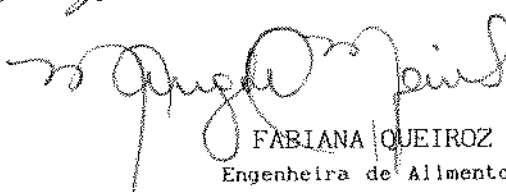


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Favores DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Este exemplar corresponde a parte final
da tese defendida por Fabiana Queiroz e
aprovada pela Comissão Julgadora em
08/12/93.


FABIANA QUEIROZ
Engenheira de Alimentos

ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO
ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO
COM DIÓXIDO DE CARBONO LÍQUIDO

Orientadora: Prof.^a Dr.^a MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES

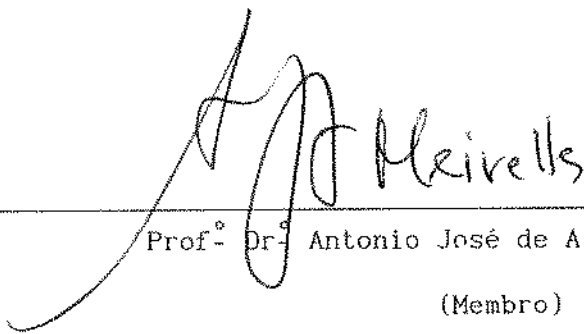
Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de
Alimentos.

Campinas - SP - 1993

BANCA EXAMINDORA



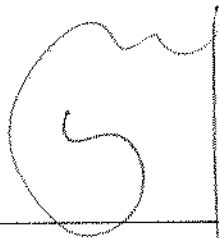
Prof^a Dr^a M. Angela de Almeida Meirelles
(Orientadora)



Prof^o Dr^o Antonio José de Almeida Meirelles
(Membro)

Suplente

Prof^o Dr^o Enrique Ortega Rodrigues
(Membro)



Prof^o Dr^o Nelson Hóracio Pezoa García
(Membro)

28/12/93

"Um amigo fiel é uma poderosa
proteção; quem o achou, descobriu um
tesouro. Nada é comparável a um amigo
fiel."..." Um amigo fiel é um remédio de
vida e imortalidade..."(Eclo 6).

À minha duas queridas amigas
Aurora e Valéria

Ao meu pai
Humberto

Ao meu companheiro
Javier

Ao meu filho, pela felicidade
e renovação de esperança pela
sua chegada

AGRADECIMENTOS

- A Prof^a Dr^a Maria Angela de Almeida Meireles pela amizade, orientação, compreensão, incentivo e apoio na conclusão deste trabalho.
- A Sandra pela ajuda e sugestões e ao Ari pelo auxílio fornecido.
- Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Eng. de Alim. que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.
- A Liquid Carbonic pelo fornecimento dos cilindros de dióxido de carbono líquido.
- Ao CNPQ pela bolsa concedida.
- A FAPESP pelo auxílio concedido.
- A minha família pela amizade e amor.

ÍNDICE.

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO.....	01
--------------------	----

CAPÍTULO 2

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2-1- Histórico.....	04
2-2- Diagrama de fase e condições críticas para uma substância pura.....	11
2-3- Propriedades físico-químicas dos gases comprimidos.....	14
2-3-1- densidade.....	16
2-3-2- solubilidade.....	18
2-3-3- seletividade.....	20
2-3-4- outras propriedades.....	21
2-4- Escolha do solvente.....	25
2-4-1- dióxido de carbono como solvente.....	26
2-4-2- solubilidade de compostos orgânicos em dióxido de carbono líquido.....	27
2-5- Vantagens e desvantagens do emprego da extração com gases comprimidos em relação aos processos de extração convencionais.....	29
2-6- Aplicações.....	31
2-6-1 Óleos essenciais.....	31
2-6-1-1- definição.....	31
2-6-1-2 composição.....	32
2-6-1-3- emprego do dióxido de carbono líquido para extração de óleos essenciais.....	33
2-6-1-4- óleo essencial de capim-limão.....	34
2-8- Estudo da transferência de massa à pressões elevadas.....	37
2-8-1- introdução.....	37

2-8-2- teoria.....	38
2-8-3- trabalhos desenvolvidos na área de transferência de massa com gases comprimidos.....	46

CAPÍTULO 3

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3-1- Considerações iniciais.....	53
3-1-1- testes preliminares e adaptações do equipamento.....	54
3-2- Equipamento utilizado.....	59
3-3- Preparo da matéria-prima.....	62
3-4- Processo de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido.....	63
3-5- Determinação da vazão volumétrica do dióxido de carbono.....	65
3-6- Determinação da massa de dióxido de carbono.....	67
3-7- Determinação do diâmetro característico da partícula.....	68
3-8- Porosidade do leito de sólidos.....	68
3-8-1- determinação da densidade real do sólido.....	69
3-8-2- determinação da densidade aparente do sólido.....	69
3-9- Determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono líquido.....	70

CAPÍTULO 4

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4-1- Testes preliminares: extração de óleos essenciais de cravo-da-índia e capim-limão.....	77
4-1-1- sistemas de perda de carga testados.....	80
4-1-1-1- coluna empacotada.....	80
4-1-1-2- serpentinas.....	81
4-1-1-2-1- influência do diâmetro e	

comprimento da tubulação de	
perda de carga.....	81
4-1-2- solubilidade do óleo essencial de	
cravo-da-india.....	88
4-1-3- curvas de extração.....	92
4-1-3-1- efeito do contato inicial do CO ₂ com	
a matriz sólida.....	92
4-1-3-2- efeito da vazão do solvente.....	95
4-2- Extração do óleo essencial de capim-limão.....	100
4-2-1 caracterização do capim-limão utilizado:	
determinação da densidade real e aparente e	
do diâmetro da partícula.....	103
4-2-2- solubilidade ou concentração de equilíbrio	
do óleo essencial de capim-limão no dióxido	
de carbono líquido.....	104
4-2-2-1- efeito da temperatura e pressão na	
solubilidade.....	106
4-2-3- curvas de extração.....	108
4-2-4- investigação da cinética de transferência de	
massa no processo de extração de óleo	
essencial de capim-limão.....	116
4-2-4-1- efeito da temperatura e pressão de	
operação no período de taxa de	
extração constante.....	119
4-2-4-2- efeito da vazão do solvente no	
período de taxa de extração constante.....	120

CAPÍTULO 5

5- CONCLUSÕES.....	121
--------------------	-----

5-1- Sugestões para futuros trabalhos.....	123
--	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
---------------------------------	-----

APÊNDICES

APÊNDICE 1- Modificações testadas no equipamento.....	131
APÊNDICE 2- Calibração do manômetro.....	137
APÊNDICE 3- Determinação da vazão do solvente por deslocamento decoluna de água.....	140
APÊNDICE 4- Resultados experimentais dos experimentos realizados com capim-limão.....	142

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2-2-1: Diagrama de fase pressão <i>versus</i> temperatura de um composto puro; PC = ponto crítico e PT = ponto triplo (BOTT, 1982; GERMER, 1989).....	12
FIGURA 2-3-1: Diagrama pressão reduzida <i>versus</i> densidade reduzida com as regiões de fluido supercrítico e líquido próximo ao ponto crítico de interesse na extração crítica (KING et alii, 1983; FERREIRA, 1991).....	15
FIGURA 2-3-2: Diagrama de fases pressão <i>versus</i> temperatura do dióxido de carbono com a densidade como parâmetro (BOTT, 1982).....	17
FIGURA 2-3-3: Solubilidade do naftaleno no dióxido de carbono (HOYLER, 1985; FERREIRA, 1991).....	19
FIGURA 2-3-4: Correlação de Takahashi para o efeito da pressão e temperatura no coeficiente de difusão binário (REID et alii, 1988).....	23
FIGURA 2-3-5: Viscosidade reduzida como uma função da temperatura reduzida com a pressão como parâmetro. B corresponde aproximadamente ao ponto de ebulição normal e a região BA a faixa de líquido normal. Faixas típicas para extrações supercríticas (como na FIGURA 2-3-1) são mostradas por hachurados transversais. Faixa de líquido supercrítico e subcrítico ($1,0 > T_r > 0,95$) está marcada em negrito. C é o ponto crítico (KING et alii, 1983).....	24
FIGURA 2-6-1: Estrutura química do neral e geranial.....	35
FIGURA 2-7-1: Densidade, viscosidade e viscosidade cinemática do dióxido de carbono à 310 K (DEBENEDETTI & REID, 1986).....	42
FIGURA 2-7-2: Comparação das propriedades físicas do ar, água, mercúrio e dióxido de carbono, mostrando a importância relativa da convecção natural para número de Reynolds constante. Obs: ar, água e mercúrio à 298 K e 1 bar; dióxido de carbono à 310 K e 150 bar (DEBENEDETTI & REID, 1986).....	43

FIGURA 2-7-3: Comportamento hidrodinâmico para fluxos verticais em tubos cilíndricos (DEBENEDETTI & REID, 1986).....	44
FIGURA 2-7-4: Geometrias do tubo cilíndrico para os quais fluxo vertical forçado é impossível sobre condições supercríticas devido a convecção natural (DEBENEDETTI REID, 1986).....	45
FIGURA 3-2-1: Equipamento utilizado nos experimentos finais para a extração de óleo essencial de capim-limão.....	61
FIGURA 3-5-1: Montagem do medidor capilar utilizado para a medida da vazão do dióxido de carbono nos experimentos finais de extração do óleo essencial de capim-limão.....	66
FIGURA 3-9-1: Ajuste de duas retas (reta 1 e reta 2) com inclinações diferentes aos pontos experimentais de uma curva de extração massa total de óleo extraída versus tempo de extração. Dados experimentais do teste 2 dos experimentos preliminares com cravo-da-índia.....	72
FIGURA 3-9-2: Ajuste de uma reta (reta 1) e uma curva polinomial de segundo grau (curva 2) aos pontos experimentais da curva de extração massa total de óleo extraído versus tempo de extração. Dados experimentais do teste 2 dos experimentos preliminares.....	76
FIGURA 4-1-1: Efeito da montagem da linha de despressurização na fração do óleo essencial de capim-limão obtido e no rendimento da extração. Obs: A vazão do teste 4 foi superior a vazão do teste 3.....	84
FIGURA 4-1-2: Efeito da temperatura na fração do óleo essencial de capim-limão obtido. Montagem utilizada na linha de despressurização: n° 4.....	86
FIGURA 4-1-3: Influência do diâmetro da serpentina de expansão no rendimento da extração do óleo essencial de capim-limão.....	87
FIGURA 4-1-4: Efeito da vazão do solvente para testes realizados com o primeiro lote de matéria-prima do cravo-da-índia, experimentos realizados sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida. Teste 1: não atingiu o equilíbrio; teste 2: atingiu o equilíbrio.....	97

