de dados, os padrões que são extraídos podem ser usados para prever informações desconhecidas ou para auxiliar nos processos de tomada de decisão sob incerteza. Este campo de pesquisa evoluiu a partir da inteligência artificial (IA), inspirada pelos avanços na década de 1950 em estatística, ciência e tecnologia da computação e neurociência (BABINI; MARRANGHELLO, 2007).

O reconhecimento de padrões pode ser expandido para diversas áreas como a ciência da computação, a economia, a física, as engenharias e até a química. Um subcampo intimamente relacionado com o ML que vem tomando notoriedade para essas diversas áreas é o *deep learning*, ou aprendizado profundo, como as RNAs (SCHLEDER; FAZZIO, 2021). O surgimento das RNAs deu-se com o modelo matemático do neurônio biológico proposto por Warren McCulloch e Walter Pitts em 1943 (McCULLOCH; PITTS, 1943).

As RNAs são sistemas de computação com nós interconectados que funcionam como os neurônios do cérebro humano. Através de algoritmos elas podem reconhecer padrões escondidos e correlações em dados brutos, agrupá-los e classificá-los e, com o tempo, aprender a melhorar continuamente. Em sistemas onde o comportamento das variáveis não é rigorosamente conhecido, as RNAs aprendem, por meio de exemplos e de generalizar a informação aprendida, o que gera um modelo, que pode ser uma poderosa ferramenta para ser aplicada na modelagem de processos (FLECK *et al.*, 2016).

As RNAs são inspiradas nas redes biológicas, mas apresentam limitações, pois o cérebro humano é muito mais ágil e complexo do que qualquer rede, contudo, as analogias são extremamente úteis e são os guias para desenvolver as RNAs. Segundo Haykin (2001) a rede neural se assemelha ao cérebro humano em dois aspectos básicos: o conhecimento é adquirido pela rede a partir de seu ambiente, por intermédio do processo de aprendizagem; e as forças de conexão entre neurônios (pesos sinápticos) são utilizadas para armazenar o conhecimento adquirido (BABINI; MARRANGHELLO, 2007; FLECK *et al.*, 2016).

De acordo com Schleder e Fazzio (2021) o *machine learning* é recomendado para dois tipos de situações: problemas que métodos tradicionais não conseguem, de maneira aproximada; e para otimizar a solução de problemas já tratáveis, porém ou de maneira melhor e mais robusta, ou mais rápida, ou mais econômica. Mas para conseguir realizar tudo isso é necessária a disponibilidade de dados, que devem ser consistentes, suficientes, validados e representativos do comportamento de interesse a ser descrito.

De modo geral, para a modelagem via RNA ter sucesso são necessárias as seguintes etapas:

- a. Análise do processo com a definição das variáveis de entrada e saída do processo;
- b. Obtenção e organização de um banco de dados para treinamento e verificação da RNA;
- c. Definição da arquitetura da RNA;
- d. Especificação da função de ativação de cada neurônio;
- e. Treinamento e verificação da RNA.

2.4.1 Análise do processo

Essa é a primeira etapa para a definição do problema que será tratado pela RNA, nessa definem-se as variáveis independentes que serão investigadas e se estabelece quais serão as respostas esperadas, ou seja, as variáveis dependentes. O número de neurônios será dependente dessas variáveis, assim o processo precisa ser muito bem estudado para que todos os parâmetros desejados sejam satisfeitos (SILVA, 2017).

2.4.2 Banco de dados

Os dados, também conhecidos como *inputs*, são a chave para o sucesso da RNA. A disponibilidade de dados é determinante, pois os resultados a serem obtidos no processo serão tão bons quanto a quantidade e qualidade dos dados que serão utilizados. Para que isso ocorra, os dados têm de ser representativos, ou seja, consistentes e com informação relacionada à tarefa a ser realizada. O banco de dados tem que garantir um mapeamento para qualquer par entrada/saída que seja introduzido na RNA e que faça parte de seu domínio (SCHLEDER; FAZZIO, 2021).

A fim de deixar o banco de dados o mais uniforme possível, eliminando diferentes magnitudes, uma normalização deve ser feita, assim são assumidos os valores +1 para o seu maior valor real e -1 para o menor valor real.

2.4.3 Arquitetura da RNA

A arquitetura da RNA é essencial, pois é ela a responsável por restringir o tipo de problema a ser tratado. O processo de encontrar a melhor arquitetura deve ser aplicado com o intuito de testar vários métodos de aprendizado e as diferentes configurações que uma rede possa ter para a resolução de um problema em específico, quanto maior o número de camadas, melhor a capacidade de aprendizado da RNA. Para isso os parâmetros essenciais para a definição dessa arquitetura são: número de camadas, números de neurônios em cada camada e o padrão das conexões (FLECK *et al.*, 2016).

As conexões entre as camadas se dão pelos neurônios e existem três opções de interconexão entre eles: intercamada, intracamada e recursiva. Em muitas aplicações de

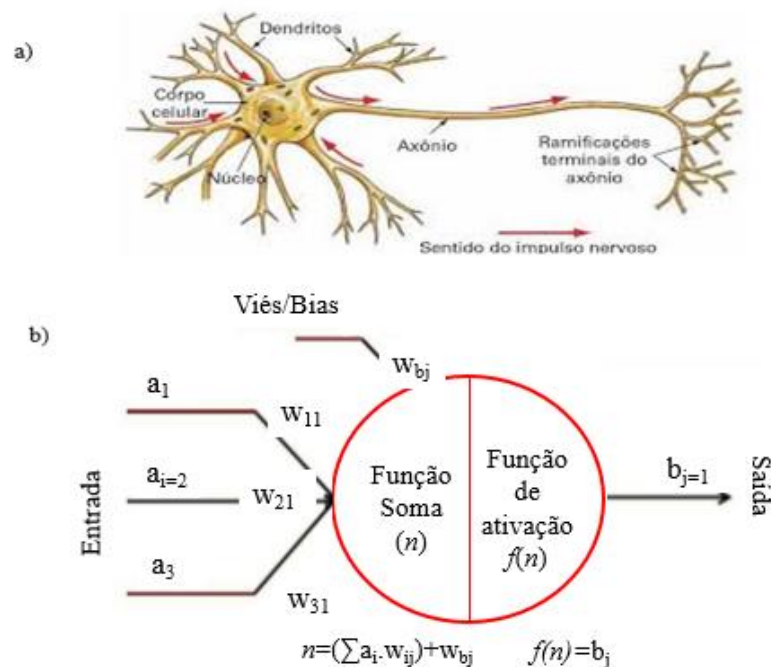
engenharia a conexão intercamada é a mais utilizada, nela as saídas de um neurônio alimentam neurônios de outras camadas. No que se diz respeito à conectividade, as redes podem ser completamente conectadas ou parcialmente conectadas (BABINI; MARRANGHELLO, 2007).

As RNAs podem ser classificadas em redes *feedforward* (alimentação direta), em que a saída de um neurônio na i-ésima camada da rede não pode ser utilizada como entrada de nós em camadas anteriores; e *feedback* (retroalimentação), em que a saída pode ser utilizada. (BABINI; MARRANGHELLO, 2007; FLECK *et al.*, 2016).

2.4.4 Função de ativação

O neurônio artificial é um elemento constitutivo de base, o primeiro dele, proposto por McCulloch e Pitts (1943) era baseado nos neurônios biológicos, com terminais de entrada ($a_0, a_1, \dots, a_n$), que tem função baseada nos dendritos, um único terminal de saída (y), parecido com o axônio, sendo que as entradas de um neurônio podem ser as saídas de diversos outros. Também há um somador central mais uma função de ativação, que por sua vez são inspiradas no corpo celular. Na Figura 5 é possível observar o neurônio biológico e o artificial e estabelecer essas comparações (BABINI; MARRANGHELLO, 2007).

Figura 5 a – Representa de forma esquemática um neurônio biológico humano. Figura 5 b – Representa o neurônio de McCulloch e Pitts (1943).



Fonte: Adaptado de Lecheta (2004).

Os nós são ativados quando há estímulos ou entradas suficientes. Essa ativação se espalha através da rede, criando uma resposta ao estímulo, o resultado. As entradas podem ter pesos distintos (w_{j1} , w_{j2} , ... w_{jn}), e o efeito que essas entradas vão causar é calculado pelo produto de a_i e w_{ji} , sendo uma soma ponderada. Além das entradas normais da RNA, outra entrada adicional pode ser acrescentada ao neurônio artificial, não proveniente de nenhum outro neurônio, essa é conhecida como viés, ou *bias*, e é adicionado à soma ponderada das entradas. Essa entrada não tem analogia com o neurônio biológico, ela provê meios de transladar o valor de limiar da função transferência (BABINI; MARRANGHELLO, 2007; FLECK *et al.*, 2016).

As conexões entre esses neurônios artificiais agem como sinapses simples, fazendo os sinais serem transmitidos de um para o outro. Há sinalização entre camadas conforme eles viajam da primeira (de entrada) até a última (de resultado) – e são processados ao longo do caminho. Quando confrontados com uma requisição ou problema para resolver, os neurônios executam cálculos matemáticos para decidir se há informações suficientes a serem enviadas para o próximo neurônio. Essa “decisão” foi chamada por McCulloch e Pitts (1943) de propriedade tudo ou nada, pois o neurônio só terá sua saída ativada quando o somatório dos produtos x_i e w_{ji} for igual ou maior que um limiar θ , de acordo com a Equação 2. Em suma, eles leem todos os dados e decidem onde as relações mais fortes estão. No tipo mais simples de rede, as entradas de dados recebidas são somadas e, se a soma for maior que um valor limítrofe, o neurônio “dispara” e ativa os neurônios conectados a ele (BABINI; MARRANGHELLO, 2007).

$$\sum_{i=1}^n x_i w_{ji} \geq \theta \quad (2)$$

A função soma é utilizada para acumular os dados recebidos de outras unidades, já a função de transferência, ou de ativação, é utilizada para processar a função soma. As funções de ativação podem ser: lineares, sigmoidais ou hiperbólicas. As duas últimas são diferenciáveis e introduzem a não-linearidade em rede de cálculos, o que atribui vantagens a rede possibilitando o treinamento mais rápido e eficiente (BABINI; MARRANGHELLO, 2007).

2.4.5 Treinamento da RNA

O treinamento de uma RNA também tem analogia com o cérebro humano, assim como o ser humano a rede neural é estimulada pelo ambiente na qual ela está inserida, no seu caso os parâmetros livres são adaptados através desse processo de estimulação, assim o tipo de aprendizagem é determinado com base na maneira pela qual a modificação dos parâmetros ocorre (FLECK *et al.*, 2016).

O aprendizado de uma RNA é realizado por meio de processos iterativos de ajustes aplicados aos pesos sinápticos, o chamado treinamento, ou seja, os pesos (w_{ij}) das conexões entre os neurônios são ajustado a fim de produzir uma resposta de saída desejável. O aprendizado só ocorre quando a rede neural atinge uma solução generalizada para um determinado problema, deste modo é possível se estabelecer as correlações existentes entre as variáveis de saída, associadas a processos ou funções de estudo (FLECK *et al.*, 2016; SILVA, 2017).

Na fase de aprendizagem a RNA extrai informações relevantes de padrões de informação apresentados a ela, dando origem a uma representação própria do problema. A aplicação dos algoritmos de treinamento segue um dos dois tipos de aprendizagem: supervisionado e não supervisionado. Ao final da etapa de treinamento, a rede terá adquirido conhecimento sobre o ambiente em que está operando, sendo este, “armazenado” em seus parâmetros (FLECK *et al.*, 2016).

Na aprendizagem não supervisionada o objetivo é encontrar estruturas nos dados brutos fornecidos sem rótulos, ou seja, não se usa ou não existem dados de saída conhecidos. As RNAs trabalham essas entradas e se organizam de modo a classificá-las, usando seus próprios critérios. Por outro lado, na aprendizagem supervisionada o objetivo é aprender a função que leva as entradas às saídas alvo (*target*), tendo um conjunto de dados rotulados, conhecido como conjunto de treinamento. Os valores de saída calculados pela RNA são comparados com o da saída desejada, e quando diferentes, a RNA ajusta os pesos de maneira a armazenar o conhecimento desejado, até a taxa de acerto esteja dentro de uma faixa satisfatória (SCHLEDER; FAZZIO, 2021).

2.4.6 Verificação da RNA

A RNA é considerada treinada quando seus parâmetros ótimos dados as amostras de treinamento são encontrados, minimizando a função de custo, sendo eficiente em garantir um mapeamento para qualquer vetor de entrada/saída introduzido. As respostas obtidas pela RNA são comparadas com valores reais para se ter um estudo do desempenho do modelo em um conjunto separado (SCHLEDER; FAZZIO, 2021; SILVA, 2017).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para melhor compreensão, a metodologia envolvida neste trabalho foi apresentada em três seções. A primeira delas está relacionada à obtenção dos dados experimentais e a organização do banco de dados para a modelagem por RNAs. A segunda, apresenta a definição e a descrição das variáveis de entrada e saída do processo de extração supercrítica e que serão utilizadas nas RNAs. Por fim, a terceira apresenta a metodologia utilizada para a definição dos parâmetros da RNA e a análise dos resultados.

3.1 Banco de dados para a modelagem por RNA

Os dados experimentais da cinética da extração, com CO₂ supercrítico, de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius* foram obtidos por Silva (2017), orientador deste trabalho. Informações detalhadas do preparo e da caracterização física da matéria-prima, além da metodologia experimental e do extrator supercrítico são descritos no Apêndice A. Como a *S. terebinthifolius* é uma espécie nativa do Brasil, o cadastro de acesso no SisGen foi realizado e encontra-se sob o número A7E6CFE. Os frutos maduros (Figura 6) foram coletados em Aracruz (Espírito Santo, Brasil) em junho de 2014. Antes da extração supercrítica, os frutos *in natura* foram submetidos à secagem em estufa (temperatura de 40 °C) e, em seguida, foram triturados em um liquidificador industrial para garantir a granulometria necessária para a extração supercrítica.