FIGURA 4-1-5: Efeito da vazão do solvente para testes realizados com o segundo lote de matéria-prima de cravo-da-índia, em experimentos realizados sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida. Testes 8 e 10: não atingiram o equilíbrio; testes 5 e 7: atingiram o equilíbrio.....	98
FIGURA 4-1-6: Curva de extração massa total de óleo extraído de cravo-da-índia <i>versus</i> massa de dióxido de carbono consumido para diferentes vazões do dióxido de carbono. Experimentos realizados sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida.....	99
FIGURA 4-2-1: Efeito da pressão e temperatura na solubilidade do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono.....	107
FIGURA 4-2-2: Curvas de extração massa total de óleo extraído <i>versus</i> tempo de extração para os experimentos realizados com o capim-limão com período de contato inicial.....	109
FIGURA 4-2-3: Curva de taxa de extração típica para experimentos com capim-limão, onde a vazão não foi mantida constante; taxa de coleta ou extração <i>versus</i> tempo.....	111
FIGURA 4-2-4: Efeito da vazão durante a etapa de escoamento para experimentos realizados em condições iguais de operação com período de contato inicial. (a) $P = 69$ bar; $T = 295,15$ K; testes 12 e 14. (b) $P = 74$ bar; $T = 295,15$ K; testes 25 e 26.....	113
FIGURA 4-2-5: Efeito da vazão média inicial do solvente na curva de extração massa total de óleo extraído <i>versus</i> massa de dióxido de carbono consumido. (a) $P = 69$ bar; $T = 295,15$ K; testes 12 e 14. (b) $P = 74$ bar; $T = 295,15$ K; testes 25 e 26. Obs: A vazão média inicial do solvente foi calculada como a massa de dióxido de carbono consumido durante os 20 minutos iniciais dividida pelo tempo de extração.....	114
FIGURA 4-2-6: Curva de extração massa total de óleo extraído <i>versus</i> tempo de extração para os experimentos realizados com o capim-limão sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2-2-1- Propriedades críticas de vários solventes empregados na extração crítica (McHUGH & KRUKONIS, 1986; RIZVI et alii, 1986b). Obs: Os dados das propriedades das substâncias foram extraídos de REID et alii, 1988.....	13
TABELA 2-3-1- Propriedades físicas associadas a diferentes estado do fluido (RIZVI et alii, 1986b). TABELA 2-4-1: Solubilidade em dióxido de carbono líquido (SCHULTZ & RANDALL, 1970).....	15
TABELA 2-4-1: Solubilidade em dióxido de carbono líquido (SCHULTZ & RANDALL, 1970).....	28
TABELA 2-6-1: Características físico-químicas de óleos essenciais de capim-limão comercial.....	36
TABELA 3-9-1: Valores experimentais (X,Y) e adotados para as variáveis bobas (X_1 , X_2 , X_3) para o teste n^0-2	75
TABELA 4-1-1: Condições de operação dos testes preliminares para o cravo-da-índia e montagem de equipamento utilizado. T = 289.15 K (Tr = 0.95), P = 6,6 MPa (Pr = 0.89) e ρ_r = 1.70.....	78
TABELA 4-1-2: Condições de operação para os testes preliminares com o capim-limão e montagem do equipamento utilizado. T = 289,15 K (Tr = 0,95), P = 6,6 MPa (Pr = 0,89) e ρ_r = 1,70.....	79
TABELA 4-1-3-a: Resultados do cálculo da solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia utilizando o procedimento de ajuste de duas retas aos pontos experimentais da curva de extração massa de óleo extraído <i>versus</i> tempo de extração. Condições de operação: P = 6,6 MPa, T = 289,15 K.....	89
TABELA 4-1-3-b: Resultados do cálculo da solubilidade do óleo essencial do cravo-da-índia utilizando o procedimento de ajuste de uma reta e um polinômio de segundo grau aos pontos experimentais da curva de extração massa de óleo extraído <i>versus</i> tempo de extração. Condições de operação: P = 6,6 MPa, T =	

289,15 K.....	90
TABELA 4-1-3-c: Resultados do cálculo da solubilidade do óleo essencial do cravo-da-índia utilizando o procedimento da média da razão massa de óleo extraído por massa de dióxido de carbono consumido dos pontos experimentais em intervalos de tempo pré-fixados. Condições de operação: P = 6,6MPa T = 289,15 K.....	90
TABELA 4-2-1: Condições de operação para os experimentos de extração óleo essencial de capim-limão.....	101
TABELA 4-2-2: Densidade real e aparente do capim-limão e porosidade média do leito.....	103
TABELA 4-2-3: Diâmetro equivalente médio para os quatro lotes de capim-limão preparados.....	103
TABELA 4-2-4: Valores de solubilidade para o óleo de capim-limão no dióxido de carbono determinado para cada experimento nas diversas condições de operação e resultados do teste de TUKEY para identificação dos experimentos cuja solubilidade diferem significativamente da solubilidade dos demais experimentos em cada condição de operação.....	105
TABELA 4-2-4: Valores de solubilidade para o óleo de capim-limão no dióxido de carbono para algumas condições de operação.....	106
TABELA 4-2-6: Taxa de extração e vazão média do dióxido de carbono para o intervalo de tempo de 3000 a 7200 segundos.....	118

RESUMO

A extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido foi estudada utilizando-se um equipamento de extração de fluxo contínuo em leito fixo.

Foram realizados testes preliminares para o ajuste da linha de despressurização do equipamento e modificação da metodologia empregada para a determinação da solubilidade utilizando-se como matéria-prima cravo-da-índia e capim-limão. Estes experimentos foram realizados a pressão de 6,6 M Pa e temperatura de 289,15 K.

Nos experimentos com capim-limão variou-se a pressão (6,9 e 7,4 M Pa), a temperatura (288,15, 291,15, 293,15, 295,15 e 297,15 K) e o tempo de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida (zero, 12000, 13200, 14400, 15600 e 61200 s), determinando-se a vazão continuamente. Investigou-se a influência da pressão e temperatura na solubilidade do óleo essencial de capim-limão.

Investigou-se a resistência à transferência de massa no processo de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido. A resistência a transferência de massa deve-se ao processo difusional dentro da partícula, deste modo verificou-se que a taxa de extração não depende da vazão neste processo de extração.

SUMARY

The extraction of lemongrass oil with carbon dioxide was studied in a continuous flow extraction equipment in fixed bed.

Initially experiments were performed to fit of equipment despressurization line and modification of solubility determination methodology has been utilized clove and lemongrass as raw material. These experiments were performed the pressure of 6,6 MPa and temperature of 289,15 K.

In the experiments with lemongrass were varied the pressure (69 e 74 bar), the temperature (288,15, 291,15, 293,15, 295,15 and 297,15 K) and the initial contact time of dioxide carbon in the solid matrix (zero, 12000, 13200, 14400, 15600 e 61200 s). The effects of pressure and temperature on the solubility were investigated.

The mass transfer resistance is investigated in extraction process of lemongrass oil with liquid carbon dioxide. The mass transfer resistance is controled for intraparticle diffusional resistance, and the rate of extraction was not influenced by carbon dioxide flow.

NOMENCLATURA¹

Bi	Número de Biot, KL_e/D
C_o	Concentração no seio da fase fluida [mol/L ³]
C_i	Concentração na interface [mol/L ³]
D	Difusividade [L ² /θ]
D_{AB}	Difusividade do soluto no solvente [L ² /θ]
D_e	Difusividade efetiva de sólidos, [L ² /θ]
d_h	Diâmetro hidráulico de um duto anular [L]
g	Aceleração da gravidade, [L ² /θ]
Gr	Número de Grashof, $gL_o^3(\Delta\rho/\rho)/\nu^2$ [adimensional]
K	Coefficiente de transferência de massa da fase fluida [L/θ]
L	Dimensão característica [L]
L	Comprimento da amostra (bastão cilíndrico) [L]
m	Coefficiente de partição da cafeína distribuída entre o dióxido de carbono supercrítico e água: conc. de cafeína no dióxido de carbono/conc de cafeína na água [adimensional]
n_{CO_2}	Número de moles de dióxido de carbono [moles]
P	Pressão [M/Lθ ²]
P_c	Pressão crítica [M/Lθ ²]
P_{CA}, P_{CB}	Pressão crítica do componente A, pressão crítica do componente B [M/Lθ ²]
\bar{P}_{CO_2}	Pressão parcial do dióxido de carbono na mistura gasosa [M/Lθ]
\bar{P}_{H_2O}	Pressão parcial da água na mistura gasosa [M/Lθ]
P_r	Pressão reduzida [adimensional]
P_t	Pressão total da mistura gasosa [M/Lθ]
P_{va}	Pressão de vapor da água [ML/θ]
q	Expoente da expressão de Hayduck-Cheng [adimensional]
Q_{CO_2}	Vazão Mássica do dióxido de carbono [M/θ]

iii

¹ DIMENSÃO	SÍMBOLO UTILIZADO
-----------------------	-------------------

- Comprimento.....L	
- Tempo.....θ	
- Massa.....M	
- Temperatura.....T	

R	Constante universal dos gases ideais $[ML^2/\theta^2T]$
Ra	Número de Raleigh, $gL^3\Delta\rho/D\mu$ [adimensional]
Re	Número de Reynolds, $UL\rho/\mu$ [adimensional]
Sc	Número de Schmidt, ν/D [adimensional]
Sh	Número de Sherwood, KL/D [adimensional]
T	Temperatura [T]
T_c	Temperatura crítica [T]
T_{CA}, T_{CB}	Temperatura crítica do componente A e do componente B respectivamente [T]
T_r	Temperatura reduzida [adimensional]
t	Tempo [θ]
U	Velocidade superficial $[L/\theta]$
V_{desl}	Volume deslocado de água $[L^3]$
x'_{agua}	Fração molar da água na fase líquida [adimensional]
y_A, y_B	Fração molar do componente A e B respectivamente [adimensional]
y'_{agua}	Fração molar da água na fase gasosa [adimensional]

LETRAS GREGAS

β	Coefficiente de densificação $[L^3/mol]$
ν	Viscosidade cinemática, μ/ρ $[L^2/\theta]$
μ	Viscosidade $[M/L\theta]$
μ_B	Viscosidade do solvente (B) $[M/L\theta]$
μ_c	Viscosidade crítica $[M/L\theta]$
ρ	Densidade $[M/L^3]$
ρ_c	Densidade crítica $[M/L^3]$

1- INTRODUÇÃO

A partir da década de 70, com a crise de energia gerada pelo aumento brusco dos preços internacionais do petróleo começou-se a pesquisar técnicas alternativas de separação. Neste contexto o uso de gases comprimidos como solvente despertou a atenção (McHUGH & KRUKONIS, 1986).

A extração com gases comprimidos baseia-se no fenômeno do aumento do poder de solubilização dos gases quando comprimidos em estados próximos e superiores ao ponto crítico.

Esta técnica é considerada uma operação unitária híbrida, que oferece as vantagens da destilação e da extração líquida, isto é, separa os componentes não apenas por diferenças na pressão de vapor, mas também por interações específicas com o solvente e cosolventes, se houver (KEITH, 1984). Possui além disso a vantagem da densidade do fluido ser variável e com isso o seu poder de solvatação e seletividade sofrem drásticas alterações com pequenas variações da pressão e temperaturas nas regiões próximas ao ponto crítico (BRIGNOLE, 1986).

Em comparação com os processos convencionais a extração com gases comprimidos oferece considerável flexibilidade para uma separação extrativa usando as variáveis de pressão, temperatura, escolha do solvente além do uso de aditivos (co-solventes).

A extração com gases comprimidos caracteriza-se por: elevada densidade e alto poder de solvatação, características do estado líquido; valores baixos de viscosidade, altos de difusividade e grande influência da convecção natural, que são propriedades de transporte do estado gasoso e quando combinados resultam em elevadas taxas de transferência de massa no processo e por último pela facilidade da completa separação do extrato-solvente devido a redução da densidade do solvente ao seu estado gasoso (KEITH, 1984).

Aplicações para o uso de gases comprimidos têm se difundido em diversas áreas como refinação de petróleo e outros combustíveis fósseis, no processamento do carvão, extração de minérios de depósitos minerais, recuperação de óleos, regeneração de carvão ativo e outros adsorventes,

extração de compostos orgânicos tóxicos de solos, recuperação de alcoóis e compostos orgânicos de soluções aquosas diluídas, extração e oxidação de resíduos perigosos, reações químicas, extração de enzimas de fungos, descafeinação de café e chá, extração de lúpulo, especiarias e tabaco, em cromatografia e muitas outras.

No setor de alimentos, a tendência ao aumento do consumo de alimentos industrializados tem forçado a criação de uma indústria dinâmica que converte os produtos "in natura" em alimentos, cujos conteúdos químico e nutricional, aroma, cor, textura e outras propriedades são cuidadosamente definidas e controladas. Consequentemente, os processos de separação tornaram-se a operação unitária principal e a mais empregada em processamento de alimentos. Com a contínua redução da lista de solventes seguros à saúde, a elevação dos custos de energia, a preocupação com a não degradação térmica dos nutrientes, resultados da conscientização dos consumidores, legislação mais severa e uma competição industrial mais acirrada, houve um esforço das indústrias alimentícias em concentrar os métodos de separação em técnicas que sejam eficientes e não causem degradação térmica. Neste contexto, houve uma expansão da extração com gases comprimidos em novas áreas de separação de alimentos tornando-se esta uma alternativa bastante atrativa (RIZVI et alii, 1986a).

A maioria dos processos com gases comprimidos utilizam o dióxido de carbono como solvente, principalmente nas indústrias de alimentos onde suas propriedades são particularmente atrativas. O dióxido de carbono possui propriedades críticas amenas, é atóxico, relativamente barato, não inflamável, não corrosivo e natural, podendo ser usado para extrair componentes de alimentos sensíveis a temperatura e o produto alimentício não é contaminado com o solvente residual.

Dentro da indústria de alimentos uma área que vem desenvolvendo a extração com gases comprimidos é a de óleos essenciais de produtos naturais, devido a qualidade superior dos extratos obtidos quando comparados com as técnicas convencionais de extração.

O Brasil possui uma flora odorífera muito rica e diversificada que pode ser amplamente explorada, principalmente com a extração dos óleos essenciais e seus derivados que tem altas cotações no mercado internacional sendo utilizados em diversos produtos tais como perfumes, sabonetes,

desodorantes, cosméticos, condimentos, doces, alimentos novos, etc.

Dentre as plantas aromáticas de relevo no Brasil destaca-se o capim-limão, vulgarmente conhecido como erva cidreira, cujo óleo essencial é empregado como aromatizante de sabonetes, cosméticos e perfumes. Além dessas aplicações do óleo essencial do capim-limão, o que despertou o interesse por seu estudo foram as propriedades farmacológicas de alguns de seus componentes, que vem sendo pesquisado como uma alternativa aos agentes terapêuticos sintéticos na produção de remédios.

O estudo da extração de óleos essenciais de plantas odoríferas com dióxido de carbono líquido é uma das linhas de pesquisa que vem sendo desenvolvido pelo LABORATÓRIO DE SEPARAÇÕES FÍSICAS-DEA/FEA, que tem por objetivo estudar a transferência de massa deste processo tornando-a rápida e seletiva e obter dados termodinâmicos necessários para viabilizar uma futura aplicação industrial. Tendo como meta desenvolver uma tecnologia de ponta que permita uma exploração mais efetiva de nossos recursos naturais, este trabalho dedica-se principalmente ao estudo da extração do óleo essencial de capim-limão.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2-1- Histórico

Há mais de cem anos (início do século XIX) certos princípios fundamentais utilizados na extração com gases comprimidos já eram conhecidos, mas a viabilidade da utilização desta técnica em processos de extração desenvolveu-se inicialmente de maneira lenta. Somente após a década de 70, com a crise de petróleo, a extração com gases comprimidos tornou-se uma técnica de grande interesse, sendo objeto de pesquisas acadêmicas e industriais, resultando assim num rápido avanço tecnológico (McHUGH & KRUKONIS, 1986). Após a década de 80 o uso desta técnica difundiu-se em diversas áreas com o progresso em separações, reações, purificações, cristalizações e processamento de substâncias complexas como polímeros, alimentos, surfactantes, farmacêuticas (KEITH, 1989). A partir das duas últimas décadas diversas indústrias de processos interessaram-se em utilizar a técnica de processamento com gases comprimidos em substituição a técnicas tradicionais e em novas aplicações.

Um dos primeiros trabalhos relatado a elevadas pressões é do Barão de Cagniard de la Tour que descobriu o ponto crítico do dióxido de carbono em 1822, sendo por este motivo, durante muitos anos, o ponto crítico conhecido como ponto Cagniard de la Tour (McHUGH & KRUKONIS, 1986; PELLERIN, 1991).

Nessa época começam a aparecer alguns trabalhos e aplicações de gases liquefeitos. Em 1823 Faraday relatou a existência de vários gases liquefeitos, incluindo o dióxido de carbono, que posteriormente foi usado em sistemas de refrigeração mecânica. No ano de 1845 bombas foram projetadas para produzir dióxido de carbono líquido em escala comercial (ROWLINSON, 1983).

Em 1861 Gore publicou alguns dados de solubilidade para iodo, canfreno e naftaleno em dióxido de carbono líquido, sendo este o primeiro trabalho publicado sobre o uso de dióxido de carbono líquido como solvente (GRIMMETT, 1981; SCHULTZ & RANDALL, 1970).

O dióxido de carbono supercrítico atraiu muito a atenção e na segunda metade do século XIX Dr. Thomas Andrews realizou experimentos para investigar o comportamento de fase do dióxido de carbono. No ano de 1869 foi realizado por T. Andrews o primeiro estudo sistemático de um ponto crítico gás-líquido, utilizando o dióxido de carbono. Andrews relata a obtenção de um fluido homogêneo quando aquece o dióxido de carbono liquefeito a temperaturas de 304 K e observa que a temperaturas acima deste valor não é possível liquefazer o dióxido de carbono mesmo quando pressões de 304 a 405 bar são aplicadas no sistema. Os valores obtidos pelo Dr. Andrew para a temperatura e pressão no ponto crítico do dióxido de carbono foram 304 K e 73,9 bar, que são muito próximos aos valores atuais de 304,1 K e 73,8 bar (McHUGH & KRUKONIS, 1986). A primeira descrição teórica surgiu quatro anos mais tarde quando van der Waals derivou sua equação de estado. Ambos, o experimento e a teoria concordaram na interpretação do que ocorria no ponto crítico e proximidades: abaixo da temperatura crítica (T_c) líquido e gás existem juntos (equilíbrio de duas fases) em uma pressão de vapor bem definida em cada temperatura do sistema; na T_c os dois estados convergem para obter um estado crítico de densidade ρ_c bem definida e pressão P_c ; e acima da T_c e P_c existe apenas uma fase presente, o fluido supercrítico (ROWLINSON, 1983).

A primeira experiência que relata a habilidade de um fluido pressurizado para a dissolução de materiais sólidos de baixa pressão de vapor foi realizada por Hannay e Hogarth em 1879. Durante seus experimentos, investigaram a solubilidade de sais inorgânicos, como cloreto de cobalto, iodeto de potássio e brometo de potássio, em etanol supercrítico e observaram que aumentando a pressão no sistema os sais dissolviam-se e diminuindo precipitavam-se.

Depois do trabalho pioneiro apresentado por Hannay e Hogarth, outros autores relataram o fenômeno do aumento de solubilidade em vários gases comprimidos como solventes. No ano de 1896 Villard publicou uma revisão sobre o fenômeno da solubilidade de gases comprimidos, descrevendo a habilidade do metano, etileno, dióxido de carbono e óxido nitroso em dissolver hidrocarbonetos líquidos e sólidos tais como bissulfureto de carbono, canfreno, ácido esteárico e cera de parafina. Alguns anos depois (1906) Buchner revisou a maioria dos trabalhos anteriores e fez adições significativas aos dados experimentais de misturas de soluto-gases

comprimidos a elevadas pressões (RIZVI et alii, 1986a). Buchner classificou sistemas soluto-dióxido de carbono em termos do tipo de diagrama de fase de dois componentes obtido para a mistura. Uma grande faixa de temperatura foi usada, e as determinações de solubilidade foram qualitativas. Buchner usou observações dos pontos de congelamento e ebulição e números de fases presentes para formular suas conclusões (HYATT, 1984). Buchner também relatou que a solubilidade em dióxido de carbono, sobre condições críticas, foram de uma ordem de magnitude superior a que seria esperada se fosse considerada apenas a pressão de vapor do soluto (RIZVI et alii, 1986a).

Alguns trabalhos com gases liquefeitos aplicados a área de alimentos foram realizados a partir de 1910. Em 1917, Etaix obteve uma patente na transferência do aroma de café dos grãos torrados para o pó solúvel usando nitrogênio gasoso frio. Lowry e colaboradores no ano de 1927 mediram a solubilidade da água em dióxido de carbono líquido. Em 1930 Farben obteve uma patente para extração de café com amônia líquida para produzir café solúvel em água. Horvath, no ano de 1939 recebeu uma patente em concentração de café e suco por meio de nitrogênio e dióxido de carbono, gasosos e líquidos. Brandt recebeu duas patentes usando dióxido de enxofre e óxido de etileno para transferir aroma do café torrado para o instantâneo, nos anos de 1942 e 1944 (SCHULTZ et alii, 1974).

O esforço para aperfeiçoar a tecnologia de refinação do petróleo levou a aquisição de dados de equilíbrio vapor-líquido em misturas de hidrocarbonetos a altas pressões a partir de 1930 (RIZVI et alii, 1986a).

A partir de 1940 trabalhos sobre a solubilidade de naftaleno em fluidos supercríticos começaram a ser publicados extensivamente pelo prof. Scheffer e colaboradores da Universidade de Delft. Em 1948 um estudo da solubilidade e comportamento de fase do naftaleno dissolvido em etileno supercrítico foi publicado, sendo seguido por outros trabalhos sobre comportamento de fase a elevadas pressões, deste autor e colaboradores. Estas publicações forneceram o impulso para que outros grupos, a partir de 1960, examinassem as características da solubilidade do naftaleno em diversos fluidos supercríticos como solventes (McHUGH & KRUKONIS, 1986).

Em 1947 Messmore obtem uma patente para separação do óleo de petróleo usando extração com fluido supercrítico. No ano de 1950 o processo de "Extração Supercrítica de Óleo Residual" foi desenvolvido para remoção

de produtos leves do resíduo da destilação comercial do óleo cru. Trabalhos russos (ZHUZE, 1959, 1960; ZHUZE e YUSHKEVICH, 1959; ZHUZE e SUFROVNA, 1958) descrevem métodos similares usando hidrocarbonetos leves supercríticos para a separação e refinação do petróleo (citado por McHUGH & KRUKONIS, 1986).

Em 1954, FRANCIS publica um trabalho muito importante onde estuda as propriedades de solvente do dióxido de carbono líquido em centenas de compostos (FRANCIS, 1954). FRANCIS primeiramente interessado no comportamento de sistemas ternários contendo dióxido de carbono líquido, coletou dados para 464 diagramas de fase ternários e determinou a solubilidade de 261 compostos em dióxido de carbono líquido, próximo as condições críticas, a 65 bar e 298 K. Ele incluiu muitas classes de compostos orgânicos como alifáticos, aromáticos, heterocíclicos, com uma grande variedade de grupos funcionais. Embora FRANCIS tenha estudado o comportamento de solubilidade em dióxido de carbono líquido, seus resultados são gerais, pois um composto que é solúvel em dióxido de carbono líquido será solúvel em dióxido de carbono supercrítico. Assim a partir desta tabela de dados foi possível formular regras gerais no comportamento de solubilidade em dióxido de carbono líquido (McHUGH & KRUKONIS, 1986).

Com base em estudos da solubilidade e do equilíbrio de fase de ácidos graxos e álcoois de alto peso molecular em etileno supercrítico, Todd e Elgin em 1955 propuseram que a compressão de um gás sobre uma mistura de compostos pode dissolver seletivamente um composto, permitindo que este seja removido da mistura (RIZVI et alii, 1986a). Numa publicação posterior (1959) Elgin e Weinstock propuseram um método para desidratação de compostos orgânicos usando gases comprimidos (BOTT, 1982).

Em 1963 o Laboratório Western Regional Research da USDA começou a realizar trabalhos sobre o uso do dióxido de carbono líquido como solvente a fim de melhorar a remoção de solventes residuais de castanhas desengorduradas (SCHULTZ & RANDALL, 1970).

No mesmo ano, K. Zozel patenteou a extração de 68 produtos naturais com dióxido de carbono (PELLERIN, 1991).

Em 1966 Schultz descreve os princípios gerais de aplicação do dióxido de carbono líquido como um solvente para os constituintes voláteis dos alimentos. A partir de 1969 começam a surgir patentes sobre processos

de extração de essências de alimentos usando dióxido de carbono líquido como solvente (SCHULTZ, 1969; REY et al, 1970; PEKHOV et al, 1970) (citado por SCHULTZ & RANDALL, 1970).

Uma revisão completa dos princípios da extração gasosa foi publicada, em 1971, por Paul e Wise. Eles discutem suas bases físicas em relação a destilação e extração, e apontam para possíveis áreas de aplicação (WILLIAMS, 1981).

A partir dos anos de 1970 o reconhecimento da potencial utilidade de gases comprimidos, acima e abaixo do ponto crítico, tornou-se muito difundido (HYATT, 1984).

Muitas patentes foram obtidas na década de 70 compreendendo a extração com fluidos supercríticos de lúpulo, café, chá, tabaco, especiarias (Roselius et al, 1972 a; b; 1973 a; b; Vitzthum and Hubert, 1972; 1973; 1976; Vitzthum et al, 1975; 1976; Zosel, 1971; 1972; 1974; 1975) entre outros (citado por RIZVI et alii, 1986a).