Figura 6 - Amostras dos frutos *in natura* da *S. terebinthifolius*.



Fonte: Adaptado de Silva (2017).

Para a caracterização física da matéria-prima seca e triturada, os seguintes parâmetros foram determinados: conteúdo de umidade; distribuição granulométrica; massa específica; e porosidade. Na Tabela 1, são apresentados todos os resultados da caracterização física da matéria-prima que foi utilizada na extração supercrítica.

Tabela 1 - Caracterização física dos frutos da *S. terebinthifolius* após a secagem e a moagem.

	M (-)	M^* (%)	d_{mg} (mm)	d_{ps} (mm)	ρ_r (g/cm ³)	ρ_l (g/cm ³)	ε
Valor	0,0680	6,37	0,828	0,809	1,36	0,673	0,505
Desvio padrão	0,009	0,9	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02

Fonte: Silva (2017).

Legenda: M é conteúdo de umidade em base seca; M^* é o conteúdo de umidade em base úmida; d_{mg} é o diâmetro médio geométrico; d_{ps} é o diâmetro médio de Sauter; ρ_r é a massa específica real; ρ_l é a massa específica do leito; ε é a porosidade do leito.

Silva (2017) avaliou a extração supercrítica por meio de um planejamento fatorial completo (2²) com três repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios (Tabela 2). Assim, o planejamento experimental possibilitou, com poucos experimentos, uma ampla faixa de massa específica do CO₂ supercrítico (0,298 a 0,928 g/cm³), o que é fundamental para a produção de extratos com características variadas. De forma geral, o procedimento experimental para a extração supercrítica consistiu na passagem do CO₂ supercrítico através de um leito fixo de sólidos (frutos secos e triturados), com a posterior separação do extrato e, por fim, na avaliação do seu rendimento e composição química. O rendimento dos extratos foi determinado com base na massa de extrato recuperada em relação à massa de amostra inicialmente presente no extrator. A composição química dos extratos foi analisada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

Tabela 2 - Condições operacionais da extração com CO₂ supercrítico, rendimento global e teor de monoterpenos nos extratos dos frutos de *S. terebinthifolius*.

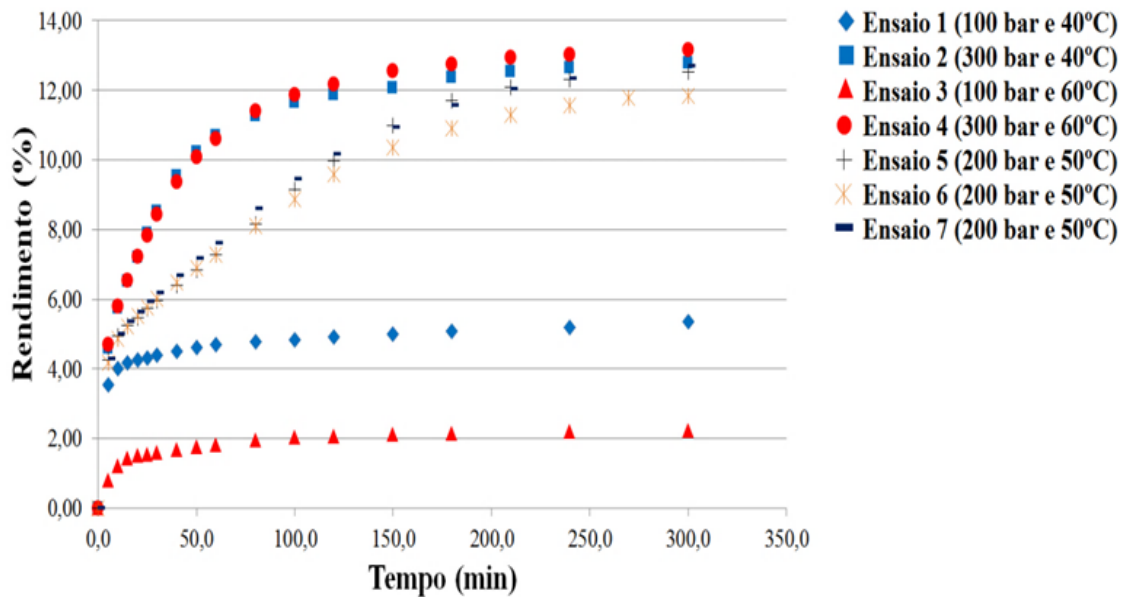
Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Massa específica do CO ₂ (g/cm ³)	Rendimento global (%) ¹	Teor de monoterpenos (%) ¹
1	100	40	0,562	5,34	82,4
2	300	40	0,928	12,8	91,63
3	100	60	0,298	2,23	78,42
4	300	60	0,831	13,2	89,47
5	200	50	0,762	12,5	85,71
6	200	50	0,762	11,9	92,44
7	200	50	0,762	12,7	87,04

Fonte: Silva (2017).

Notas: ¹Valores obtidos ao final da curva de extração.

Em cada um dos experimentos de extração (Tabela 2), foi determinada a cinética do processo de extração supercrítica (Figura 7). Nos ensaios cinéticos, foram utilizados vários frascos para a coleta dos extratos ao longo do tempo: os frascos foram coletados em intervalos de 5, 10, 20, 30 e 60 minutos até o final da extração (300 min).

Figura 7- Cinética da extração com CO₂ supercrítico de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.



Fonte: Silva (2017).

Para que a modelagem por RNAs seja eficiente, é necessário utilizar um banco de dados que garanta um mapeamento para qualquer par entrada/saída que seja introduzido na RNA e que faça parte de seu domínio. Nesse sentido, o uso do planejamento de experimentos permitiu a exploração de um espaço experimental amplo, com a utilização de poucos experimentos de extração supercrítica. Assim, a partir dos dados indicados nas Tabela 1 e 2 e na Figura 7, foi organizado um banco de dados constituído por 118 pontos experimentais: 70% dos dados foi utilizado na etapa de treinamento da RNA; 12% foi utilizado na etapa de validação; 12% usado na etapa de teste; e 6% para a simulação final da melhor RNA obtida. O banco de dados foi organizado de forma aleatória e apresentou os valores máximos e mínimos das variáveis operacionais na etapa de treinamento.

O banco de dados também foi normalizado, procurando-se desta maneira eliminar eventuais problemas relacionados às diferentes magnitudes dos dados. Para cada variável foram assumidos os valores +1 para o seu maior valor real ($X_{i,máximo}$) e -1 para o seu menor valor real ($X_{i,mínimo}$). Deste modo, para a transformação dos valores reais em valores codificados foi determinada a Equação 3, que relaciona as variáveis codificadas (x_i) com as variáveis reais (X_i).

$$x_i = 2 \left(\frac{X_i - X_{i,mínimo}}{X_{i,máximo} - X_{i,mínimo}} \right) - 1 \quad (3)$$

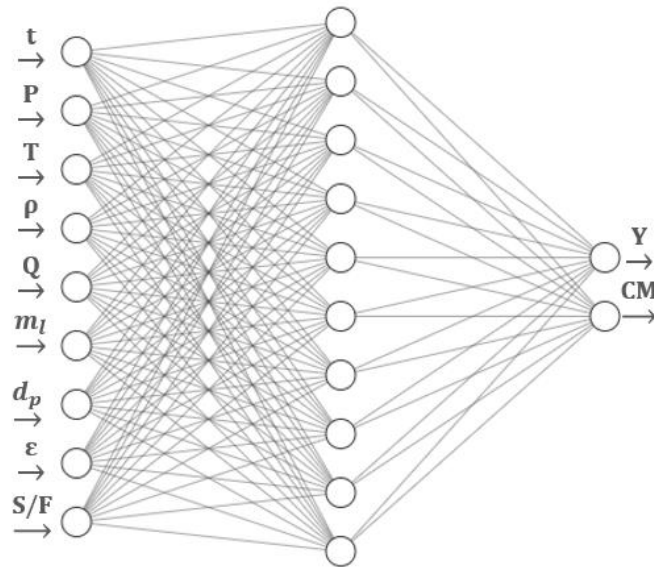
Esta normalização foi realizada no MATLAB utilizando o comando `premnmx`. Os dados de saída da RNA foram desnormalizados utilizando a Equação 4, sendo que no MATLAB foi utilizado o comando `postmnmx`.

$$X_i = \frac{(X_{i,máximo} - X_{i,mínimo}) \cdot (x_i + 1)}{2} + X_{i,mínimo} \quad (4)$$

3.2 Definição das entradas e saídas da RNA

Na extração supercrítica, a qualidade e a quantidade dos extratos obtidos dependem de vários fatores, tais como: a pressão, a temperatura e a vazão do solvente; a massa, o tamanho da partícula e a porosidade do leito de extração; o tempo de extração; e entre outros fatores. Dessa forma, na Figura 8 é apresentada a topologia de RNA que foi utilizada neste trabalho para a modelagem da cinética da extração, com CO₂ supercrítico, de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

Figura 8 - RNA utilizada para a modelagem da cinética de extração supercrítica.



Legenda: t é o tempo de extração; P é a pressão do CO₂; T é a temperatura do CO₂; ρ é a massa específica do CO₂; Q é a vazão mássica do CO₂; m_l é a massa do leito de extração; d_p é o diâmetro médio das partículas do leito; ε é a porosidade do leito; S/F é a razão entre a massa de CO₂ e a massa da matéria-prima alimentada no extrator; Y é o rendimento da extração; e CM é o teor de monoterpenos nos extratos obtidos.

Fonte: Dados da pesquisa.

Como notado na Figura 8, neste trabalho foi utilizada uma RNA do tipo *feedforward* formada por três camadas: uma camada de entrada; uma camada oculta; e uma camada de saída. O número de neurônios de entrada e saída depende, respectivamente, das variáveis dependentes e independentes do processo de extração com CO₂ supercrítico. Dessa forma, a camada de saída da RNA apresenta 2 neurônios que estão relacionados aos seguintes parâmetros: o rendimento

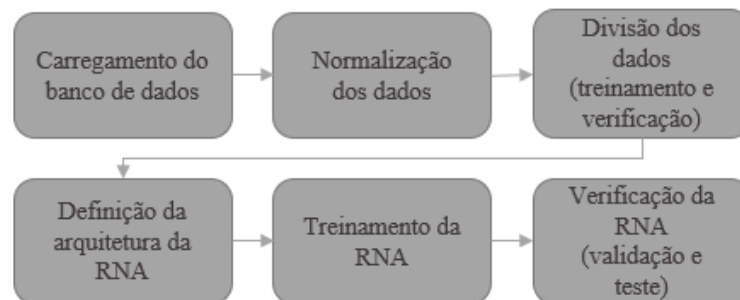
da extração (Y); e o teor de monoterpenos nos extratos obtidos (CM). Os monoterpenos são os compostos voláteis apontados como os principais responsáveis pelas diversas atividades biológicas dos frutos da *S. terebinthifolius*. Nos extratos de Silva (2017) os monoterpenos majoritários foram: o δ -3-careno (38,94%-49,21%); o limoneno (17,79%-19,59%); e o α -felandreno (14,64%-18,04%).

A camada de entrada apresenta 9 neurônios que estão relacionados aos seguintes parâmetros da extração supercrítica: tempo de extração (t); pressão do CO_2 (P); temperatura do CO_2 (T); massa específica do CO_2 (ρ); vazão mássica do CO_2 (Q); massa do leito de extração (m_l); diâmetro médio das partículas do leito (d_p); porosidade do leito (ϵ); e a razão entre a massa de CO_2 e a massa da matéria-prima alimentada no extrator (S/F). É importante ressaltar que neste trabalho também foi investigada a influência dessas variáveis operacionais da extração supercrítica, visando determinar quais dessas variáveis realmente são importantes para a previsão das respostas da extração supercrítica dos compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

3.3 Determinação dos neurônios ocultos, função de ativação e dos parâmetros da RNA

Para realizar as modelagens e simulações, foi utilizado como ferramenta computacional o *software* MATLAB® (Neural Network Toolbox). O *script* do programa, para realizar o treinamento, a validação e o teste da RNA, encontra-se no Apêndice B e de forma geral apresenta as etapas descritas na Figura 9. A simulação final da RNA foi realizada no Excel, visando mostrar a aplicação prática da RNA e confirmar a sua precisão na previsão de novos dados da extração supercrítica de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

Figura 9 - Etapas do *script* do programa do MATLAB® para a modelagem por RNAs



Fonte: Acervo do autor.

A função de ativação utilizada no neurônio da camada de saída foi a função linear (purelin no MATLAB®). Para a camada oculta, duas funções de ativação foram investigadas: a função tangente hiperbólica (tansig no MATLAB®), calculada segundo a Equação 5; e a função sigmoidal (logsig no MATLAB®), calculada pela Equação 6.

$$tansig(n) = \frac{1-e^{-2n}}{1+e^{-2n}} \quad (5)$$

$$logsig(n) = \frac{1}{1+e^{-n}} \quad (6)$$

Em que n é determinado segundo a Equação 7.

$$n = (\sum a_i \cdot w_{ij}) + w_{bj} \quad (7)$$

Em que: a_i refere-se as entradas do neurônio j , que são os valores normalizados provenientes dos neurônios de entrada $i = 1, 2$ e 3 , respectivamente; w_{ij} é o peso numérico da conexão entre os neurônios i e j ; w_{bj} é o valor do viés/*bias* do neurônio j .

Para a etapa de treinamento da RNA, foi utilizado o algoritmo de treinamento de Levenberg-Marquardt com regularização bayesiana (função `trainbr` no MATLAB), pois esta técnica evita o sobre-ajuste de dados.

Após a etapa de treinamento, a RNA dever ser eficientemente capaz de garantir um mapeamento para qualquer vetor de entrada/saída que seja introduzido na RNA e que faça parte de seu domínio. Deste modo um novo conjunto de pontos experimentais (validação e teste), que não foi utilizado durante o processo de treinamento, é apresentado à RNA, obtendo-se assim, por simulação com os pesos obtidos na fase de treinamento, o dado de saída desejado (rendimento e teor de monoterpenos). A resposta obtida na simulação é comparada ao valor real, verificando-se assim, a qualidade da modelagem realizada para o sistema.