Já no final dos anos 70 com o conhecimento dos fundamentos básicos do comportamento do fluido próximo ao ponto crítico e o estudo de possíveis aplicações destes em processos industriais aparecem diversas publicações de artigos e trabalhos envolvendo revisões sobre os fundamentos da extração com gases comprimidos e aplicações destes como em: ZOZEL, 1978; BOTT, 1980; BRUNNER & PETER, 1982; HOYER, 1985; RIZVI et alii, 1986b, sendo que algumas comenta sobre o comportamento de fase de misturas a elevadas pressões como em: SCHENEIDER, 1978; WILLIAMS, 1981; KEITH, 1984; RIZVI et alii, 1986a; McHUGH & KRUKONIS, 1986 e BENNECKE & ECKERT, 1989. Alguns destes trabalhos foram comentados por FERREIRA (1991).

Inúmeros são os trabalhos desenvolvidos na área de termodinâmica à elevadas pressões que concentram-se principalmente no estudo do equilíbrio de fases de misturas com fluidos supercríticos, cálculo de solubilidade de substâncias, influência de pressão e temperatura na solubilidade e estudo de equações de estado que descrevam o comportamento dos fluidos à elevadas pressões e de suas misturas (MACKAY & PAULATIS, 1979; KURNIK & REID, 1981; KURNIK et alii, 1981; CHRASTIL, 1982; GITTERMAN, 1983; DEITERS & SWAID, 1984; GOPAL et alii, 1985; KIM et alii, 1985; FORSTER et alii, 1989; BURK & KRUUS, 1992).

Alguns dos trabalhos realizados nesta área direcionam-se para

componentes de alimentos, calculando a solubilidade de óleos vegetais, ácidos graxos e colesterol de gorduras animais e compostos voláteis em dióxido de carbono supercrítico (KRUKONIS & KURNIK, 1985; VALLE & AGUILERA, 1988; GIACOMO et alii, 1989; MATOS & AVEZEDO, 1989; BRANDANI et alii, 1990; YUN et alii, 1991; SHENG et alii, 1992; LIONG et alii, 1992).

DANDGE et alii (1985) determinaram a solubilidade de diversos compostos orgânicos em dióxido de carbono líquido supercrítico e fluido supercrítico complementando os dados obtidos por FRANCIS (1954). DANDGE et alii (1985) trabalharam com sistemas binários de dióxido de carbono e compostos como hidrocarbonetos, álcoois, fenóis, aldeídos, éteres, ésteres, aminas e nitro-compostos. Baseado nos seus dados e os obtidos por FRANCIS (1954), DANDGE et alii (1985) desenvolveram certas correlações entre estrutura-solubilidade em sistemas de compostos orgânicos-dióxido de carbono comprimido.

Os trabalhos publicados na área de transferência de massa em fluidos supercríticos concentram-se sobre métodos para determinar a difusividade, sendo poucos os trabalhos que tratam sobre os mecanismos de transferência de massa e obtenção de correlações empíricas (ver item 2-8).

Na aplicação de gases comprimidos para a extração de produtos naturais (especiarias, plantas odoríferas e outros) diversos pesquisadores discutem as vantagens de trabalhar com dióxido de carbono no estado líquido, sendo este estado mais seletivo que o estado supercrítico obtendo-se óleos essenciais de melhor qualidade (SCHULTZ & RANDALL, 1970; GRIMMETT, 1981; SIMS, 1982; BROGLE, 1982; VOLLBRECHT, 1982; STEINER, 1982; GARDNER, 1982; HYATT, 1984 e MOYLER, 1985).

Atualmente estuda-se a aplicação do fluido supercrítico em novas áreas como fracionamento de componentes de alimentos (por exemplo ácidos graxos e colesterol) e farmacêuticos (esteróis), cristalização (incluindo rápida expansão da solução supercrítica), cristalização retrógrada, purificação de polímeros, impregnação de polímeros, manipulação da porosidade e morfologia de polímeros, manipulação e controle de reações químicas, extração e oxidação de águas residuárias, extrusão de alimentos, separação e reação em micelas reversas (JOHNSTON, 1989).

Já existem diversas organizações que estão explorando as aplicações da extração com gases comprimidos comercialmente, principalmente

na área de produtos alimentícios . A primeira planta de produção em grande escala usando extração com fluidos supercríticos para sistemas alimentícios foi desenhada para remoção de cafeína de grãos de café verde. Esta planta, que usa dióxido de carbono supercrítico como solvente, está em operação desde 1979 na Alemanha, construída pela Hag AG que foi adquirida pela General Foods Co.. Como alguns exemplos de indústrias já operando com o processo de extração supercrítica temos: SKW Trotsberg, Alemanha (descafeinação de café e chá, extração de lúpulo); Kraft General Foods, EUA (descafeinação de café); Pfizer Inc, EUA (extração de lúpulo); US Hops Extraction Corp (extração de lúpulo); Philip Morris CO, Chister, UA (extração de nicotina); Camilli Albert e Lalone (extração de aroma); Flavex GmbH, Alemanha (extratos de aromas para cosméticos); Marbet GmbH, Alemanha (extração de uma mistura de ácidos graxos de cevada); Clean Harbois Inc, UA (tratamento de água residuária); Kerr McGee Refining Corp (processo ROSE - extração supercrítica de óleo residual); Carton United na Austrália; CAL/Pfizer (extração de cafeína, lúpulo, nicotina, colesterol, bergaptene e outros) e CEA-RP na França (NIKOLOV, 1991; BASTA, 1985; PELLERIN, 1991).

Apesar das grandes vantagens do processo de extração crítica em relação aos tradicionais ainda é pequeno o número de empresas que aplicam comercialmente este método, sendo que muitas das suas aplicações permanecem no projeto. Contudo é grande o interesse por esta tecnologia. De fato, o ritmo da pesquisa mundial tem acelerado muito recentemente, de tal forma que a fabricação e venda de unidades de extração com fluido supercrítico em escala piloto tem tornado-se um grande negócio.

Mesmo com o ritmo rápido das pesquisas investigando o processo de extração supercrítico, problemas substanciais persistem antes dele ser aplicado em grande escala. As principais barreiras são o pouco conhecimento sobre a termodinâmica do sistema supercrítico e a dificuldade da análise dos experimentos com fluido supercrítico proveniente dos complicados gráficos de solubilidade que devem ser feitos para sistemas binário, ternários e até maiores, (BASTA, 1985) e da influência e importância de cada mecanismo de transporte no processo global nas condições de operação.

Pesquisas adicionais são ainda necessárias para estabelecer uma base de dados suficiente para análises mais detalhadas. Apenas após a obtenção de um maior número de dados fundamentais é que os pesquisadores serão capazes de desenvolver técnicas para correlação e predição da

solubilidade de substâncias e coeficientes de transferência de massa que poderão ser usadas com segurança na elaboração de projetos.

Uma vez amplamente conhecido o potencial da extração com fluido supercrítico através de pesquisas básicas e estes forem explorados comercialmente, como consequências teremos sua aplicação em grande escala (RIZVI et alii, 1986a), diminuindo os altos riscos de investimento do processo atual.

2-2- Diagrama de fase e condições críticas para uma substância pura

Uma substância pura pode existir em qualquer fase, sólida, líquida ou gasosa ou numa combinação destas como mostra a FIGURA 2-2-1. Duas fases podem coexistir quando estão num mesmo estado, identificado por pelo menos duas propriedades intensivas iguais. As fases sólidas e líquidas caracterizam-se pela alta densidade quando comparada com as baixas densidades dos gases.

Nas condições normais de pressão e temperatura uma substância pura é normalmente encontrada em uma das três fases, sólida, líquida ou gasosa, mudando de fase apenas se forem alteradas suas condições.

Se um gás, tal como CO_2 , SO_2 , NH_3 por exemplo é comprimido, certas variações distintas no comportamento e nas propriedades físico-químicas destes são observadas abaixo de uma certa temperatura T_c , quando este atinge a linha de vaporização, líquido e vapor saturado passam a coexistir juntos (ver FIGURA 2-2-1) (BOTT, 1982).

A temperaturas acima da T_c não é possível liquefazer o gás não importando quanta pressão é aplicada. A temperatura T_c é denominada a temperatura crítica do gás. A pressão crítica de um gás, P_c , pode ser definida como a pressão requerida para liquefazer o gás na temperatura crítica da substância (BOTT, 1982). Deste modo o ponto crítico representa o limite em que uma substância pura pode apresentar-se no equilíbrio

líquido-vapor. Substâncias acima das condições do ponto crítico existem apenas em uma fase, sendo denominados fluidos supercríticos, como pode ser visto na FIGURA 2-2-1.

A extração que utiliza como solvente um fluido supercrítico é conhecida como extração com fluido supercrítico (EFS). Quando a extração utiliza como solvente um gás comprimido no estado líquido a pressões menores que P_c é conhecida como extração com líquido subcrítico (ELSBC), e a pressões maiores que P_c como extração com líquido supercrítico (ELSC) (GERMER, 1989).

A operação unitária de extração com fluido supercrítico e líquido subcrítico e supercrítico serão denominadas genericamente de extração crítica (KING et alii, 1983), observando que em ambos casos temos as características típicas desta operação: elevadas densidades do solvente e grande influência da pressão e temperatura na densidade do fluido.

As propriedades críticas são uma característica particular de cada substância. A TABELA 2-2-1 fornece as condições críticas de diversos gases e líquidos empregados na extração crítica (RIZVI et alii, 1986).

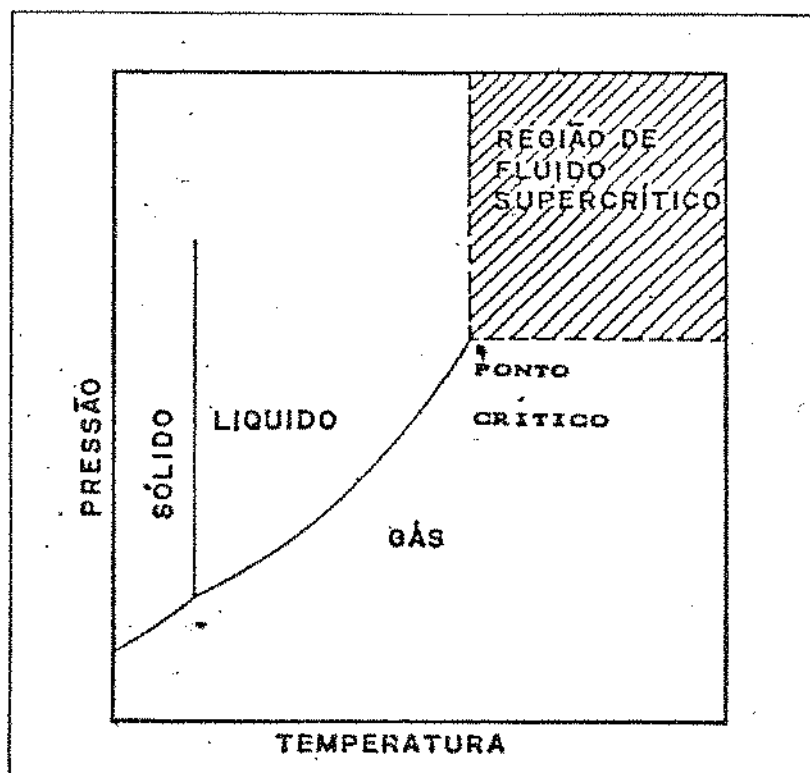


FIGURA 2-2-1: Diagrama de fase pressão versus temperatura de um composto puro; PC = ponto crítico e PT = ponto triplo (BOTT, 1982; GERMER, 1989).

TABELA 2-2-1- Propriedades críticas de vários solventes empregados na extração crítica (McHUGH & KRUKONIS, 1986; RIZVI et alii, 1986b). Obs: Os dados das propriedades das substâncias foram extraídos de REID et alii, 1988.

Substâncias	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (bar)	Volume crítico (cm ³ /mol)
Dióxido de carbono	304,1	73,8	93,9
Dióxido de enxofre	430,8	78,8	122,2
Óxido nitroso	309,6	72,4	97,4
Metano	190,4	46,0	99,2
Etano	305,4	48,8	148,3
Etileno	282,4	50,4	130,4
Propano	369,8	42,5	203,0
Propileno	364,9	46,0	181,0
Acetona	508,1	47,0	209,0
Benzeno	562,2	48,9	259,0
Tolueno	591,8	41,0	316,0
Clorotrifluormetano	302,0	38,7	180,4
Triclorofluormetano	471,2	44,1	247,8
Amônia	405,5	113,5	72,5
Água	647,3	221,2	57,1

2-3- Propriedades físico-químicas dos gases comprimidos

Gases comprimidos têm sido propostos como solvente para diversos processos de extração e purificação. Isso ocorre devido as propriedades físico-químicas destes serem intermediárias entre as dos gases e líquidos (ver TABELA 2-3-1).

Em condições adequada de pressão e temperatura os gases comprimidos tem densidades semelhantes aos líquidos e consequentemente boas propriedades de solubilização, mas em contraste com um solvente líquido, a seletividade destes pode ser variada significativamente pela alteração da pressão ou temperatura. Por outro lado, apresentam baixas viscosidades e altos valores de difusividade, que são propriedades de um gás e produzem um grande poder de penetração na matriz sólida. Estas propriedades são responsáveis pelas altas taxas de transferência de massa observadas quando gases comprimidos são usados como solvente.

Uma das características importantes da extração com gases comprimidos é a habilidade destes em dissolver compostos orgânicos de baixa volatilidade, mas para isso ocorrer é necessário que o solvente comprimido tenha uma alta densidade. Outra característica é o fato que pequenas alterações na pressão, ou temperatura provocam grandes alterações na densidade da substância. Sendo assim não é toda a região supercrítica e líquida subcrítica e supercrítica que interessa no processo de extração crítica. Na FIGURA 2-3-1 esta hachuriado com traços verticais a região do fluido supercrítico e horizontais a região líquida subcrítica e supercrítica de interesse para a extração crítica (KING et alii, 1983).

Como mostra o diagrama de fase (FIGURA 2-3-2) não existe transição entre a fase supercrítica e a fase líquida ou entre a fase supercrítica e a fase gasosa, pois não existem linhas de transição de fase como a linha de vaporização ou liquefação. Isto significa que nenhuma propriedade física da fase se altera bruscamente quando se move do estado supercrítico para o estado líquido ou gasoso. Deste modo regras que valem para o estado supercrítico normalmente são válidas também para líquidos e gases próximos ao ponto crítico.

2-3-1- densidade

A densidade é um parâmetro importante para compreender o poder de solvatação de uma substância nas diversas fases de um solvente.

Ao adicionar a densidade no diagrama de fase PT, como mostra a FIGURA 2-3-2 na qual se utiliza o dióxido de carbono para exemplificar, podemos facilmente visualizar as características da densidade e a influência da pressão e temperatura nesta (BOTT, 1982). As linhas de densidade obtidas são retilíneas e ao passar do estado líquido para o supercrítico ou do estado supercrítico para o gasoso não houve uma interrupção desta, mostrando que ocorre uma continuidade da densidade nestas mudanças de estado. Por outro lado ao passar do estado gasoso para o líquido, observamos a descontinuidade da curva de densidade, mostrando a variação brusca da densidade nesta mudança de fase. Observa-se que ao aumentar a pressão, mantendo a temperatura constante, a densidade eleva-se, porém diminui ao aumentar a temperatura isobaricamente.

Na região próxima ao ponto crítico a influência da temperatura na densidade é maior, fato comprovado pela maior proximidade e inclinação das linhas de densidade constante. Conclui-se assim que a densidade é mais sensível a temperaturas próximas ao ponto crítico do que a elevadas pressões, e assim quando o solvente está nesta região, o seu poder de solvatação pode ser descrito através do comportamento da densidade. Esta influência pode ser vista também pelo diagrama pressão reduzida versus densidade reduzida da FIGURA 2-3-1. Na região supercrítica, logo acima do ponto crítico ($1,0 < T_r < 1,6$), pequenas variações de pressão ou temperatura causam grandes mudanças na densidade. Observamos que na região supercrítica a elevadas temperaturas reduzidas ($T_r > 1,6$) a influência da temperatura sobre a densidade é menor, e para obtermos elevadas densidades é necessário altíssimas pressões. Para o fluido a pressão reduzida menor que 1 os valores de densidade assemelham-se ao do gás. A região da fase líquida logo abaixo do ponto crítico ($0,95 < T_r < 1$), conhecida como região de líquido próximo do ponto crítico caracteriza-se também pela sensibilidade da densidade a variação da pressão e temperatura. Estas duas regiões que encontram-se hachuradas na FIGURA 2-3-1 são as de maior interesse na extração com gases comprimidos (KING et alii, 1983).

Como mostra a TABELA 2-3-1 as densidades do fluido supercrítico

tem valores próximos às do estado líquido, chegando a ser 100 vezes maior que as densidades características dos gases.

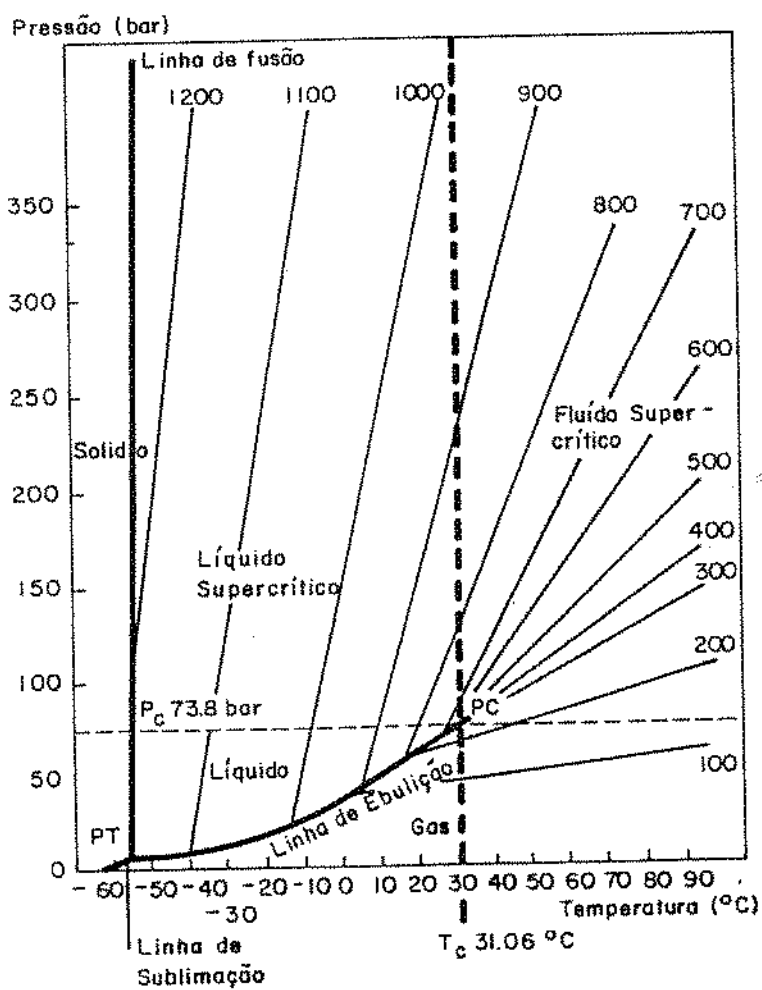


FIGURA 2-3-2: Diagrama de fases pressão versus temperatura do dióxido de carbono com a densidade como parâmetro (BOTT, 1982).

2-3-2- solubilidade

Para descrever o efeito da pressão e temperatura na solubilidade de um fluido será usado como exemplo a solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono.

A FIGURA 2-3-3 mostra a solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono como uma função da pressão em duas temperaturas diferentes, ambas acima da temperatura crítica do dióxido de carbono. A baixas pressões a solubilidade é determinada pela pressão de vapor do naftaleno, como era esperado, pois a estas condições o dióxido de carbono comporta-se aproximadamente como um gás ideal sem qualquer propriedade de solvatação. Assim, quando a pressão total aumenta, inicialmente, a fração molar do naftaleno diminui. Conforme a pressão é elevada a densidade do dióxido de carbono aumenta até que alcança um ponto onde a solubilidade do naftaleno começa a aumentar. Como a densidade do dióxido de carbono aumenta, a distância média intermolecular diminui e as interações específicas entre solvente e soluto aumentam. Próximo a pressão crítica do dióxido de carbono, 73,8 bar, a solubilidade aumenta drasticamente devido ao rápido aumento da densidade com o aumento da pressão. Aumentos adicionais na pressão resultam em modestos aumentos na solubilidade pois a densidade do dióxido de carbono é aumentada a taxas moderadas. Se a pressão fosse elevada a valores extremamente altos a solubilidade atingiria um máximo. Para ambas temperaturas, aumentando-se a pressão, próximo ao ponto crítico, aumenta-se a solubilidade do naftaleno.

O efeito da temperatura na solubilidade é mais complexo devido a influência desta em dois fatores: densidade do solvente e pressão de vapor do soluto que possuem efeitos antagônicos sobre a solubilidade do soluto no solvente. Com o aumento da temperatura ocorre uma elevação na pressão de vapor do soluto, aumentando sua solubilidade no solvente, mas por outro lado a densidade do solvente diminui, resultando na diminuição da solubilidade. O efeito dominante dependerá da predominância de um efeito sobre o outro. No caso do naftaleno em dióxido de carbono, conforme mostra a FIGURA 2-3-3, para pressões abaixo de 60 bar e acima de 120 bar a densidade é menos sensível a variações de temperatura e o efeito da pressão de vapor do naftaleno predomina, sendo assim ao aumentar a temperatura, nesta faixa, a solubilidade aumenta. Nas pressões intermediárias entre 60 e

120 bar, a densidade do dióxido de carbono é muito sensível a temperatura; com isso ao elevar-se a temperatura o efeito da diminuição da densidade predomina e a solubilidade diminui. A 60 e 120 bar os dois efeitos anulam-se e a solubilidade permanece relativamente constante com o aumento da temperatura (GARDNER, 1982). A região onde a solubilidade diminui com o aumento da temperatura é denominada região de retrogradação.

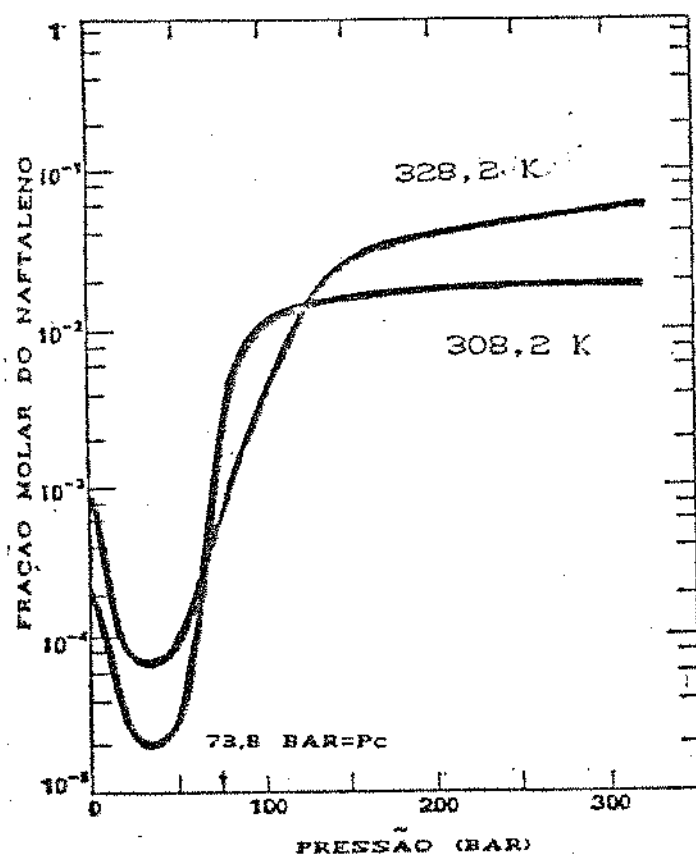


FIGURA 2-3-3: Solubilidade do naftaleno no dióxido de carbono (HOYLER, 1985; FERREIRA, 1991).

Na fase condensada, ao mover-se através da linha de ebulição, o poder de solvatação deveria aumentar com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo, a densidade diminuirá o que significará diminuição do poder de solvatação. Não existe um modo de prever seguramente que influência irá dominar, contudo podemos prever que no final da linha de ebulição a influência da densidade irá aumentar, pois seu gradiente aumenta drasticamente. Para o final da linha de ebulição podemos portanto esperar uma diminuição do poder de solvatação. Deste modo temos um pico na solubilidade (solubilidade máxima) na região líquida subcrítica, que deve ser determinada experimentalmente para o soluto de interesse (BOTT, 1982).