Dessa forma, a validação e o teste da RNA foram realizados mediante a análise de gráficos de dispersão (dados experimentais *versus* dados preditos pela RNA): quando os dados se apresentavam na forma de uma reta coincidente com a diagonal, em que o coeficiente linear se aproxima de zero; e o coeficiente angular e o coeficiente de determinação (R^2) forem próximos de 1, a RNA pode ser considerada adequada. Esses parâmetros, juntamente com a Raiz do Erro Médio Quadrático (*RMSE*), calculada conforme a Equação 8, foram utilizados para definir a melhor RNA para a extração supercrítica.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N e_i^2}{N}} \quad (8)$$

Em que $\sum_{i=1}^N e_i^2$ é o somatório do erro ao quadrado; e_i é o valor do erro de ajuste ($e_i = valor_{real} - valor_{predito}$); e N é o número de pontos experimentais.

Para a determinação do número de neurônios na camada oculta, o número de neurônios ocultos foi aumentado até no máximo 20 neurônios ocultos, buscando-se um ajuste eficaz da RNA aos dados de validação. Em seguida, a melhor RNA treinada e validada simultaneamente foi testada, ou seja, simulada com os dados de teste. O objetivo desse teste foi verificar se a RNA treinada e validada, pode ser utilizada para outras condições operacionais, ou seja, se a RNA é capaz de garantir um mapeamento para qualquer vetor de entrada/saída que seja introduzido na RNA e que faça parte de seu domínio.

Por fim, os pesos e vieses da melhor RNA (que foi treinada, validada e testada) foram inseridos em uma planilha Excel para a sua utilização prática na determinação do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos supercríticos dos frutos da *S. terebinthifolius*. A ideia dessa etapa final foi demonstrar que as RNAs são uma forma rápida e simples para a simulação da extração supercrítica em tempo real, mostrando a sua aplicação prática, por exemplo, em laboratórios e indústrias. Assim, o operador insere os dados de entrada na planilha (pressão, temperatura, tempo de extração etc.) e a RNA calcula instantaneamente os valores do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos, prevendo assim esses valores de forma instantânea e antes da realização dos ensaios de extração supercrítica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Treinamento, validação e teste com a função tangente hiperbólica

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na etapa de treinamento das RNAs utilizando a função de ativação tangente hiperbólica (Equação 5). Vale ressaltar que o treinamento foi realizado de forma simultânea com a etapa de validação, dessa forma, durante o treinamento o número de neurônios ocultos foi variado e os parâmetros dos dados de validação (Tabela 4) foram utilizados para a definição do número de neurônios ocultos da RNA.

Tabela 3 - Resultados do treinamento da RNA com a função tangente hiperbólica.

Topologia da RNA ^a	Número de Parâmetros originais	Número de Parâmetros efetivos	Número de iterações	Função objetivo: MSE ^b
9x2x2	26	18,5	80	0,046600000
9x4x2	50	36,6	285	0,000566000
9x6x2	74	53,0	524	0,000071200
9x8x2	98	66,5	1053	0,000035500
9x10x2	122	80,1	826	0,000019800
9x14x2	170	109,0	1048	0,000000993
9x18x2	218	119,0	991	0,000000985
9x20x2	242	108,0	2509	0,000002710

Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Erro Médio Quadrático.

Tabela 4 - Resultados da validação da RNA com a função tangente hiperbólica.

Topologia da RNA ^a	Rendimento			Teor de monoterpenos		
	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c
9x2x2	0,7325	0,9664	y=1x+0,23	1,7804	0,8551	y=1x+0,086
9x4x2	0,2216	0,9958	y=1x-0,02	0,0156	0,9998	y=1x+0,057
9x6x2	0,0500	0,9998	y=1x+0,0006	0,0032	1,0000	y=1x+0,0026
9x8x2	0,0636	0,9997	y=1x-0,0038	0,0070	1,0000	y=1x-0,0058
9x10x2	0,0642	0,9997	y=1x-0,059	0,0007	1,0000	y=1x+0,0052
9x14x2	0,2699	0,9951	y=1x+0,014	0,0006	1,0000	y=1x-0,0027
9x18x2	0,1246	0,9988	y=0,99x+0,0035	0,0023	1,0000	y=1x-0,0029
9x20x1	0,1284	0,9987	y=1x-0,025	0,0002	1,0000	y=1x+0,00068

Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Raiz do Erro Médio Quadrático.

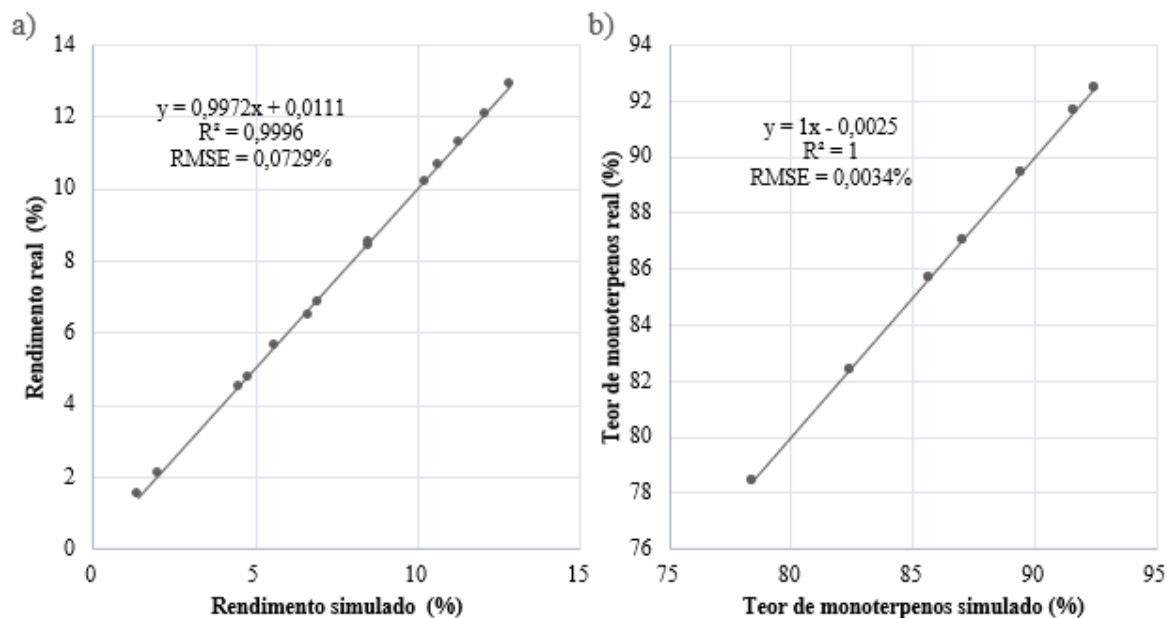
^c Dados experimentais versus os dados preditos pela RNA.

Conforme observado na Tabela 4, uma RNA com 6 neurônios ocultos apresentou os melhores parâmetros de validação: R² é próximo de 1; o valor de RMSE do rendimento (0,05%)

é menor que o desvio padrão experimental (0,5%); o RMSE do teor de monoterpenos (0,0032%) é muito menor que o desvio padrão (3,6%). Além disso, na análise dos gráficos de dispersão (equação da reta), o coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular é próximo de 1, o que indica que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica.

Para testar a precisão da RNA que apresentou o melhor ajuste aos dados de validação (RNA com 6 neurônios ocultos), novos dados foram utilizados para testar a sua precisão. Assim, na Figura 10 são apresentados os resultados obtidos na etapa de teste da RNA com 6 neurônios ocultos e que utilizou a função tangente hiperbólica.

Figura 10 – Dados experimentais (teste) *versus* dados simulados pela RNA com 6 neurônios ocultos (9 x 6 x 2) para a função tangente hiperbólica: a) rendimento da extração; b) teor de monoterpenos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme observado na Figura 10, os parâmetros obtidos após a simulação com os dados de testes apresentaram resultados satisfatórios, assim como na etapa de validação: R^2 é próximo de 1; o valor de RMSE do rendimento (0,0729%) é menor que o desvio padrão (0,5%); e o RMSE do teor de monoterpenos (0,0034%) é muito menor que o desvio padrão (3,6%). Além disso, na análise dos gráficos de dispersão (equação da reta), o coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular próximo de 1, o que indica que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica. Assim, estes resultados indicam que uma RNA com 9 neurônios de entrada (Figura 8), com 6 neurônios ocultos e utilizando a função tangente hiperbólica, foi eficiente para a previsão do rendimento

e do teor de monoterpenos dos extratos obtidos na extração supercrítica de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

4.2 Treinamento, validação e teste com a função sigmoidal

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos na etapa de treinamento das RNAs utilizando a função de ativação sigmoidal. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros dos dados de validação, que foram utilizados para a definição do número de neurônios ocultos da RNA que utilizou a função sigmoidal.

Tabela 5 - Resultados de treinamento da RNA com a função sigmoidal.

Topologia da RNA ^a	Número de Parâmetros originais	Número de Parâmetros efetivos	Número de iterações	Função objetivo: MSE ^b
9x2x2	26	18,6	146	0,046300
9x4x2	50	37,0	456	0,000577
9x6x2	74	53,3	206	0,000076
9x8x2	98	70,0	422	0,000042
9x10x2	122	86,2	1580	0,000009
9x14x2	170	111,0	1023	0,000003
9x18x2	218	116,0	3255	0,000003
9x20x2	242	116,0	5921	0,000003

Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Erro Médio Quadrático.

Tabela 6 - Resultados da validação da RNA com a função sigmoidal.

Topologia da RNA ^a	Rendimento			Teor de monoterpenos		
	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c
9x2x2	0,7239	0,9669	y=1x+0,23	1,77710	0,8557	y=1x+0,058
9x4x2	0,2372	0,9953	y=1x-0,026	0,01140	1,0000	y=1x+0,026
9x6x2	0,0678	0,9997	y=0,99x+0,017	0,00280	1,0000	y=1x-0,0017
9x8x2	0,0571	0,9997	y=1x-0,017	0,00610	1,0000	y=1x+0,0072
9x10x2	0,0400	0,9999	y=1x-0,0032	0,00280	1,0000	y=1x+0,014
9x14x2	0,2077	0,9964	y=1x+0,058	0,00031	1,0000	Y=1x+0,0014
9x18x2	0,1273	0,9988	y=0,99x+0,058	0,00056	1,0000	Y=1x+0,00066
9x20x2	0,1745	0,9974	y=1x-0,068	0,00097	1,0000	Y=1x+0,0034

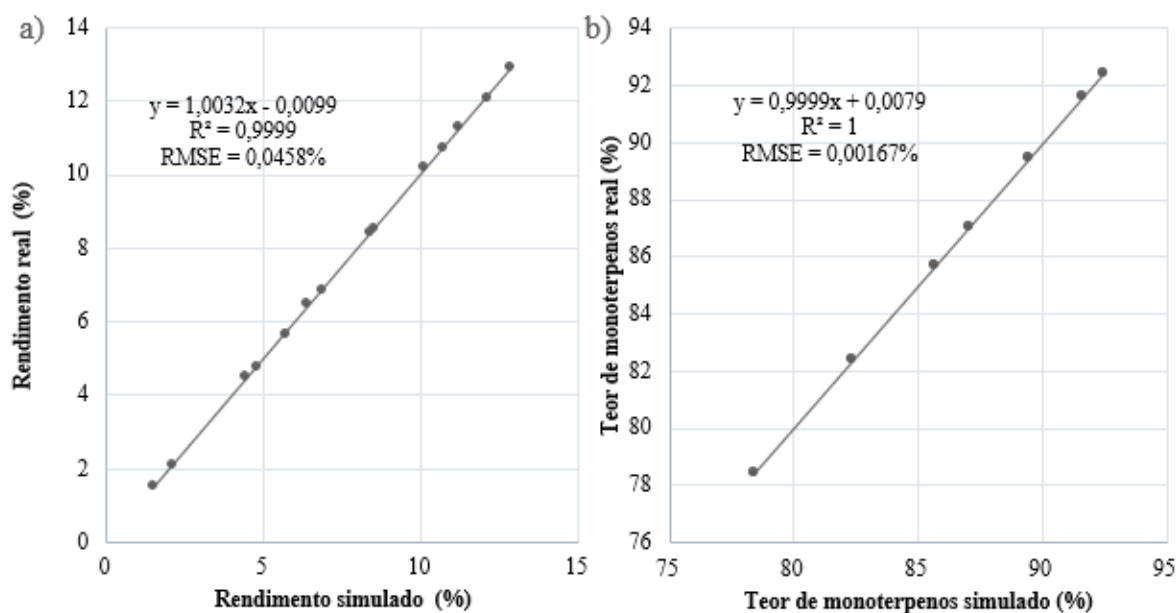
Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Raiz do Erro Médio Quadrático. ^c Dados experimentais versus os dados preditos pela RNA.

Conforme observado na Tabela 6, uma RNA com 10 neurônios ocultos apresentou os melhores parâmetros de validação: R^2 é próximo de 1; o valor de RMSE do rendimento (0,04%) é menor que o desvio padrão (0,5%); o RMSE do teor de monoterpenos (0,0028%) é muito menor que o desvio padrão (3,6%). Além disso, na análise dos gráficos de dispersão (equação da reta), o coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular foi próximo de 1, o que indica que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica.

Para testar a precisão da RNA que apresentou o melhor ajuste aos dados de validação (RNA com 10 neurônios ocultos), novos dados foram utilizados para testar a sua precisão. Assim, na Figura 11 são apresentados os resultados obtidos na etapa de teste da RNA com 10 neurônios ocultos e que utilizou a função sigmoidal.

Figura 11 - Dados experimentais (teste) *versus* dados simulados pela RNA com 10 neurônios ocultos ($9 \times 10 \times 2$) para a função sigmoidal: a) rendimento da extração; e b) teor de monoterpenos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme observado na Figura 11, os parâmetros obtidos após a simulação com os dados de testes apresentaram resultados satisfatórios, assim como a etapa de validação: R^2 é próximo de 1; o valor de RMSE do rendimento (0,0458%) é menor que o desvio padrão (0,5%); o RMSE do teor de monoterpenos (0,00167%) é muito menor que o desvio padrão (3,6%). Além disso, na análise dos gráficos de dispersão (equação da reta), o coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular foi próximo de 1, o que indica que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica. Estes dados

indicam que a RNA foi capaz de garantir um mapeamento para qualquer par entrada/saída que seja introduzido no modelo e que faça parte de seu domínio.

Comparando os resultados da RNA que utilizou a função tangente hiperbólica (9x6x2) com a RNA que utilizou a função sigmoidal (9x10x2), conforme observado nas Figuras 10 e 11, a função sigmoidal foi mais eficiente nas modelagens, apresentando os melhores ajustes aos dados experimentais da etapa de teste. Por exemplo, o RMSE do rendimento com a função tangente hiperbólica foi de 0,0729%, enquanto o RMSE com a função sigmoidal foi de 0,0458%. Assim, estes resultados indicam que uma RNA com 9 neurônios de entrada (Figura 8), com 10 neurônios ocultos e utilizando a função sigmoidal, foi eficiente para a previsão do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos obtidos na extração supercrítica de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

4.3 Influência das variáveis operacionais da extração supercrítica

Uma RNA é uma coleção massivamente paralela de neurônios cujas interligações (pesos) formam a maior parte de sua inteligência. O peso numérico representa o grau de importância que determinada entrada possui em relação àquele determinado neurônio artificial. Além das entradas normais de uma RNA, outra entrada adicional é acrescentada ao neurônio artificial, conhecida como viés (ou *bias*) e que não é proveniente de nenhum outro neurônio. Dessa forma, os pesos e viés encontrados no processo de treinamento de uma RNA podem indicar a influência de uma determinada variável operacional em um processo.

Conforme observado na Tabela 5, a RNA mais precisa (9x10x2, função sigmoidal) apresentou 122 parâmetros (pesos e viés), sendo que desse total apenas 86 parâmetros são considerados efetivos, ou seja, são parâmetros que efetivamente influenciam na previsão do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos supercríticos dos frutos da *S. terebinthifolius*. Dessa forma, estes dados indicam que o número de parâmetros pode ser reduzido. Lembrando que o número de parâmetros de uma RNA (pesos e viés) é definido em função do número de neurônios da RNA das camadas de entrada, oculta e de saída.

Em concordância com o exposto anteriormente, o objetivo dessa etapa do trabalho foi simplificar a RNA, em termos de parâmetros do modelo. É válido ressaltar que uma RNA com um menor número de parâmetros é melhor em termos práticos, por exemplo, para realizar as simulações em tempo real. Assim, para diminuir o número de parâmetros da RNA, foi realizada uma análise da influência de variáveis independentes da extração supercrítica que poderiam ser retiradas do modelo por RNA (Figura 8), sem prejudicar a previsão das respostas da extração supercrítica. Para isso, as seguintes análises foram realizadas: verificação de quais variáveis

poderiam ser consideradas constantes durante todos os ensaios de extração supercrítica, assim, estes parâmetros operacionais foram retirados da RNA; e verificação de relações (dependências) entre as variáveis de entrada da RNA.

4.3.1 *Influência da porosidade e da massa do leito de extração*

Em processos de extração com fluido supercrítico, a porosidade e a massa do leito de extração têm uma influência significativa na qualidade e quantidade dos extratos obtidos. Segundo Cremasco (2014) a porosidade representa a medida da fração de espaços vazios de uma partícula ou de um aglomerado de partículas. De acordo com Taylor (1996) a porosidade do leito influencia na transferência de massa nos processos de extração e em geral, um aumento na porosidade da matriz irá promover maior eficiência e extração rápida. Mira *et al* (1996), que realizaram a extração da casca de laranja seca, constataram que a massa do leito afetou a taxa de extração e, assim, aumentou os rendimentos da extração.

Conforme observado na Tabela 1, a porosidade do leito de extração utilizado em todos os ensaios foi de aproximadamente 0,5. Lembrando que nos ensaios realizados por Silva (2017) a porosidade do leito de extração foi calculada a partir de dados da massa específica real da partícula (ρ_r) e da massa específica do leito da extração supercrítica (ρ_l). Como em todos os ensaios de extração o empacotamento do leito foi padronizado, a porosidade do leito não foi mais utilizada como entrada da RNA. Ademais, a massa do leito (m_l) de extração variou de 30,0112 g a 30,063 g, ou seja, foi praticamente constante em todos os ensaios de extração supercrítica, dessa forma, também não foi utilizada como entrada da RNA. É válido citar que o leito de extração (cilindro) apresentava 2 cm de diâmetro e 10,2 cm altura.

4.3.2 *Influência da granulometria*

Na extração com fluido supercrítico, assim como em outros processos de extração, a moagem da matéria-prima é uma etapa de pré-tratamento fundamental para o processo, pois garante menor resistência interna à transferência de massa. Além disso, as partículas menores proporcionam maior área de contato do sólido, de forma que isso irá garantir mais soluto em contato direto com o solvente.

O diâmetro da partícula é um fator determinante na extração supercrítica, sendo que menores diâmetros podem resultar em maiores rendimentos da extração. Nos estudos de Mira *et al.* (1996) foi observado que a taxa de extração diminuiu com o aumento do tamanho da partícula de cascas de laranja seca. Isso ocorre porque, quando a extração supercrítica é controlada pela resistência interna à transferência de massa, partículas menores ocasionam menor caminho difusivo do solvente para o interior da partícula e da mistura solvente-soluto

para a superfície dessa. Ademais, as partículas menores irão garantir maior área de contato do sólido, de forma que isso irá promover mais soluto em contato direto com o solvente.

O tamanho de partículas desempenha um papel determinante nos processos de extração controlados pela resistência interna à transferência de massa, mas se o processo for controlado pela resistência externa, segundo Reverchon (1997), o tamanho da partícula não tem tanta influência na taxa de extração. Segundo Reverchon e de Marco (2006), as extrações de produtos naturais com fluido supercrítico, geralmente, são realizadas com partículas variando de 0,25 a 2,0 mm. É importante ressaltar que se as partículas forem muito pequenas pode ocorrer a formação de caminhos preferenciais no leito de extração e, com isso, parte do solvente flui através desses canais formados, sem entrar em contato com o material a ser extraído, o que causa perda na eficiência do processo.

Nos ensaios realizados por Silva (2017), a matéria-prima utilizada na extração supercrítica tratava-se de um material heterogêneo do ponto de vista dos tamanhos de suas partículas, uma vez que o diâmetro variou entre 0,545 e 1,295 mm. Entretanto, conforme observado na Tabela 1, o diâmetro médio geométrico da partícula foi de 0,828 mm, estando dentro da faixa (0,25 a 2,0 mm) recomendada para a extração supercrítica. Como a matéria-prima utilizada apresentou a mesma granulometria em todos os ensaios de extração supercrítica, o diâmetro médio das partículas (d_p) não foi mais utilizado como entrada da RNA.

4.3.3 Influência da vazão do CO_2

Segundo Reverchon (1997) uma alta vazão de solvente aumenta a capacidade de extração. Entretanto, em alguns casos, uma vazão muito alta diminui o rendimento, pois o tempo de contato entre o soluto e o solvente é insuficiente. De acordo com Reverchon e De Marco (2006), a vazão de CO_2 é um parâmetro relevante se o processo for controlado pela resistência externa à transferência de massa, sendo que esse fenômeno ocorre durante o período de taxa de extração constante (CER). Assim, nesta etapa a transferência de massa é governada pelo mecanismo de convecção na interface entre o sólido e o fluido, sendo que esse mecanismo está diretamente ligado à velocidade com que o fluido escoar no interior do leito de partículas. Desta forma, quanto maior a velocidade do CO_2 menor será a espessura da camada limite mássica que envolve a partícula sólida, o que aumentará a taxa de extração.

Papamichail *et al.* (2000) investigaram os efeitos da vazão de CO_2 na extração da semente de aipo (*Apium graveolens* L.) e observaram que o aumento vazão resultou em um aumento da quantidade de extrato obtido. Gotto *et al.* (1993) realizaram a extração supercrítica de compostos de hortelã-pimenta (*Mentha piperita*), e observaram que em etapas onde a taxa

de extração é constante a vazão de CO₂ tem uma influência significativa no processo. Já Sapkale *et al.* (2010) alerta que maximizar a taxa de extração com uma alta vazão de solvente causa a desvantagem do desperdício de solvente, o que significa um aumento de custos operacionais da extração supercrítica.

Em todos os ensaios realizados por Silva (2017) foi utilizada uma vazão de CO₂ de aproximadamente 6 g/min. Entretanto, por limitações do equipamento para o controle da vazão, foram registrados valores variando de 5,4 a 7,2 g/min, porém com uma vazão média de aproximadamente 6,1 g/min em todos os ensaios. Dessa forma, a vazão de CO₂ não foi mais utilizada como entrada da RNA.

4.3.4 Influência do tempo de extração

O equipamento utilizado nas extrações realizadas por Silva (2017) foi um extrator supercrítico do tipo semibatelada (Figura 2A), onde a alimentação foi em batelada e a retirada de produto foi realizada de forma contínua. Dessa forma, sabe-se que os processos do tipo semibatelada são por natureza transientes, ou seja, tanto o rendimento como a composição química dos extratos são fortemente dependentes do tempo de extração. Assim, o tempo deve ser utilizado como entrada na modelagem por RNAs. Entretanto, além da sua influência nas respostas da extração supercrítica, sabe-se que o tempo de extração está relacionado a outras variáveis de entrada da RNA (Figura 8), por exemplo, a variável S/F (razão entre a massa de CO₂ e a massa de matéria-prima). Esta relação é indicada na Equação 9.

$$\frac{S}{F} = \frac{Q \cdot t}{m_l} \quad (9)$$

Em que: m_l é a massa do leito de extração; Q é a vazão mássica de CO₂; e t é o tempo de extração.

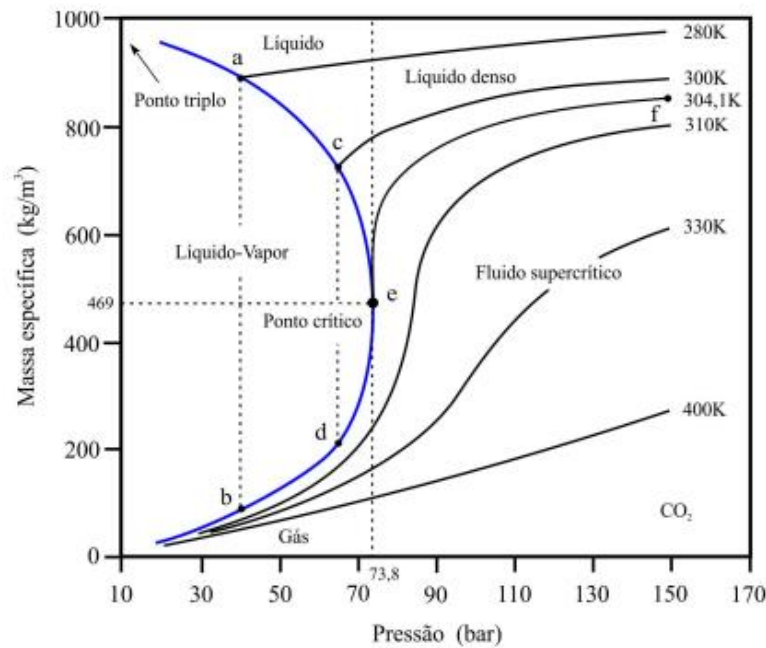
Portanto, para o estudo da cinética da extração supercrítica, tanto o tempo de extração como a razão S/F poderiam ser utilizados. Neste trabalho, optou-se por retirar a razão S/F das modelagens e o tempo de extração foi mantido como entrada na RNA. Isso porque o tempo pode ser determinado de forma direta pelo operador do ensaio de extração utilizando, por exemplo, um cronômetro. Na prática, isso irá facilitar o trabalho do operador do equipamento, pois não será necessário calcular a razão S/F para inserir no modelo por RNA.

4.3.5 Influência da temperatura, da pressão e da massa específica

Uma das maiores vantagens da extração supercrítica, comparada as extrações convencionais, é a sua seletividade, pois, ao modificar a massa específica do fluido supercrítico,

manipula-se o seu poder de solvatação e, assim, diferentes produtos podem ser obtidos. Nas vizinhanças do ponto crítico, grandes mudanças na massa específica podem ser produzidas por pequenas mudanças na pressão e temperatura de operação. Esta propriedade é mais sensível a temperaturas próximas à do ponto crítico do que em pressões elevadas, como pode-se observar na Figura 12 (BRUNNER, 1994; RIZVI, 1994; MUKHOPADHYAY, 2000; REVERCHON; DE MARCO, 2006; HUANG, 2011; LIVIA, 2013).

Figura 12 - Variação na massa específica de CO₂ em condições supercríticas e próximas ao ponto crítico.



Fonte: Adaptado de Santos (2011).

A massa específica do CO₂ é fortemente dependente da pressão e da temperatura do fluido supercrítico, conforme descritas pelas equações de estados dos gases reais (por exemplo, van der Waals, Redlich-Kwong, Berthelot, Dieterici, Clausius, Peng-Robinson etc.). Para exemplificar a dependência da massa específica com a temperatura e a pressão, abaixo tem-se a descrição do Modelo de Peng-Robinson (Equação 10).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (10)$$

Em que: P é a pressão; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta; v é o volume molar; T_c e P_c são a temperatura e a pressão críticas; a é o parâmetro de atração (Equação 11) e b é o co-volume (Equação 12).