Quando se emprega o dióxido de carbono líquido, a solubilidade dos componentes geralmente são aumentadas com a elevação da temperatura quando na faixa de 253 K à 293 K. Porém quando o dióxido de carbono líquido é empregado em temperaturas superiores (298 K à 304 K), a taxa de extração diminui quando a temperatura crítica é aproximada (GARDNER, 1982). GERMER (1989), por exemplo, pesquisando o comportamento da solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia em dióxido de carbono líquido, determinou que a solubilidade passa por um máximo entre 289 K à 290 K.

2-3-3- seletividade

Qualquer aumento no poder de solvatação aumenta não apenas a solubilidade de um dado soluto, mas também o número de compostos solúveis a uma quantidade mensurável. Em outras palavras, um solvente irá dissolver mais compostos de uma dada mistura quando usado com elevado poder de solvatação do que no caso de seu uso com baixo poder. Portanto baixo poder de solvatação significa alta seletividade e alto poder significa baixa seletividade (BOTT, 1982).

O poder de solvatação dos fluidos supercríticos pode ser controlado pela manipulação da pressão ou temperatura, como visto e com isso o solvente pode tornar-se mais seletivo ou não para a extração de certos componentes.

O fluido no estado supercrítico geralmente possui um poder de solvatação maior que seu estado líquido correspondente, deste modo o estado

líquido tende a ser mais seletivo. Assim o solvente líquido pode ser usado com vantagens no processo de extração de óleos essenciais onde é importante a seletividade e além disso envolve temperaturas de processos mais amenas (GRIMMETT, 1981).

Fluidos supercríticos podem dissolver seletivamente certos compostos de misturas onde componentes tem volatilidades similares mas estruturas químicas diferentes (BRUNNER, 1982b). Substâncias quimicamente similares dissolvem-se em fluidos supercríticos de acordo com sua volatilidade (pressão de vapor). Substâncias mais voláteis dissolvem-se numa maior extensão. O mesmo aplica-se a substâncias quimicamente diferentes, com grandes diferenças na volatilidade, como por exemplo cafeína e a celulose da estrutura de grãos de café.

A adição de pequenas quantidades de um co-solvente, composto de volatilidade intermediária entre a do solvente e soluto, pode afetar drasticamente a solubilidade e seletividade.

2-3-4- outras propriedades

Como pode ser visto na TABELA 2-3-2 a difusividade do fluido supercrítico está entre os valores dos estados gasoso e líquido, enquanto que a viscosidade é mais próxima dos valores dos gases (GARDNER, 1982).

A difusividade dos fluidos à elevadas pressões vem sendo estudada por diversos pesquisadores, sendo que estes concentram seus estudos principalmente na determinação do coeficiente de autodifusividade, coeficiente de difusão de traços e mais recentemente do coeficiente de difusão binário.

Alguns pesquisadores analisaram a validade da teoria hidrodinâmica (teoria de Stokes-Einstein).

FEIST et alii (1982) mediram o coeficiente de difusão do benzeno, fenol, naftaleno e cafeína em dióxido de carbono à 313 K e pressões na faixa de 80 à 160 bar ($0,64 < p_r < 1,7$). Ao construir gráficos de D_{AB} versus μ do dióxido de carbono concluíram que a equação de Stokes-Einstein não pode ser aplicada nestes casos. Se utilizada a equação de Stokes-Einstein

obtem-se valores superestimados do coeficiente de difusividade. Ao correlacionar seus dados através de gráficos de $\log(D_{AB})$ versus $\log(\mu_B)$ obtiveram uma linha reta, sendo possível correlacionar seus dados com a lei da potência $D_{AB} \propto \mu_A^{-q}$, onde $q = 0,66$.

DEBENEDETTI & REID (1986) trabalhando com difusividade de ácido benzóico e naftaleno em SF_6 e ácido benzóico em 2-naftol investigaram a validade do comportamento hidrodinâmico. Segundo seus resultados experimentais o comportamento hidrodinâmico é aproximado a viscosidades suficientemente altas (superiores as utilizadas na extração supercrítica) e a relação $\mu_B D_{AB} T^{-1}$ aproxima-se de um valor constante. Desvios deste comportamento (viscosidades menores) podem ser correlacionados por meio de uma relação empírica da lei da potência do tipo $D_{AB} \propto \mu_B^{-q}$. Deste modo para a faixa de viscosidades típicas dos fluidos utilizados nas extrações supercríticas ($4 \times 10^{-5} < \mu \text{ (Ns/m}^2\text{)} < 1,0 \times 10^{-4}$ para $1 < T_r < 1,06$) a lei da potência é válida.

DEBENEDETTI & REID (1986) testaram diversas correlações para o cálculo da difusividade baseadas na equação de Stokes-Einstein utilizando dados experimentais de difusividade da literatura. De acordo com seus resultados todas correlações superestimam os valores dos coeficientes de difusividades, exceto a equação de Wilke-Chang para o sistema naftaleno-etileno. Para difusão em dióxido de carbono, segundo DEBENEDETTI & REID (1986), das correlações testadas a equação de Wilke-Chang é a que prediz o coeficiente de difusividade com menores erros.

Um método muito utilizado para predição de dados de difusividade em elevadas pressões é baseado no princípio dos estados correspondentes. Takahashi desenvolveu um método simples dos estados correspondentes que é satisfatório com base nos dados disponíveis. A baixas e moderadas pressões o coeficiente de difusão varia inversamente com a pressão ou a densidade, como prediz a teoria hidrodinâmica, mas a altas pressões, o produto DP ou $D\rho$ não é uma constante, mas ele diminui com o aumento em P ou ρ . Takahashi propôs então a seguinte correlação (REID et alii, 1988):

$$\frac{D_{AB} P}{(D_{AB} P)^+} = f(T_r, P_r)$$

Onde $(D_{AB} P)^+$ indica que devem ser utilizadas propriedades á baixas

pressões

A função $f(T_r, P_r)$ é mostrada na FIGURA 2-3-4, e para obter as propriedades pseudocríticas de misturas são utilizadas as relações:

$$T_r = T/T_c$$

$$T_c = y_A T_{cA} + y_B T_{cB}$$

$$P_r = P/P_c$$

$$P_c = y_A P_{cA} + y_B P_{cB}$$

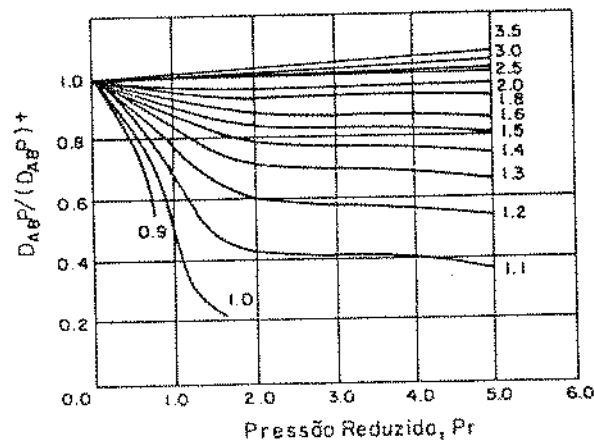


FIGURA 2-3-4: Correlação de Takahashi para o efeito da pressão e temperatura no coeficiente de difusão binário (REID et alii, 1988).

A viscosidade dos fluidos à elevadas pressões são fortemente dependentes da pressão e temperatura nas proximidades do ponto crítico.

As regiões de interesse para a extração líquida normal e para as operações com solventes supercríticos e líquidos próximos ao ponto crítico são mostrados na FIGURA 2-3-5 que é para solventes puros. μ/μ_c varia de 1 a 3 no último caso e acima de 12 para o primeiro, sugerindo que a viscosidade de um dado solvente é pelo menos quatro vezes maior na faixa de líquido

normal do que na região próxima ao ponto crítico, embora podendo alcançar até 20 vezes ou mais sobre algumas condições de operação (KING et alii, 1983).

Podemos observar por esta FIGURA que na prática a faixa de viscosidade do solvente puro no estado de fluido supercrítico e líquido supercrítico e subcrítico não variam muito.

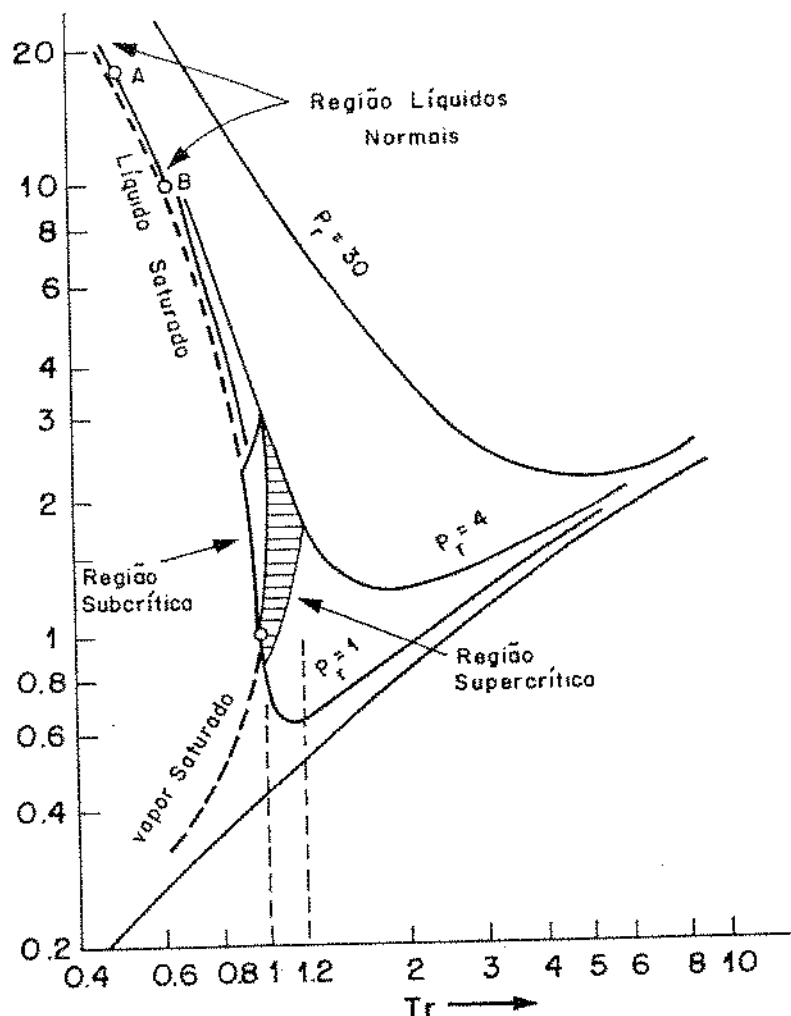


FIGURA 2-3-5: Viscosidade reduzida como uma função da temperatura reduzida com a pressão como parâmetro. B corresponde aproximadamente ao ponto de ebulição normal e a região BA a faixa de líquido normal. Faixas típicas para extrações supercríticas (como na FIGURA 2-3-1) são mostradas por hachurados transversais. Faixa de líquido supercrítico e subcrítico ($1,0 > T_r > 0,95$) está marcada em negrito. C é o ponto crítico (KING et alii, 1983).

2-4- Escolha do solvente

A complexidade química das substâncias presentes em diversos produtos, especialmente em alimentos, e sua vulnerabilidade para reagir e degradar a temperaturas elevadas, enfatiza a importância das considerações que deve ser feitas na seleção dos solventes gasosos utilizados para a extração crítica. O primeiro fator na escolha do solvente é sua habilidade para solubilizar os produtos desejados do material inicial. Infelizmente, a literatura científica é deficiente em tais informações.

Para se ter uma verdadeira vantagem sobre processos de separação convencionais onde solventes orgânicos são usados, um solvente gasoso deve possuir preferencialmente as seguintes características (KING et alii, 1983):

- ser completamente inerte em relação ao material inicial nas condições de operação;
- pressão crítica moderada, para minimizar os custos de compressão;
- baixo ponto de ebulição para facilitar, após a extração, a separação do solvente tanto do extrato como do refinado;
- possuir um baixo calor de vaporização;
- ser barato, atóxico, não inflamável, fácil de obtenção e ser disponível em alta pureza;
- possuir uma temperatura crítica baixa para a extração de substâncias termoláveis.