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (11)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (12)$$

Usando o volume molar encontrado pela Equação 10, a massa específica do CO₂ pode ser determinada pela Equação 13.

$$\rho_{CO_2} = \frac{MM_{CO_2}}{v_{CO_2}} \quad (13)$$

Em que: ρ_{CO_2} é a massa específica do CO₂ que passa pela coluna de extração; MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂; v_{CO_2} é o volume molar de CO₂ que passa pela coluna de extração.

Portanto, para o estudo da cinética da extração supercrítica, tanto a massa específica como a temperatura e pressão do CO₂ poderiam ser utilizados como entrada da RNA. Nas próximas modelagens, optou-se por utilizar apenas pressão e a temperatura, pois são parâmetros diretamente controlados pelo operador do ensaio de extração, por exemplo: a temperatura pode ser ajustada em uma estufa que contém o leito de extração; e a pressão pode ser controlada e uma bomba de alta pressão. Na prática, isso irá facilitar o trabalho do operador do equipamento, pois não será necessário calcular a massa específica do CO₂ para inserir no modelo por RNA. Nas modelagens por RNAs é sempre importante manter as variáveis que são medidas diretamente no equipamento, como entrada do modelo, pois na prática isso irá facilitar a operação do equipamento e, assim, não será necessário realizar cálculos adicionais.

Sobre os efeitos da temperatura e da pressão na extração supercrítica de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*, Silva (2017) cita que o rendimento e o teor de compostos voláteis foram influenciados por esses parâmetros em função de alterações na massa específica do CO₂ e na pressão de vapor dos solutos presentes na matéria-prima. O aumento da pressão no sistema ocasionou o aumento da massa específica do CO₂ e, por conseguinte, ocorreu um aumento no poder de solvatação do CO₂, que é responsável pela elevação do rendimento global do processo.

Conforme observado nas curvas cinéticas (Figura 7), a temperatura apresentou efeitos opostos: em baixas pressões, com o aumento da temperatura, a massa específica do CO₂ diminuiu e, conseqüentemente, o seu poder de solvatação também diminuiu; em contrapartida, nas pressões elevadas, o aumento da temperatura ocasionou um pequeno aumento do rendimento global. Apesar da elevação da temperatura diminuir a massa específica do CO₂ supercrítico, provavelmente, ocorreu um aumento da pressão de vapor dos solutos com o aumento da temperatura. Isso acontece porque, a partir de certo ponto da extração, foi estabelecida uma competição entre o efeito do aumento da temperatura na diminuição da massa

específica do solvente e o seu efeito no aumento da pressão de vapor dos solutos. O comportamento observado é conhecido como efeito da solubilidade retrógrada ou fenômeno *crossover*, sendo comum na extração com fluidos supercríticos (MUKHOPADHYAY, 2000; SILVA, 2017).

4.4 RNA simplificada

Após as simplificações descritas na seção anterior, a RNA da Figura 8 foi simplificada e, assim, a nova RNA investigada utilizou apenas três neurônios de entrada: o tempo de extração; a pressão do CO₂; e a temperatura do CO₂. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na etapa de treinamento dessa RNA simplificada e que utilizou a função de ativação sigmoidal, que foi a função de ativação que apresentou os melhores resultados com a RNA descrita anteriormente. Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros dos dados de validação, que foram utilizados para a definição do número de neurônios ocultos da RNA.

Tabela 7 - Resultados de treinamento da RNA simplificada com 3 neurônios de entrada.

Topologia da RNA ^a	Número de Parâmetros originais	Número de Parâmetros efetivos	Número de iterações	Função objetivo: MSE ^b
3x2x2	14	12,4	40	0,0525
3x6x2	38	24,1	93	0,0419
3x8x2	50	24,4	335	0,0419
3x10x2	62	24,1	275	0,0421
3x14x2	86	24,5	418	0,0420
3x18x2	110	24,3	451	0,0419
3x20x2	122	23,9	319	0,0420

Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Erro Médio Quadrático.

Tabela 8 - Resultados da validação da RNA simplificada com 3 neurônios de entrada.

Topologia da RNA ^a	Rendimento			Teor de monoterpenos		
	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c
3x2x2	0,6966	0,9594	y=0,97x+0,32	1,9824	0,8203	y=1x+0,37
3x6x2	0,1933	0,9970	y=0,98x+0,14	1,9023	0,8345	y=1x-0,048
3x8x2	0,1818	0,9972	y=0,99x+0,078	1,9057	0,8340	y=1x-0,019
3x10x2	0,1686	0,9976	y=0,99x+0,065	1,9074	0,8337	y=1x-0,12
3x14x2	0,1741	0,9975	y=0,99x+0,091	1,9042	0,8342	y=1x-0,059
3x18x2	0,1818	0,9973	y=0,99x+0,097	1,9065	0,8339	y=1x+0,09
3x20x2	0,1968	0,9969	y=0,98x+0,12	1,9056	0,8340	y=1x+0,22

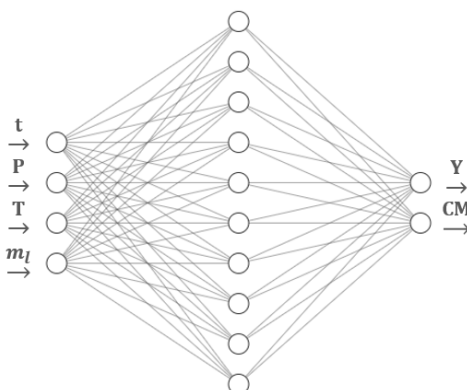
Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Raiz do Erro Médio Quadrático. ^c Dados experimentais *versus* os dados preditos pela RNA.

Conforme observado na Tabela 8, a RNA com 10 neurônios ocultos apresentou os melhores parâmetros, principalmente para o rendimento da extração: R^2 é próximo da unidade; o valor de RMSE é menor que o desvio padrão (0,5%); e os coeficientes angulares são próximos de um. Em contrapartida, para o teor de monoterpenos o R^2 foi de aproximadamente 0,8337, o que indica que a RNA com 3 neurônios de entrada não se ajustou bem aos dados da composição química dos extratos supercríticos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

Para contornar esse ajuste ruim em relação ao teor de monoterpenos, a massa do leito de extração foi colocada novamente como entrada da RNA (Figura 13), uma vez que foi constatado que houve uma melhoria significativa na previsão do teor de monoterpenos, conforme os resultados descritos nas Tabelas 9 e 10.

Figura 13 - RNA simplificada com 4 neurônios de entrada utilizada para a modelagem da cinética de extração supercrítica.



Legenda: t é o tempo de extração; P é a pressão do CO₂; T é a temperatura do CO₂; m_l é a massa do leito de extração; Y é o rendimento da extração; e CM é o teor de monoterpenos nos extratos obtidos.

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 9 - Resultados de treinamento da RNA simplificada com 4 neurônios de entrada (Figura 13).

Topologia da RNA ^a	Número de Parâmetros originais	Número de Parâmetros efetivos	Número de iterações	Função objetivo: MSE ^b
4x2x2	16	14,2	53	0,047100
4x4x2	30	26,7	195	0,001830
4x6x2	44	38,8	276	0,000195
4x8x2	58	51,2	335	0,000070
4x10x2	72	62,7	853	0,000038
4x14x2	100	87,4	1289	0,000001
4x18x2	128	99,3	1160	0,000001
4x20x2	142	105	1247	0,000001

Fonte: Dados da pesquisa.

Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Erro Médio Quadrático.

Tabela 10 - Resultados da validação da RNA simplificada com 4 neurônios de entrada (Figura 13).

Topologia da RNA ^a	<i>Rendimento</i>			<i>Teor de monoterpenos</i>		
	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c	RMSE ^b (%)	R ²	Equação da reta (y=Ax+B) ^c
4x2x2	0,7438	0,95402	y=0,98x+0,3	1,85360	0,8429	y=1x+0,3
4x4x2	0,2143	0,99742	y=0,97x+0,19	0,10720	0,9995	y=1x+0,39
4x6x2	0,1142	0,99904	y=0,99x+0,069	0,00710	1,0000	y=1x+0,059
4x8x2	0,0663	0,99962	y=1x+0,023	0,00130	1,0000	y=1x+0,0031
4x10x2	0,0498	0,99991	y=1x+0,018	0,00057	1,0000	y=1x-0,0027
4x14x2	0,0296	0,99992	y=1x-0,0092	0,00010	1,0000	y=1x+0,00018
4x18x2	0,0220	0,99996	y=1x+0,007	0,00007	1,0000	y=1x+0,000042
4x20x2	0,0647	0,99972	y=1x-0,077	0,00035	1,0000	y=1x+0,0022

Fonte: Dados da pesquisa.

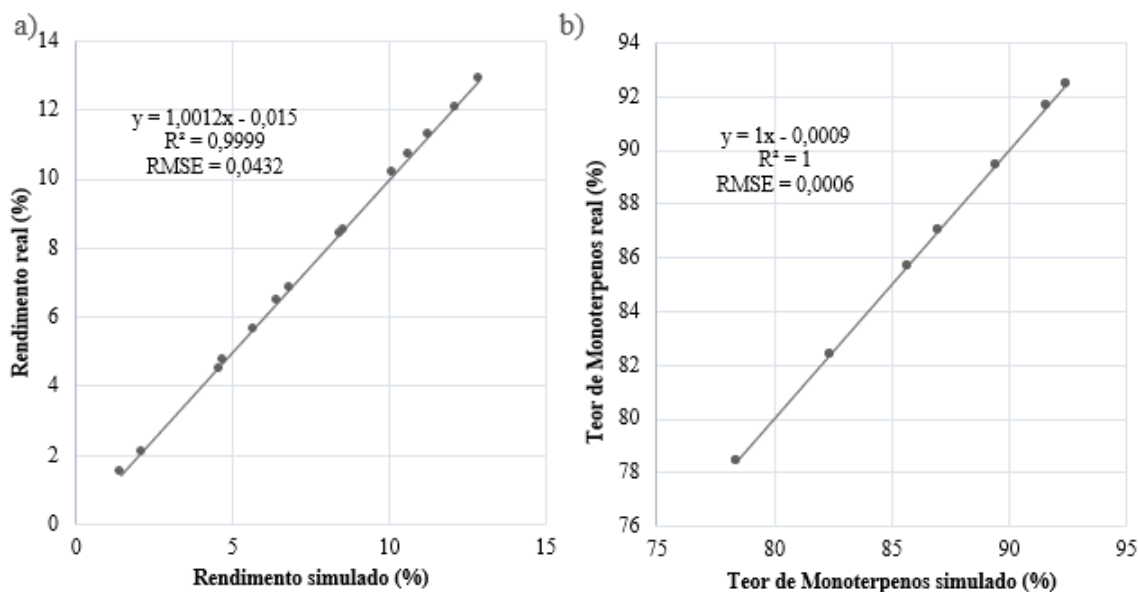
Notas: ^a neurônios de entrada x neurônios ocultos x neurônios de saída. ^b Raiz do Erro Médio Quadrático. ^c Dados experimentais *versus* os dados preditos pela RNA.

Conforme observado na Tabela 10, uma RNA com 10 neurônios ocultos apresentou os melhores parâmetros de validação: R² é próximo de 1; o valor de RMSE do rendimento (0,0498%) é menor que o desvio padrão (0,5%); o RMSE do teor de monoterpenos (0,00057%) é muito menor que o desvio padrão (3,6%). Além disso, na análise dos gráficos de dispersão (equação da reta), o coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular próximo de 1, o que indica que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica.

Para testar a precisão da RNA que apresentou o melhor ajuste aos dados de validação (RNA com 10 neurônios ocultos), novos dados foram utilizados para testar a sua precisão. Assim, na Figura 14 são apresentados os resultados obtidos na etapa de teste.

Conforme observado na Figura 14, os parâmetros obtidos após a simulação com os dados de testes apresentaram resultados satisfatórios, assim como a etapa de validação: R² é próximo de 1; o valor de RMSE do rendimento (0,0432%) é menor que o desvio padrão (0,5%); o RMSE do teor de monoterpenos (0,0006%) é muito menor que o desvio padrão (3,6%). Além disso, na análise dos gráficos de dispersão (equação da reta), o coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular próximo de 1, o que indica que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica. Estes dados indicam que a RNA foi capaz de garantir um mapeamento para qualquer par entrada/saída que seja introduzido no modelo e que faça parte de seu domínio.

Figura 14 - Dados experimentais (teste) versus dados simulados pela RNA simplificada (4 x 10 x 2) para a função sigmoidal: a) rendimento da extração; e b) teor de monoterpenos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Comparando os resultados da RNA que utilizou 9 neurônios de entrada (9x10x2, função sigmoidal) com a RNA que utilizou apenas 4 neurônios de entrada (4x10x2, função sigmoidal), pode-se concluir que os resultados foram similares e satisfatórios no ajuste dados da extração supercrítica. Ademais, conforme observado na Tabela 9, a RNA simplificada com 4 neurônios de entrada (4x10x2) apresentou 72 parâmetros, o que é um número bem menor que os 122 parâmetros da RNA com 9 neurônios de entrada (Tabela 5). Assim, estes resultados indicam que uma RNA com 4 neurônios de entrada (Figura 13), com 10 neurônios ocultos e utilizando a função sigmoidal, foi a mais eficiente entre todas as RNAs investigadas neste trabalho, para a previsão do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos obtidos na extração supercrítica de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius*.

4.5 Simulação final com a melhor RNA

Na Figura 15 são apresentados os pesos e vieses da melhor RNA obtida anteriormente (4x10x2, função sigmoidal). Estes parâmetros foram inseridos em uma planilha Excel, visando a sua utilização prática na determinação do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos supercríticos dos frutos de *S. terebinthifolius*.

Para realizar a simulação em planilha Excel, foram utilizados novos dados reais da extração supercrítica (6% do banco de dados). A Figura 16 apresenta os gráficos com os dados experimentais versus dados simulados pela RNA, sendo que os resultados indicam a ótima

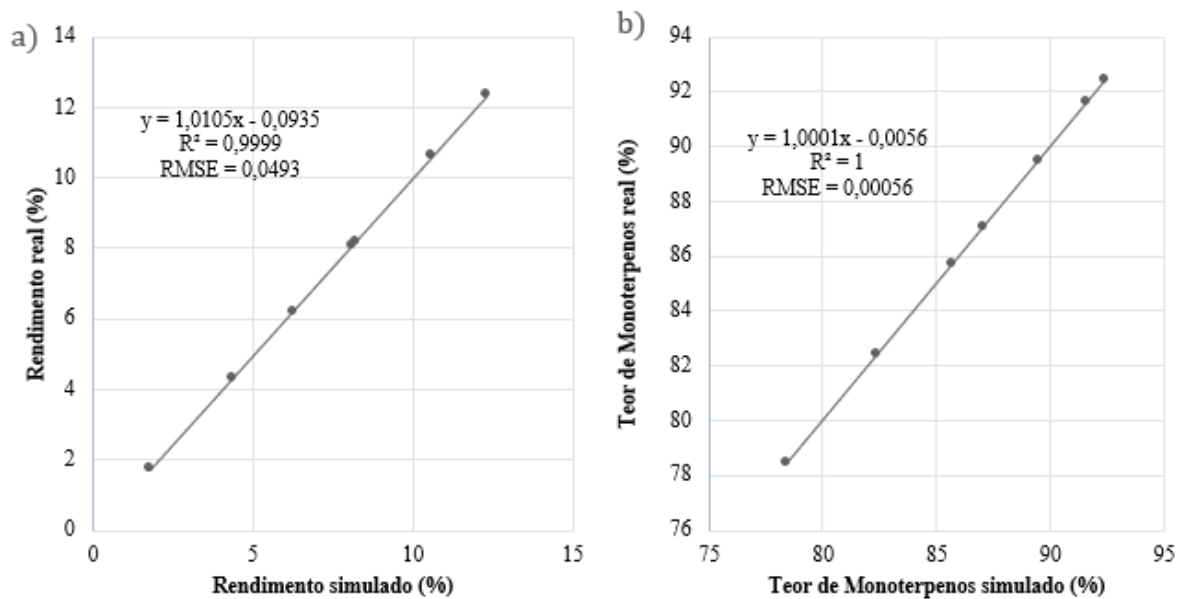
precisão da RNA para novos dados apresentados ao modelo: R^2 é próximo de 1; RMSE baixos; coeficiente linear se aproxima de zero e o coeficiente angular próximo de 1.

Figura 15 - Pesos e viés encontrados no treinamento da melhor RNA (4x10x2, função sigmoidal).

W_{ij}					W_{bj}		W_{ij}			W_{bj}	
PESOS ENTRE OS NEURÔNIOS DA CAMADA DE ENTRADA (i) E OS NEURÔNIOS DA CAMADA OCULTA (j)					VIÊS/BIAS DOS NEURÔNIOS OCULTOS (H)		PESOS ENTRE OS NEURÔNIOS DA CAMADA OCULTA (i) E OS NEURÔNIOS DA CAMADA DE SAÍDA (j)			NEURÔNIOS DE SAÍDA (O)	
	i=1	i=2	i=3	i=4				j=1	j=2		
j=1	-5,0132	-7,8309	0,0290	0,1106	H1	-1,7057	i=1	-3,3535	0,0024	O1	3,4631
j=2	-0,0030	2,7150	-2,1856	2,8365	H2	-2,6988	i=2	-3,0777	1,6450	O2	3,1042
j=3	1,5188	-1,9032	-0,4332	0,0200	H3	0,4364	i=3	-3,6320	0,0011		
j=4	-6,3618	-8,4491	-0,0014	0,0405	H4	-1,9287	i=4	1,7013	-0,0018		
j=5	-2,6784	1,9273	-1,2784	4,1210	H5	-1,9175	i=5	-1,3796	-0,0015		
j=6	-0,0002	0,8803	0,8830	-6,9260	H6	5,2536	i=6	-0,9278	-6,9999		
j=7	-7,6011	0,7010	-0,0646	-0,0702	H7	-9,3471	i=7	-2,8014	-0,0010		
j=8	3,2446	-1,1724	-3,7579	4,2130	H8	-1,2692	i=8	0,5762	0,0005		
j=9	2,3423	-2,5107	-2,2774	3,9156	H9	3,0399	i=9	1,8673	0,0005		
j=10	-0,0005	-0,0749	-0,0944	-3,5094	H10	-0,9313	i=10	-0,0976	4,5237		

Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 16 - Dados experimentais (simulação final) *versus* dados simulados pela RNA com 10 neurônios ocultos (4x10x2), para a função sigmoidal: a) rendimento da extração; e b) teor de monoterpenos.



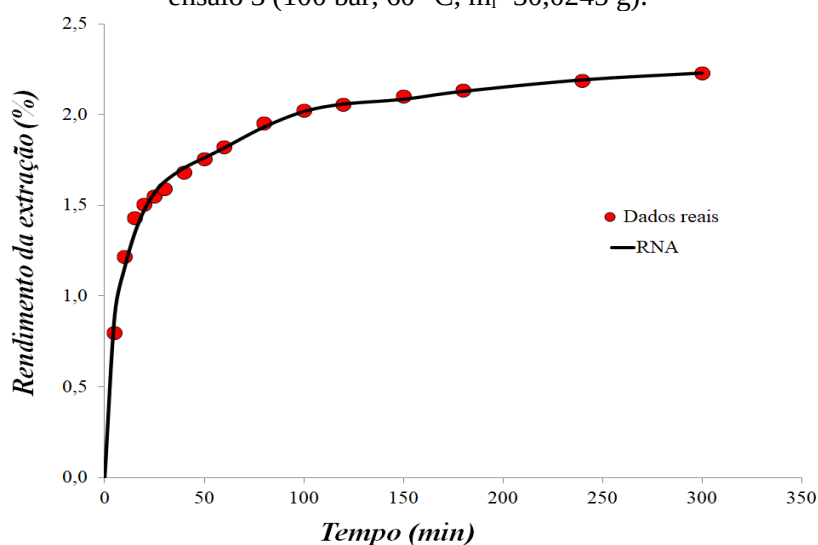
Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados da Figura 16, além de indicar que os dados preditos pela RNA são muito próximos dos dados experimentais da extração supercrítica, estes dados indicam que a RNA foi capaz de garantir um mapeamento para qualquer par entrada/saída que seja introduzido no modelo e que faça parte de seu domínio. Ademais, a simulação em ambiente Excel mostra que a RNA é uma forma rápida e simples para a simulação prática (por exemplo, em laboratórios e

indústrias) da extração supercrítica em tempo real. Assim, o operador insere os dados de entrada na planilha (tempo de extração, pressão, temperatura e massa do leito) e a RNA calcula os valores do rendimento e do teor de monoterpenos dos extratos.

Para visualizar o ajuste da melhor RNA (4x10x2, função sigmoidal), na Figura 17 é representado o ajuste aos dados reais do ensaio 3 da Tabela 2 (100 bar, 60 °C, $m_l=30,0245$ g), ensaio realizado na menor massa específica do CO₂.

Figura 17 - Ajuste da RNA indicada na Figura 16 (4x10x2, função sigmoidal) aos dados reais do ensaio 3 (100 bar, 60 °C, $m_l=30,0245$ g).



Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme observado na Figura 17, a RNA apresentou uma ótima precisão, pois se observa que a saída desejada (dados pontuais) se apresenta próxima da saída do modelo (linha contínua), indicando o desempenho adequado deste modelo. Assim os resultados mostraram que a RNA descreveu bem o processo de extração de compostos bioativos dos frutos de *S. terebinthifolius*, sendo capaz de prever a cinética da extração nas condições operacionais estudadas.

Com relação aos períodos característicos da extração supercrítica, na Figura 17 é possível observar que a cinética de extração apresentou um comportamento típico para a extração com fluido supercrítico, ou seja, com três períodos característicos (BRUNNER,1994). Durante o período de taxa de extração constante, denominada de CER (*Constant Extraction Rate*), uma grande quantidade de extrato foi obtida em um tempo de extração muito curto. Nesse período, ocorreu a extração do soluto de fácil acesso, ou seja, o produto contido na superfície externa das partículas, devido à ruptura das células (o termo “célula” é usado aqui para designar uma cavidade que contém o extrato, e não no sentido biológico da palavra) durante o processo

de moagem. No período CER, a transferência de massa é governada pelo mecanismo de convecção na interface entre o sólido e o fluido, sendo que esse mecanismo está diretamente ligado à velocidade com que o fluido escoar no interior do leito de partículas. Logo, maiores velocidades ocasionam a diminuição da espessura da camada limite mássica que envolve a partícula sólida, reduzindo, assim, a resistência externa à transferência de massa e aumentando as taxas de extração (BRUNNER,1994).

Após o período de taxa constante descrito anteriormente, inicia-se o período de queda na taxa de extração, denominado de FER (*Falling Extraction Rate*), que é uma etapa de transição na qual a taxa de extração muda com o tempo. Neste período, tanto a difusão nas partículas quanto a convecção na fase fluida são importantes para a transferência de massa: enquanto em uma parte do leito o solvente dissolve o restante de extrato que ainda permanece na superfície do sólido, na outra parte o solvente extrai os solutos contidos no interior das células intactas. Já a última etapa da extração supercrítica é controlada somente pela difusão, sendo conhecida como DCR (*Diffusion Controlled Rate*), sendo representada por uma reta quase horizontal que marca o final do processo de extração. Nesta etapa final, todo o extrato obtido é retirado do interior das partículas e os compostos de maior massa molecular são extraídos, sendo que a taxa de extração é muito baixa se comparada a outras etapas (CER e FER). Assim, a transferência de massa é limitada pela difusão no interior das partículas, sendo que o solvente difunde até o interior das partículas e uma mistura de solvente-solutos retorna por difusão até a superfície do sólido (BRUNNER, 1994).

5 CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho revelaram que as RNAs são uma ferramenta promissora na modelagem da extração de compostos bioativos dos frutos de *S. terebinthifolius*, uma vez que o modelo neural descreveu com precisão o processo, sendo capaz de prever a cinética da extração nas condições operacionais estudadas.

Com a modelagem por RNAs também foi possível perceber que no processo estudado, o rendimento global e o teor de monoterpenos dos extratos supercríticos de frutos de *S. terebinthifolius* são principalmente influenciados pelo tempo, pela pressão, pela temperatura do CO₂ supercrítico e pela massa do leito. Com essas quatro variáveis de entrada, dez neurônios ocultos e utilizando a função sigmoideal conseguiu obter-se uma RNA muito eficaz para a previsão das variáveis de saída, com RMSE menor que os desvios padrões experimentais e R² próximo a unidade. Para trabalhos futuros, a sugestão seria comparar os resultados obtidos pelas RNAs com os resultados de modelos matemáticos.

Também foi possível compreender o funcionamento de uma RNA, entendendo sua habilidade de aprender e de generalizar. Os dados simulados pela RNA foram extremamente próximos dos dados experimentais da extração supercrítica, indicando que essa foi capaz de garantir um mapeamento para qualquer par entrada/saída introduzido no modelo. Foi notável a simplicidade e a rapidez das simulações por RNAs e como essas descreveram com acurácia o processo, demonstrando que a ferramenta poderia ser introduzida na rotina de indústrias e laboratórios.

Deste modo, os resultados satisfatórios da utilização de um modelo baseado em RNAs em processos de extração com fluido supercrítico indicam a potencialidade da aplicação desta ferramenta na modelagem de processos industriais de extração supercrítica, como alternativa às equações tradicionais, especialmente quando o objetivo é a otimização de processos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.C; VISENTAINER, J.V.; MARTÍNEZ, J. Extraction from striped weakfish (*Cynoscion striatus*) wastes with pressurized CO₂: Global yield, composition, kinetics and cost estimation, **J. Supercrit. Fluid.** v. 71, p. 1–10, 2012.
- AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (ASAE). **Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving**. St. Joseph: ASAE, 1998.
- ANDRADE, K. S.; PONCELET, D.; FERREIRA, S. R. Sustainable extraction and encapsulation of pink pepper oil. **Journal of Food Engineering**, v. 204, p. 38-45, 2017.
- BABINI, M.; MARRANGHELLO, N. **Introdução às redes neurais artificiais**. São José do Rio Preto: Cultura Acadêmica, 2007.
- BARBOSA, L. C. A. *et al.* Seasonal variation in the composition of volatile oils from *Schinus terebinthifolius* Raddi. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p.1959-1965, 2007.
- BENDAOUD, H. *et al.* Chemical Composition and Anticancer and Antioxidant Activities of *Schinus Molle* L. and *Schinus terebinthifolius* Raddi Berries Essential Oils. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 6, p. 466-472, 2010.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. New York: Springer, 1994.
- CARVALHO, M.C.R.D. *et al.* Evaluation of mutagenic activity in an extract of pepper tree stem bark (*Schinus terebinthifolius* Raddi). **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v.42, p.185–191. 2003.
- CITADIN, D.G.; CLAUMANN, C.A.; ZIBETTI, A.W.; MARANGONI, A.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F. Supercritical fluid extraction of *Drimys angustifolia* Miers: Experimental data and identification of the dynamic behavior of extraction curves using neural networks based on wavelets, **J. Supercrit. Fluid.** v. 112 p. 81–88. 2016.
- CLEMENTE, A. D. *et al.* **Composição química e atividade biológica do óleo essencial da pimenta-rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi)**. 2006.
- COLE, E. R. *et al.* Chemical composition of essential oil from ripe fruit of *Schinus terebinthifolius* Raddi and evaluation of its activity against wild strains of hospital origin. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 45, n. 3, p. 821-828, 2014.
- CRANK, J. **The Mathematics of diffusion**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, p. 414, 1975.
- CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. São Paulo: Blucher, v. 212, p. 423, 2012.
- DE LIMA M. R.; DE SOUZA, J.; DOS SANTOS, A.; DE ANDRADE, M.C.; GOULART, A. E.; MARQUEZ, B.; NEUVILLE, L.; MOREAU, N. **Anti-bacterial activity of some Brazilian medicinal plants**. **J Ethnopharmacol**, v. 105, p. 137–47, 2006.