Vários gases tem boas propriedades de solvatação no estado líquido ou supercrítico. Entre estes incluem-se o dióxido de enxofre e amônia os quais não são quimicamente inertes e portanto inadequados para muitas aplicações. Vários freons são adequados para a extração de produtos naturais mas seus elevados custos limitam sua utilização em larga escala. Etileno, óxido nitroso e etano apresentam possibilidades como solventes em escala comercial. Excetuando o nitrogênio, que tem pobres propriedades de solvatação, o dióxido de carbono é o mais barato e facilmente disponível dos gases (GRIMMETT, 1981).

Outras substâncias tem sido propostas como solventes supercríticos além dos gases citados anteriormente que são: propano e os alcanos

superiores ao hexano, metano, acetona, tolueno, piridina e água (BRIGNOLE, 1986).

Substâncias com temperaturas críticas maiores do que o dióxido de carbono tais como tolueno, piridina ou água são aplicadas no processamento industrial de carvão e óleo.

2-4-1- dióxido de carbono como solvente

O dióxido de carbono tem certas características as quais o tornam apropriado para o uso como solvente. É completamente miscível com hidrocarbonetos e compostos orgânicos oxigenados com baixo peso molecular, sendo portanto um bom solvente para muitos compostos orgânicos. Sua solubilidade mútua com a água é pequena, o que permite que seja usado como solvente para extração de compostos orgânicos de soluções aquosas. Possui uma alta volatilidade comparado com qualquer composto orgânico extraído, facilitando assim sua separação da solução extrato para recuperação do produto e reciclagem do dióxido de carbono.

Além disso o dióxido de carbono tem propriedades favoráveis de transporte, baixa viscosidade e elevados coeficientes de difusão. Sua temperatura e pressão crítica (304,1 K e 73,8 bar) são facilmente acessíveis. Seu calor de vaporização é baixo especialmente próximo ao ponto crítico, propiciando um baixo requerimento de energia nos processos, além de ser atóxico, não inflamável, facilmente obtido e possuir um baixo custo (FILIPPI, 1982).

Por todos esses motivos e principalmente por não contaminar os produtos obtidos com resíduos de solvente; permitir o uso de temperaturas baixas, não danificando os componentes sensíveis à temperaturas elevadas, o dióxido de carbono é um solvente particularmente atrativo para o uso na indústria de alimentos.

O dióxido de carbono encontra-se no estado líquido subcrítico desde 216,6 K à 304,1 K e de 5 bar à 73,8 bar comportando-se como qualquer outro líquido. Dióxido de carbono é um solvente apolar classificando-se sua polaridade próxima a do hexano e pentano. Acima do ponto crítico, o dióxido de carbono então na fase supercrítica pode agir como um solvente, apresentando valores maiores de difusividade e menores de viscosidade e

tensões superficiais do que sua respectiva fase líquida (BOTT, 1982; HYATT, 1984).

Pesquisas correntes concentram-se sobre o uso de dióxido de carbono na fase supercrítica devido a, em geral, possuir melhores propriedades de solvatação do que o dióxido de carbono na fase líquida subcrítica. Contudo, apesar do dióxido de carbono no estado supercrítico oferecer vantagens sobre o estado líquido (altas solubilidades, com o aumento da pressão, grandes faixas de temperaturas e pressões disponíveis para operação, e densidade variável para esta faixa) o seu comportamento não é diferente deste (FRANCIS, 1955).

Devido às suas condições mais amenas de operação e sua maior seletividade, o uso do dióxido de carbono líquido é mais interessante como solvente de produtos naturais, especialmente óleos essenciais.

2-4-2- solubilidade de compostos orgânicos em dióxido de carbono líquido

Dióxido de carbono não é um solvente universal, mas é altamente seletivo. Esta seletividade pode ser usada efetivamente para controlar a extração de diversos produtos (SIMS, 1982).

Existem dados muito limitados na literatura sobre a solubilidade de compostos orgânicos em dióxido de carbono supercrítico, e quando se trata de componentes de alimentos as informações são ainda mais escassas. Alguns dados de solubilidade na região subcrítica são mostrados na TABELA 2-4-1 (RIZVI et alii, 1986b).

A partir destes dados pode se chegar a algumas conclusões sobre a solubilidade de vários compostos orgânicos em dióxido de carbono líquido, como (RIZVI et alii, 1986b, SIMS, 1982):

- substâncias com peso molecular acima de 500 daltons possuem solubilidade limitada;
- compostos orgânicos oxigenados, tais como ésteres, cetonas, álcoois, éteres e aldeídos de baixo peso molecular, compostos tipicamente encontrados em essências de frutas, são muito solúveis;
- a maioria dos compostos orgânicos apolares de baixo peso molecular

- incluindo alcanos, alcenos, terpenos e outros hidrocarbonetos são solúveis;
- compostos orgânicos polares tais como ácido carboxílico são solúveis apenas se o peso molecular for muito baixo. Amidas, uréias, uretanas e azocorantes têm pobre solubilidade;
 - ácidos graxos e seus triglicerídeos apresentam baixa solubilidade, contudo mono-esterificações aumentam consideravelmente a solubilidade dos ácidos graxos;
 - a presença de grupos polares tais como grupos carboxila, hidroxila ou nitrogênio geralmente diminui a solubilidade de um composto;
 - a solubilidade dentro de uma série homóloga diminui com o aumento do peso molecular;
 - alcalóides, fenóis e anilinas também apresentam baixa solubilidade;
 - clorofila, carotenóides, aminoácidos, ácidos de frutas e a maioria de sais inorgânicos são insolúveis;
 - solubilidade da água a 20°C é 0.1%.

TABELA 2-4-1: Solubilidade em dióxido de carbono líquido (SCHULTZ & RANDALL, 1970).

COMPLETAMENTE MISCÍVEL	PARCIALMENTE MISCÍVEL (% POR PESO)	INSOLÚVEL
H ₂ S, CS ₂ , CCL ₄ , SO ₂	Água 0,1	Maioria dos Sais
Gasolina	Iodo 0,2	Inorgânicos
Limoneno	Óleo Lubrificante 0,7	β-Caroteno
Benzeno	Cera Parafina 1,0	Uréia
Acetonitrila	Naftaleno 2,0	Ácido Oxálico
Piridina	Ácido Oleico 2,0	Ácido Málico
Ácido Acético	Ácido Láctico 0,5	Ácido Tartárico
Ácido Caprílico	Monoacetato Glicerol 1,0	Ácido Cítrico
Triacetato Glicerol	Glicerol 0,05	Ácido Ascórbico
Alcool Etilico		Dextrose
Benzaldeído		Sacarose
Cânfora		

2-5- Vantagens e desvantagens do emprego de extração com gases comprimidos em relação aos processos de extração convencionais

A extração com gases comprimidos é considerada análoga a extração líquida e a destilação porque é uma combinação da aplicação dos efeitos de solvatação (interações químicas) e diferenças na volatilidade (HOYLER, 1985).

As vantagens da extração com gases comprimidos comparado com a destilação e extração líquida são (SCHULTZ & RANDALL, 1970):

- A extração com gases comprimidos é mais vantajosa que a destilação para a extração de componentes termolábeis uma vez que esta pode ser realizada a baixas temperaturas.
- Na extração com gases comprimidos, existem muitas opções para alcançar e controlar a seletividade desejada através da manipulação da pressão, temperatura, e escolha do solvente e uso de cosolvente.
- Separações podem ser realizadas onde não são possíveis outras técnicas tais como a destilação ou extração líquida. Como exemplo pode ser citado a possibilidade do uso de temperaturas moderadas para a recuperação de substâncias de baixa volatilidade e sensíveis à temperatura. Nestas condições a seletividade pode ser muito baixa para a extração líquida.
- A habilidade dos gases comprimidos em vaporizarem compostos não voláteis a temperaturas moderadas reduz o requerimento de energia comparado à destilação. Isto é particularmente evidente para extração com temperatura controlada, onde o trabalho de recompressão é mínimo.
- O solvente residual no extrato é facilmente separado sem a necessidade do uso de destilação, pois estes são gases à temperatura ambiente.
- Devido a suas propriedades de transporte de massa favoráveis, os gases comprimidos permitem uma aproximação mais rápida do equilíbrio e penetram no substrato mais facilmente e intensamente do que solventes líquidos.
- Pela redução gradativa da densidade do solvente durante a separação, o extrato pode ser fracionado em numerosos componentes, mesmo se eles possuem volatilidades similares, removendo os componentes de acordo com sua solubilidade, começando com os menos solúveis e prosseguindo através dos

outros componentes.

- O solvente pode ser recuperado com mínimas perdas pelo aquecimento isobárico ou pela descompressão isotérmica para o estado gasoso.
- O dióxido de carbono pode ser usado em indústrias de alimentos e farmacêuticas sem contaminar o produto. Extração líquida deixa resíduos de solventes orgânicos geralmente tóxicos no produto mesmo após intensivas destilações ou estágios de processamento à vácuo.
- Componentes adicionais (co-solventes) podem ser usados para manipular o equilíbrio de fases, por exemplo, aumentar a volatilidade de um soluto.
- Para extração e concentração de constituintes do aroma existem solventes orgânicos bons, mas estes são líquidos a temperatura ambiente tendo pontos de ebulição próximos aos dos constituintes do aroma. Isto torna impraticável a eliminação de todo solvente do extrato sem alterações substanciais ou perda do extrato.
- Para recuperação de produtos de soluções diluídas onde os métodos convencionais são muito caros uma vez que estes produtos estão presentes em baixas concentrações.
- Geralmente estão envolvidos menores custos de energia.

Algumas desvantagens e dificuldades são:

- Dificuldade de aceitação de processos envolvendo altas pressões em indústrias não acostumadas a operações com elevadas pressões.
- Insuficiência de dados de projeto, que é um sério problema envolvendo dois aspectos: o projeto do processo e a segurança do equipamento.
- Até que modelos adequados da predição do comportamento crítico sejam desenvolvidos, o conhecimento limitado do processo irá impedir a avaliação precisa e otimização das potenciais aplicações comerciais.
- Elevados custos da planta, envolvendo no presente alto capital de risco.

2-6- Aplicações

Nos últimos anos, a utilização do processo de extração crítica tornou-se muito interessante como um processo alternativo a destilação e extração líquida nas indústrias de alimentos, petróleo, metalúrgicas, óleos sintéticos, além de processos de tratamento de resíduos e em cromatografia.

HOYLER (1985) e WILLIAMS (1981) revisam possíveis aplicações do processo de extração crítica. GERMER (1989), FERREIRA (1991) e HIERRO & SANTA-MARIA (1992) revisam os trabalhos realizados com gases comprimidos na área de alimentos.

Algumas aplicações importantes são: extração de óleos vegetais de alimentos, extração de óleos essenciais de plantas odoríferas, extração de colesterol da gema de ovo e manteiga, extração de lípidos dos músculos de peixes, extração de constituintes orgânicos de soluções aquosas, separações de frações de petróleo, extração de ozoceritas de minérios, extração de óleos líquidos do carvão, reações, cristalizações, etc.

2-6-1- óleos essenciais

2-6-1-1- definição

Os óleos essenciais são os compostos aromáticos (predominantemente voláteis) isolados por algum processo físico de uma espécie botânica odorífera (ROGERS, 1981), e geralmente carregam o aroma e sabor desta (PINTAURO, 1971).

Os óleos essenciais são compostos por uma grande variedade de compostos orgânicos naturais e quimicamente de muitos grupos funcionais e estruturas moleculares. A faixa de peso molecular destes componentes é um pouco limitada porque eles na maior parte são voláteis (ROGERS, 1981). O termo óleo em seu nome não se refere a qualquer característica de sua estrutura química, mas sim implica que estas substâncias são insolúveis em água, mas solúvel em solventes apolares (BRAVERMAN, 1986).

Os óleos são isolados de várias partes da planta, tais como folha,

fruto, casca, raiz e caule. Os óleos essenciais obtidos de diferentes partes de uma mesma planta diferem em suas constituições (BRAVERMAN, 1986).

Os métodos de separação dos óleos essenciais utilizados comercialmente são: destilação à vapor, extração com solvente orgânico, "enfleurage", compressão, adsorção e extração com dióxido de carbono líquido.

Os óleos essenciais são geralmente líquidos à temperatura ambiente, contudo alguns são semi-sólidos e outros sólidos.

Os óleos essenciais são usados em muitas indústrias para conferir aromas e odores especiais em inúmeros produtos tais como perfumes, cosméticos, sabonetes, desodorantes, condimentos, doces, etc. Muitos fornecem compostos de partida para síntese de outras substâncias úteis nas indústrias química e farmacêutica. Outros componentes têm propriedades farmacológicas e são usados como antibacterianos, estimulantes, analgésicos, sedativos, expectorantes e estomáquicos na composição de diversos medicamentos.