DE MELO JUNIOR, E. J. M. *et al.* Medicinal plants in the healing of dry socket in rats: microbiological and microscopic analysis. **Phytomedicine**, v. 9, n. 2, p. 109-116, 2002.

DE OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. Editora Livraria da Física, 2005.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N.; SANTOS, R. J. Atividade antioxidante de extrato de fruto de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi). **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n. 2, p. 83-90, 2004.

DOS SANTOS, A. C. A. *et al.* Mathematical Modeling of the Extraction Process Essential Oils *Schinus terebinthifolius* Raddi Using Supercritical Fluids. **JOURNAL OF BIOENGINEERING AND TECHNOLOGY APPLIED TO HEALTH**, v. 2, n. 4, p. 130-135, 2019.

ESQUÍVEL, M.M.; BERNARDO-GIL, M.G.; KING M.B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil, **J. Supercrit. Fluid**, v.16. p. 43–58, 1999.

DOURADO, M. T. **Óleos essenciais e oleoresina da pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi): propriedades químicas e biológicas**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2012.

FARMACOPEIA BRASILEIRA, 4 ed. São Paulo: Atheneu, 1988.

FELIPE, L. O. *et al.* **Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais**. Química Nova na Escola, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017.

FLECK, L. *et al.* **Redes neurais artificiais: princípios básicos**. Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia, v. 1, n. 13, p. 47-57, 2016.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias**. 2.ed. Tradução de Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

FULLANA, M.; TRABELSI, F.; RECASENS, F. Use of neural net computing for statistical and kinetic modelling and simulation of supercritical fluid extractors, **Chem. Eng. Sci.** v.55, p. 79–95, 2000.

GILBERT, G. *et al.* *Schinus terebinthifolius* Raddi. **Revista Fitos**, Vol.6, n. 1, p. 46-56, Fundação Oswaldo Cruz, Instituto de Tecnologia em Fármacos - Far - Manguinhos/ FIOCRUZ – Rio de Janeiro - RJ. 2011.

GONÇALVES, J.M. **Atividades biológicas e composição química dos óleos essenciais de *Achyrocline satureoides* (Lam) DC. e *Ageratum conyzoides* L. encontradas no semiárido baiano**. Tese (Doutorado Acadêmico em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2015.

GOTTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 26, n. 4, p. 401-407, 1993.

GROSSO, J.P.; COELHO, F.L.P.; PESSOA, J.M.N.A; FARELEIRA, J.G.; BARROSO, J.S.; URIETA, A.F.; PALAVRA, H.; SOVOVÁ, H. Mathematical modelling of supercritical CO₂ extraction of volatile oils from aromatic plants, **Chem. Eng. Sci.**, v. 65, p. 3579–3590, 2010.

HAYKIN, S. **Redes Neurais- Princípios e Práticas**. BOOKMAN, São Paulo, 2^a ed. 2001.

HIMMELBLAU, D. M. Accounts of Experiences in the Application of Artificial Neural Networks in Chemical Engineering, **Ind. Eng. Chem.** v. 47, p. 5782–5796, 2008.

HUANG, Zhen *et al.* Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 31-39, 2011.

IZADIFAR, M.; ABDOLAH, F. Comparison between neural network and mathematical modeling of supercritical CO₂ extraction of black pepper essential oil, **J. Supercrit. Fluid**, v. 38, p. 37–43, 2006.

JAIN, M. K. *et al.* Specific competitive inhibitor of secreted phospholipase A2 from berries of *Schinus terebinthifolius*. **Phytochemistry**, v. 39, p. 537-547, 1995.

KHAJEH, M.; MOGHADDAM, M.G.; SHAKERI, M. Application of artificial neural network in predicting the extraction yield of essential oils of *Diplotaenia cachrydifolia* by supercritical fluid extraction, **J. Supercrit. Fluid**, v. 69, p. 91– 96, 2012.

LEAL, P. F. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor**. Tese de Doutorado. UNICAMP – Campinas. 2008.

LECHETA, E. M. **Algoritmos genéticos para planejamento em inteligência artificial**. Master's thesis, Dinf - UFPR, v. 194, 2004.

LIVIA, M. A. **Obtenção e separação de compostos bioativos de *Schinus terebinthifolius* Raddi em meio Supercrítico e avaliação da atividade citotóxica em células leucêmicas**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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

McCULLOCH, W.; PITTS, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. **Bulletin of Mathematical Biophysics**, v.5, p.115-133, 1943.

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

MITTERMEIER, R. A. *et al.* **Uma breve história da conservação da biodiversidade no Brasil**. Megadiversidade, v. 1, n. 1, p. 14-21, 2005.

MIRA, B. *et al.* Supercritical CO₂ extraction of essential oils from orange peel. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 9, n. 4, p. 238-243, 1996.

MORS, W. B. *et al.* **Medicinal plants of Brazil**. Reference Publications, Inc, 2000.

MUKHOPADHYAY, M. *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. Boca raton: CRC Press, 2000.

NASCIMENTO, C. M. **Estudo de Modelos Matemáticos aplicados à cinética de extração de óleos em condição supercríticas**. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química. 2017.

ÖKZAL, S.G.; YENER, M.E.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide, **J. Supercrit. Fluid**, v. 35, p. 119–127, 2005.

OMS- Organização Mundial de la Salud. **Situación regulatoria de los medicamentos herbáricos** . Reseña Mundial, 2000, 52p.

PAPAMICHAIL, I., LOULI, V.; MAGOULAS, K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, p. 213–226, 2000.

PIRAS, A. *et al.* Chemical Composition and Biological Activity of Volatile Extracts from Leaves and Fruits of *Schinus terebinthifolius* Raddi from Tunisia. **Records of Natural Products**, v. 11, n. 1, 2017.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, p. 1-37, 1997.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, p. 146-166, 2006.

REVERCHON, E.; SESTI OSSEO, L. Modelling the supercritical extraction of basil oil, in: M.Perrut, G. Brunner (Eds.), **Proceedings of the Third Symposium on Supercritical Fluids**, v. 2, p. 189, 1994

RIZVI, S. S. H. (Ed.). **Supercritical fluid processing of food and biomaterials**. London: Blackie Academic & Professional, 1994.

ROY, B.C; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling, **Ind. Eng. Chem.** v. 35, p. 607–612, 1996.

SANTOS, A. C. A. *et al.* Chemical Composition of the Essential Oils from Leaves and Fruits of *Schinus molle* L. and *Schinus terebinthifolius* Raddi from Southern Brazil. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 12, n. 1, p. 16-25, 2009.

SANTOS, J. C. **Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais**. Tese de Doutorado. Faculdade de Farmácia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Porto Alegre 2011.

SAPKALE, G. N. *et al.* Supercritical fluid extraction. **Int. J. Chem. Sci**, v. 8, n. 2, p. 729-743, 2010.

SARTORELLI, P. *et al.* In vitro trypanocidal evaluation of pinane derivatives from essential oils of ripe fruits from *Schinus terebinthifolius* Raddi (*Anacardiaceae*). **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 743-747, 2012.

SARTOR, R. B. **Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor**. Tese de Mestrado, p. 75, 2009.

SCHLEDER, G. R.; FAZZIO, A. Machine Learning na Física, Química, e Ciência de Materiais: Descoberta e Design de Materiais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, 2021.

SCHMOURLO, G. *et al.* Screening of antifungal agents using ethanol precipitation and bioautography of medicinal and food plants. **Journal of ethnopharmacology**, v. 96, n. 3, p. 563-568, 2005.

SILVA, B. G.; FILETI, A.M.F. Investigação de topologias de redes neurais artificiais para a previsão da cinética de secagem dos frutos de aroeira vermelha. (*Schinus terebinthifolius* Raddi). **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 12592-12599, 2015.

SILVA, B. G. **Extração de compostos dos frutos de *Schinus terebinthifolius* Raddi: tecnologias convencionais e com CO₂ supercrítico; influência da secagem sobre a qualidade da matéria-prima; e atividade antiproliferativa em células tumorais humanas**. Tese Doutorado. UNICAMP – Campinas. 2017.

SILVA, D. C. M. N. **Determinação experimental de parâmetros de processo na extração supercrítica de óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera* Less)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. Modelling of extraction curves, **Chem. Eng. Sci**, v. 49, p. 409–414, 1994.

TAYLOR, L. T. Supercritical fluid extraction. Supercritical fluid extraction of natural antioxidants from rosemary: Comparison with liquid solvent sonication. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 521–526. 1996.

ULIANA, M. P. *et al.* Composition and biological activity of Brazilian rose pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi) leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 235-240, 2016.

VELÁZQUEZ, E. *et al.* **Antioxidant activity of Paraguayan plant extracts**. *Fitoterapia*, v. 74, n. 1-2, p. 91-97, 2003.

YIN, J.; XU, Q.; WEI, W.; WANG, A. Experiments and Numerical Simulations of Supercritical Fluid Extraction for *Hippophae rhamnoides* L Seed Oil Based on Artificial Neural Networks, **Ind. Eng. Chem.**, v. 44, p. 7420–7427, 2005.

ZEKOVÍČ, Z.; BERA, O.; DUROVÍČ, S.; PAVLÍČ, B. Supercritical fluid extraction of coriander seeds: Kinetics modelling and ANN optimization, **J. Supercrit. Fluid**. v. 125, p. 88–95, 2017.

APÊNDICE A – Materiais e métodos da parte experimental

Os dados experimentais da cinética da extração, com CO₂ supercrítico, de compostos dos frutos da *S. terebinthifolius* foram obtidos por Silva (2017), orientador deste trabalho.

Matéria-prima

Os frutos da *S. terebinthifolius* foram coletados de forma manual, por catadores locais, em pontos aleatórios de árvores nativas da Mata Atlântica da região do município de Aracruz, no Espírito Santo, em julho de 2014. Os frutos maduros foram separados manualmente sendo que a matéria-prima “bruta” desse o lote coletado apresentou 50% de frutos maduros, 46% de frutos verdes e 4% de impurezas. As amostras foram acondicionadas em embalagens plásticas herméticas e mantidas em freezer (-18 °C) até o início dos ensaios.

Caracterização da matéria-prima

Os frutos *in natura* da *S. terebinthifolius* apresentaram conteúdo de umidade, em base úmida, próximo de 41%. Desse modo, a matéria-prima foi submetida à secagem em uma estufa com circulação de ar forçada, à temperatura de 40 °C. Após a secagem, a matéria-prima foi triturada em um liquidificador industrial, para garantir a granulometria necessária para a extração supercrítica, durante 1 minuto e em bateladas de aproximadamente 200 g. A granulometria das amostras foi classificada de acordo com a série padrão de peneiras, sendo o diâmetro médio geométrico da partícula (d_{mg}) calculado pela Equação A1 e $\bar{d}_i$, o diâmetro médio das partículas retidas na *i*-ésima peneira calculado pela Equação A2.

$$d_{mg} = \log^{-1} \left(\frac{\sum_{i=1}^n m_i \log \bar{d}_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \right) \quad (A1)$$

Em que m_i é massa do material retido na *i*-ésima peneira e $\bar{d}_i$ é o diâmetro médio das partículas retidas na *i*-ésima peneira, calculado conforme a Equação A2.

$$\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i-1})^{0.5} \quad (A2)$$

Em que: d_i é abertura nominal da *i*-ésima peneira, pela qual a partícula ficou retida; e d_{i-1} é abertura nominal de uma peneira maior que a *i*-ésima peneira, pela qual a partícula passou.

A massa específica real da partícula (ρ_r) foi determinada por picnometria com gás hélio e a massa específica do leito da extração supercrítica (ρ_l) pode ser determinada a partir das medidas de massa da matéria-prima utilizada no empacotamento da coluna de extração (m_l) e o volume da coluna de extração (V_l), conforme a Equação A3.

$$\rho_l = \frac{m_l}{V_l} \quad (A3)$$

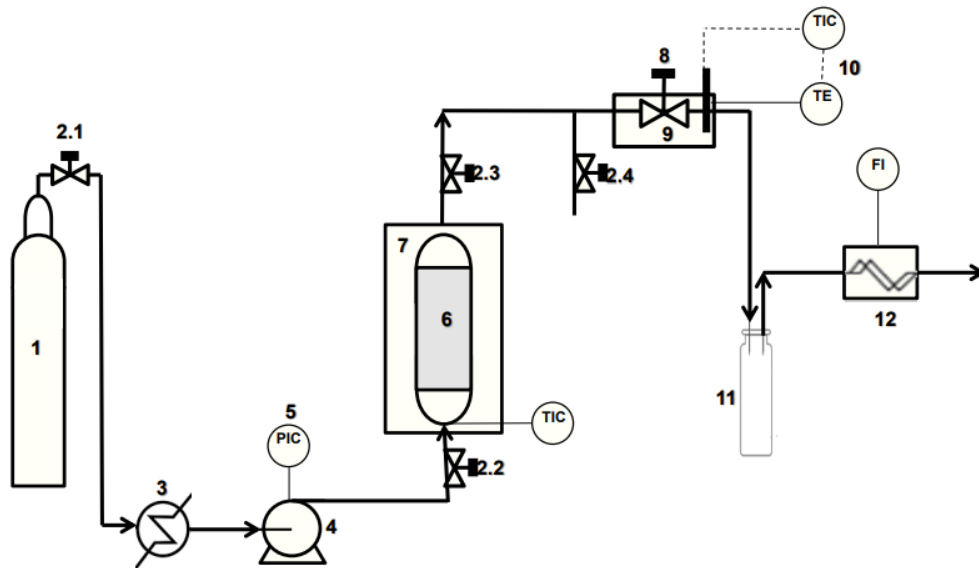
O volume do leito (cilindro) foi determinado pelas medidas de altura e diâmetro da coluna de extração, com o uso de um paquímetro, sendo que o diâmetro da coluna de extração é igual a 2 cm. E a porosidade do leito de extração (ε) pode ser determinada por meio da Equação 4, onde ρ_r é a massa específica real da partícula.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_r} \quad (\text{A4})$$

Extração supercrítica

Silva (2017) avaliou a extração com CO₂ supercrítico por meio de um planejamento fatorial de experimentos. Foram investigadas as influências da pressão (y_1) e temperatura (y_2) do fluido supercrítico sobre o rendimento global e a composição química dos extratos supercríticos dos frutos da *S. terebinthifolius*. Na Figura 1A, expõe-se o diagrama esquemático do sistema experimental utilizado para a extração com fluido supercrítico. O equipamento está instalado no Laboratório de Tecnologias Supercríticas (LTS) do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP.

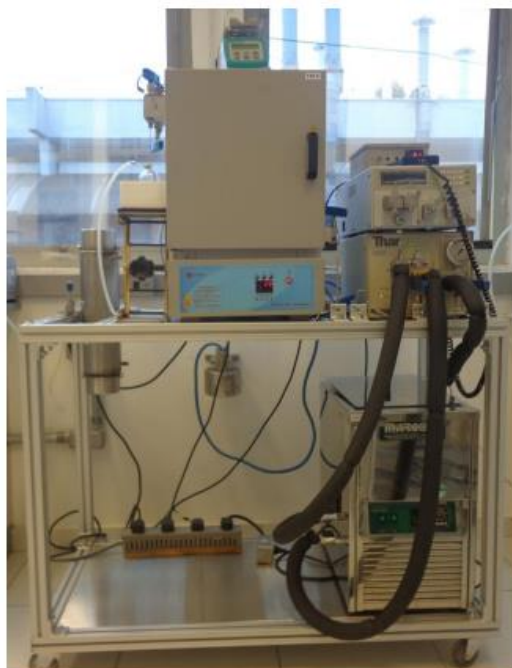
Figura 1A - Diagrama esquemático do sistema de extração com fluido supercrítico.



(1) Cilindro de CO₂; (2) Válvulas agulha; (3) Banho ultratermostatizado; (4) Bomba de alta pressão; (5) Controlador indicativo de pressão; (6) Coluna de extração; (7) Estufa de aquecimento com controle de temperatura; (8) Válvula micrométrica; (9) Sistema de aquecimento; (10) Sistema de controle de temperatura; (11) Coletor de extrato; (12) Medidor de vazão Coriolis.

Fonte: Silva (2017).

Figura 2A – Foto do equipamento de extração com fluido supercrítico no Laboratório de Tecnologias Supercríticas (LTS) do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP.



Fonte: Acervo do autor.

O procedimento de extração supercrítica começa com a alimentação do extrator supercrítico com CO₂ (99,5%, White Martins®) estocado em um Cilindro de CO₂ (1). Em todo o equipamento, para o bloqueio da vazão de CO₂, são utilizadas Válvulas do tipo agulha (2) (Autoclave Engineers®). Para garantir que o CO₂ chegue à bomba no estado líquido, evitando a cavitação da mesma, o CO₂ é resfriado no Banho Ultratermostatizado (3) (Marconi®, modelo MA184). A Bomba de alta pressão (4) (Thar SFC, modelo P-50A) pressuriza o solvente até a pressão de extração desejada por meio de um Controlador Indicativo de Pressão (5).

Na Figura 3A pode-se ver a coluna de extração, antes do início da extração, a matéria-prima tem de ser compactada no interior dessa (6). No estudo da cinética da extração supercrítica, foram utilizadas 30 g da matéria-prima. Como essas quantidades não foram suficientes para preencher o volume total da coluna (45 mL), o espaço remanescente foi completado com pérolas de vidro (na entrada do leito), como é possível observar pela Figura 3A. Após o empacotamento, a coluna foi fechada e conectada ao sistema de extração, sendo que a coluna de extração foi instalada dentro de uma Estufa com controlador de temperatura (7) (QUIMIS®).

Figura 3A – Coluna de extração compactada com a amostra e pérolas de vidro (45 mL).

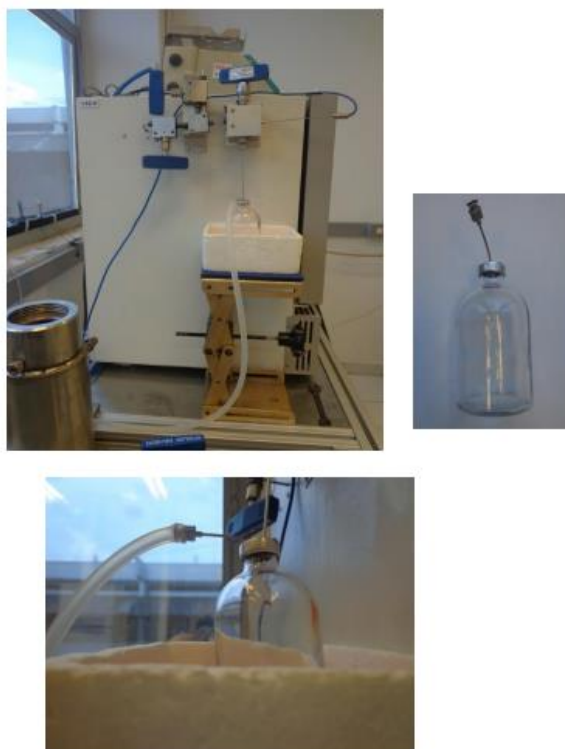


Fonte: Acervo do autor.

O CO_2 passa pela coluna e ele e o extrato passam por uma Válvula micrométrica (8) (Autoclave Engineers[®]) que permite ajustar a vazão do solvente e reduzir a pressão. Para evitar o congelamento e a obstrução da linha, causados pelos efeitos da expansão Joule-Thomson, a válvula micrométrica possui um Sistema de aquecimento elétrico (9) conectado a um Sistema de controle de temperatura (10). Esse sistema é formado por uma estrutura de alumínio que reveste a válvula micrométrica, e uma resistência elétrica que está ligada a um controlador de temperatura (COEL[®], modelo HW500). O controlador recebe informações de um indicador digital de temperatura posicionado na válvula micrométrica.

Após passar pela válvula micrométrica, ocorre a separação entre extrato e solvente devido à redução da pressão, sendo o extrato recolhido no Coletor de extrato (11) (frasco penicilina de 100 mL), que pode ser observado na Figura 4A. O frasco de coleta, previamente tarado, foi ajustado na saída do extrator parcialmente imerso em banho de gelo seco para minimizar perdas de compostos voláteis. Nos ensaios cinéticos, foram utilizados vários frascos para a coleta dos extratos ao longo do tempo: os frascos foram coletados em intervalos de 5, 10 e 30 minutos até o final da extração.

Figura 4A – Coletor de extrato da extração supercrítica.



Fonte: Acervo do autor.

Antes de ser liberado para o meio ambiente, o CO₂ passa pelo Coriolis (12) (SIEMENS, SITRANS F C MASS 6000) que permite acompanhar a vazão mássica do CO₂ durante todo o processo. Em todos os ensaios, foi utilizada uma vazão de 6 g/min, que foi definida em ensaios preliminares, de acordo com as limitações do equipamento de extração supercrítica. Após a extração, o frasco de coleta foi retirado do equipamento e, em seguida, a linha entre a coluna e a válvula micrométrica foi lavada, com o auxílio de uma seringa de vidro, com diclorometano anidro P.A (Sigma-Aldrich®) por três vezes, para recuperar o extrato aderido ao sistema de extração. Para a remoção do diclorometano, foi utilizado o rotaevaporador (Buchi®, modelo B-490) a 40 °C e pressão reduzida. Para caracterizar quimicamente a fração volátil dos extratos Silva (2017) utilizou a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). As amostras analisadas foram preparadas por meio da diluição de 20 mg do produto em 1 mL de acetato de etila.

APÊNDICE B – Programa no *software* MATLAB®

%%%%%%%%%%%%%%BANCO DE DADOS:

%limpa as variáveis do histórico:

clear;

%limpa o prompt:

clc;

%carregamento do arquivo de dados (132 linhas e 4 colunas):

M=load('banco.dat');

%definição das variáveis de entrada e saída:

entrada=M(:,1:9); %colunas de 1 a 9

saida=M(:,10:11); %colunas de 10 a 11

%matriz transposta, colunas viram linhas pois o matlab ler linha e não coluna:

entrada=entrada'; % agora tem 118 colunas e 9 linhas

saida=saida'; % 118 colunas e 2 linhas

%normalização dos dados entre -1 e 1, devolvendo para matrizes chamadas “entradan” e “saidan”;

[entradan,minentrada,maxentrada,saidan,minsaida,maxsaida]=premnmx(entrada,saida);

%divisão dos dados já normalizados (treino, validação, teste e simulação):

%%treino:

entradatreina=entradan(:,1:83); %reserva as 83 colunas de um arquivo de 118 colunas e 9 linhas

saidatreina=saidan(:,1:83); %matriz 83 colunas e 2 linhas

%%validação:

entradavalida=entradan(:,84:97); %matriz 14 colunas e 9 linhas

saidavalida=saidan(:,84:97); %matriz 14 colunas e 2 linhas

%%teste:

entradateste=entradan(:,98:111); %%matriz 14 colunas e 9 linhas

saidateste=saidan(:,98:111); %matriz 14 colunas e 2 linhas

%%simulação final:

entradasim=entradan(:,112:118); %%matriz 7 colunas e 9 linhas

saidasim=saidan(:,112:118); %matriz 7 colunas e 2 linhas

%%%%%%%%%%%%%%ARQUITETURA DA REDE:

%rede feedforward (RNA totalmente conectada e com alimentação direta):

net=newff(minmax(entradatreina),[N,2],{'tansig', 'purelin'},'trainbr');

% minmax ler as linhas do banco de dados entradatreina (9 linhas=9 neurônios), pode ser “entradan” tb

%N é o número de neurônios ocultos iniciais, 2 são os neurônios da saída

%%TREINAMENTO DA RNA:

%definição do número máximo de iterações (épocas/passos):

net.trainParam.epochs=10000;

% define o objetivo de erro quadrático (MSE)/ convergência desejada:

net.trainParam.goal=0.000001;

net.trainParam.mu_max=7e+300; %max MU

%inicialização dos pesos da rede aleatoriamente (chuta valores iniciais para os pesos e bias):

net=init(net);

%treinamento:

[net,tr]=train(net,entradatreina,saidatreina);

%determinados os pesos e bias da rede e arquivados temporariamente em “net”

%%VALIDAÇÃO DA RNA:

%simulação da variável de saída a partir das entradas do conjunto de validação normalizado;

Z=sim(net,entradavalida);

%desnormalização da variável de saída;

S=postmnmx(Z,minsaida,maxsaida); %simulada

R=postmnmx(saidavalida,minsaida,maxsaida); %real

%gráfico de dispersão para o Rendimento

figure(1);

postreg(R(1,:),S(1,:));

%cálculo do RMSE do Rendimento:

erro1=R(1,:)-S(1,)

msev1=mse(erro1)

RMSEv1=(msev1)^0.5

%gráfico de dispersão para a Concentração de Monoterpenos

figure(2);

postreg(R(2,:),S(2,:));

%cálculo do RMSE da Concentração de Monoterpenos

erro2=R(2,:)-S(2,)

msev2=mse(erro2)

RMSEv2=(msev2)^0.5

%%TESTE DA RNA:

%simulação da variável de saída a partir das entradas do conjunto de teste;

T=sim(net,entradataeste);

%desnormalização da variável de saída;

SS=postmnmx(T,minsaida,maxsaida); %simulada

```

RR=postmnmx(saidateste,minsaida,maxsaida); %real

%gráfico de dispersão para o Rendimento
figure(3);
postreg(RR(1,:),SS(1,:));

%cálculo do RMSE do Rendimento:
errot1=RR(1,.)-SS(1,.)
mset1=mse(errot1)
RMSEt1=(mset1)^0.5

%gráfico de dispersão para a Concentração de Monoterpenos
figure(4);
postreg(RR(2,:),SS(2,:));

%cálculo do RMSE da Concentração de Monoterpenos
errot2=RR(2,.)-SS(2,.)
mset2=mse(errot2)
RMSEt2=(mset2)^0.5
%%%%%%%%%%%%%%SIMULAÇÃO DA RNA:
%simulação da variável de saída a partir das entradas do conjunto de teste;
Y=sim(net,entradasim);
%desnormalização da variável de saída;
SSS=postmnmx(Y,minsaida,maxsaida); %simulada
RRR=postmnmx(saidasim,minsaida,maxsaida); %real

%gráfico de dispersão para o Rendimento
figure(5);
postreg(RRR(1,:),SSS(1,:));

%cálculo do RMSE do Rendimento:
erros1=RRR(1,.)-SSS(1,.)
mses1=mse(erros1)
RMSEs1=(mses1)^0.5

%gráfico de dispersão para a Concentração de Monoterpenos
figure(6);
postreg(RRR(2,:),SSS(2,:));

%cálculo do RMSE da Concentração de Monoterpenos
erros2=RRR(2,.)-SSS(2,.)
mses2=mse(erros2)
RMSEs2=(mses2)^0.5
%%%%%%%%%%%%%%PESOS E BIAS/VIÉS:

%Salvar a rede criada e os parâmetros ajustados no arquivo “rede”:
save 'rede' net;
%Para visualizar os pesos e bias finais:
net.IW{1}    %pesos entre camadas entrada/intermediária
net.LW{2}    %pesos entre camadas intermediária/saída

```

net.b{1} %bias da camada intermediária
net.b{2} %bias da camada de saída

%Para visualizar o RMSE:

RMSEv1 %validação/rendimento

RMSEt1 %teste/rendimento

RMSEs1 %teste/rendimento

RMSEv2 %validação/monoterpenos

RMSEt2 %teste/monoterpenos

RMSEs2 %teste/monoterpenos