Embora os óleos essenciais ocorram em muitas plantas distribuídas em 60 famílias, apenas cerca de 150 espécies são exploradas comercialmente para a produção de óleo (DiSTASI et alii, 1989).

2-6-1-2- composição

A investigação da composição química dos óleos essenciais foi iniciada no século XIX e levou a descoberta de alguns hidrocarbonetos isoméricos de fórmula $C_{10}H_{16}$ a que se chamou terpenos. Descobriu-se, ainda alguns terpenos oxigenados, geralmente álcoois ou cetonas, assim como outros constituintes menos voláteis com cadeias de 15, 20 ou 30 átomos de carbono. Considerando a unidade terpênica como sendo de dez átomos de carbono, tem-se a nomenclatura: monoterpenos, 10 carbonos; sesquiterpenos, 15 carbonos; diterpenos, 20 carbonos; triterpenos, 30 carbonos (NOLLER, 1968).

Os óleos essenciais são constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio e ocasionalmente nitrogênio e enxofre, sendo os terpenos a maior classe de compostos dos óleos essenciais. Os terpenos podem ser alifáticos,

alíciclicos, ou bi e tricíclico de variados graus de insaturação até três duplas ligações (ROGERS, 1981). Diterpenos e unidades maiores raramente são encontradas em óleos voláteis extraído por destilação à vapor, mas podem ser extraídos das plantas.

2-6-1-3- emprego do dióxido de carbono líquido para extração de óleos essenciais

A temperaturas baixas e pressões subcríticas, o dióxido de carbono líquido pode ser usado para extrair óleos essenciais de fina qualidade. Não apenas obtém-se um extrato superior ao produzido pela destilação a vapor e extração por solvente (GERMER, 1989), mas também mais econômico (MOYLER, 1970). Nestas condições o dióxido de carbono torna-se um solvente seletivo apolar.

A extração com dióxido de carbono líquido é uma técnica variável, sendo que as condições ótimas para cada produto natural são determinadas experimentalmente.

O dióxido de carbono extrai seletivamente óleos essenciais juntos com frações de resina. O solvente rejeita proteínas, ceras, açúcares, clorofila, pigmentos e a maioria dos compostos com peso molecular acima de 400 (MOYLER, 1970).

Uma vantagem do seu uso é que as substâncias do aroma são isoladas substancialmente na forma pura. Em particular, os produtos são essencialmente livres de água e contém na maioria, quantidades desprezíveis de álcool. Em contraste, as essências convencionais são principalmente água e álcool e contém traços dos componentes do aroma (ROGERS, 1981).

Outra vantagem é que o produto tem o mesmo aroma que o material biológico inicial, não exibindo nenhum dos "off odors", algumas vezes encontrados em óleos essenciais destilados recentemente, que geralmente são produtos de degradação do óleo ou do material inicial. Estes produtos tendem a evaporar ou modificar se o óleo for envelhecido, mas este envelhecimento é inconveniente pois aumenta os custos de armazenamento (MOYLER, 1970).

O dióxido de carbono pode ser usado na sua fase supercrítica não

seletiva. A temperaturas entre 313 e 353 K, e a pressões muito altas entre 300 e 1200 bar, o dióxido de carbono é um solvente total e produz oleoresinas livres de solventes (McHUGH & KRUKONIS, 1986).

A utilização de dióxido de carbono como solvente permite a extração fracionada do material em dois ou mais estágios. O primeiro estágio de extração é realizado em condições de líquido, nas quais o dióxido de carbono é mais seletivo, sendo extraído apenas a fração do óleo essencial. Nos estágios posteriores as condições de operação são elevadas extraíndo-se os componentes do aroma e a oleoresina. Por exemplo, na extração do óleo de pimenta-do-reino, num primeiro estágio de extração, a 300 bar e 303 K, obtém-se um rendimento de óleo essencial de 2,1 % e 0,6 % de piperina. No segundo estágio de extração, a 312 bar e 358 K, obtém-se um baixo rendimento de óleo essencial (0,7 %) mas um alto rendimento de piperina (5,2 %) (NOVAK & ROBEY, 1989).

2-6-1-4- óleo essencial de capim-limão

O óleo essencial do capim-limão, conhecido internacionalmente como óleo essencial de "lemongrass", é um dos mais importantes óleos essenciais. O nome de capim-limão lhe foi dado devido à semelhança com o odor do limão que é devido a seu elevado teor de citral (ROGERS, 1981).

O nome científico do capim-limão é *Cymbopogon citratus*, e possui diferentes sinônimos no Brasil de acordo com a região, como: capim-de-cheiro, capim-santo, capim-cidreira, vervena, erva-cidreira, patchuli-falso, capim-cidrão, sidró, capim-sidró, capim-marinho (DiSTASI et alii, 1989).

O capim-limão pertence à família das gramíneas, é uma erva perene, acaule, cespitosa, de longas folhas aromáticas, estreitas agudas e ásperas, com nervura central grossa e acanalada. A planta cultivada no Brasil não flora. É originária da Ásia e subespontânea nos países tropicais, sendo muito cultivada para produção de óleo essencial.

O chá preparado com as folhas do capim-limão têm diversos usos populares como: para qualquer tipo de dor, problemas estomacais, febre, calmante, antiespasmódico, contra pressão alta, esterilidade, diurético, carminativo, dores de cabeça, disenterias (DiSTASI et alii, 1989).

O óleo essencial de capim-limão possui uma grande quantidade de citral, seu principal constituinte; vários aldeídos como citronelal, isovaleraldeído e decilaldeído; cetonas; alcoóis como o geraniol, nerol, metil-heptenol, farnesol; terpenos como o dipenteno e mirceno.

O citral é um aldeído monoterpênico e se refere a uma mistura que contém dois isômeros geométricos, o geranial (trans-citral ou citral a) e o neral (cis-citral ou citral b), ambos de composição $C_{10}H_{16}O$ com duas duplas ligações e um grupo carbonila.

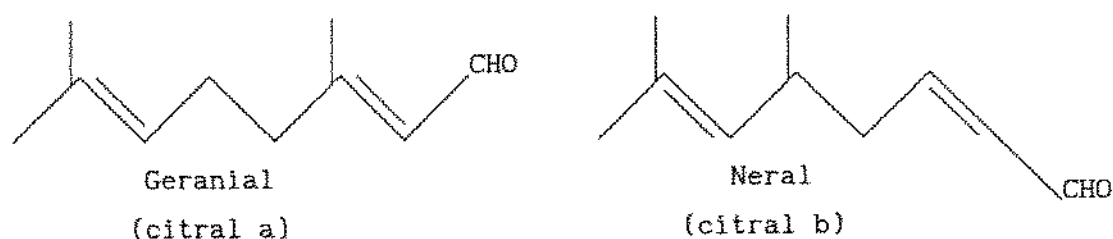


FIGURA 2-6-1: Estrutura química do neral e geranial.

O óleo essencial de capim-limão é quase que exclusivamente utilizado para a obtenção de citral, o qual pode ser isolado do óleo obtido por destilação como um produto 98% puro e usado em sabores sintéticos de limão, mas o maior emprego do óleo é na produção de ionone, metil-ionone e vitamina A.

O citral é importante como matéria-prima para a síntese de vitamina A e do β -caroteno. A reação do citral com acetona produz pseudoionone, o mais importante precursor da vitamina A. Quando o pseudoionone formado é aquecido com ácido sulfúrico diluído obtém-se uma mistura de α e β ionone, um perfume sintético com odor de violeta (ROGERS, 1981).

Distinguem-se dois tipos comerciais do óleo essencial de capim-limão, o East Indian e West Indian de acordo com as diferenças de solubilidade em álcool a 70% (TABELA 2-7-1), motivados pela menor ou maior concentração de mirceno, um dos constituintes químicos secundários.

Tem sido investigada a ação farmacológica do óleo de capim-limão havendo indicação de que possui atividade bacteriana (ONAWAUNMI et alii.

1984; ONAWAUNMI & OGUNLANA, 1986; ONAWAUNMI, 1987). Foram determinadas diminuição da atividade motora (FERREIRA & RAULINO, 1988), aumento do tempo de sono (FERREIRA & FONTELES, 1985) e anticonvulsivante (FERREIRA & RAULINO, 1986; 1987). CARLINI et alii (1985) realizaram um amplo estudo farmacológico, toxicológico e clínico com esta espécie, não observando propriedades de interesse terapêutico. Atividade anti-espasmódica (FERREIRA et alii, 1983) e analgésica pelos métodos de contrações abdominais e imersão da cauda (DiSTASI et alii, 1985; DiSTASI, 1987) foram determinadas. O efeito analgésico foi confirmado por LORENZETTI et alii (1988) e atribuído à presença do mirceno nesta espécie (SARTI et alii, 1988) (citado por DiSTASI et alii, 1989).

TABELA 2-6-1: Características físico-químicas de óleos essenciais de capim-limão comercial.

CARACTERÍSTICAS	ÓLEO ESSENCIAL	
	TIPO EAST INDIAN	TIPO WEAST INDIAN
Peso específico	0,899-0,911	0,816-0,882
Índice de refração	1,486-1,490	1,483-1,488
Rotação ótica	(-) $1^{\circ}10'$ - (-) $3^{\circ}10'$	(-) $0^{\circ}04'$ - (-) $1^{\circ}08'$
Álcool 70% V/V	1 em 2-2,5	1 em < 1

2-7- Estudo da transferência de massa a pressões elevadas

2-7-1- introdução

Para as aplicações industriais de extrações com fluidos supercríticos o conhecimento da taxa de extração, assim como das condições de equilíbrio são de grande importância, tanto nas elaborações de projetos como na sua otimização. Enquanto diversos trabalhos na área de termodinâmica e equilíbrio de fases em fluidos supercríticos foram desenvolvidos, existindo na literatura muitas informações, na área de transferência de massa em fluidos supercríticos, por outro lado, as pesquisas desenvolvidas até o momento são poucas e as informações são escassas. A maioria dos trabalhos realizados nesta área referem-se à determinação de difusidades de componentes puros ou misturas diluídas em fluidos supercríticos, sendo poucos os trabalhos realizados sobre a influência na taxa de extração dos mecanismos de transferência de massa.

Para a determinação da taxa de extração é importante o conhecimento relativo da influência de cada mecanismo de transferência de massa (difusão, convecção natural e forçada) em ambas as fases nas condições de operação. Sendo assim, o estudo da transferência de massa e seus mecanismos a pressões elevadas é de grande interesse e nos últimos anos tem se tornado objeto de estudo de alguns pesquisadores.

Os processos de extração com fluidos supercríticos consistem na solubilização por parte destes (solvente) de componentes da mistura, que podem exibir um comportamento multifásico envolvendo fases vapor, líquido e sólida dependendo da composição da mistura e condições de operação (P e T) (STARLING et alii, 1985). Esses componentes podem estar dispersos em uma fase homogênea ou dentro de uma matriz sólida. No caso de estarem numa matriz sólida, esta pode atuar apenas como um suporte inerte ou não.

Quando calcula-se o coeficiente de transferência de massa numa fase englobam-se todos os tipos de mecanismo de transferência de massa, isto é, a difusão, a convecção natural e a forçada.

Normalmente as velocidades de escoamento na convecção natural são

muito menores do que as encontradas na convecção forçada na maioria das situações. Assim, em geral quando correlaciona-se o coeficiente de transferência de massa em função de grupos adimensionais desprezamos a influência da convecção natural e empregamos uma relação da seguinte forma:

$$(2-7-1) \quad Sh = f_1 (Re, Sc)$$

DEBENEDETTI & REID (1986) foram um dos primeiros pesquisadores que estudaram a influência da convecção natural na transferência de massa em fluidos supercríticos e mostraram que esta não deve ser desprezada. Assim, sugerem que esta correlação pode ser completamente inaceitável no caso dos fluidos supercríticos, onde o efeito das forças de empuxo deve ser introduzido através do número de Grashof, obtendo-se:

$$(2-7-2) \quad Sh = f_2 (Re, Sc, Gr)$$

Segundo DEBENEDETTI & REID (1986) o efeito das forças de empuxo são importantes em fluidos supercríticos devido ao fato destes exibirem viscosidades cinemáticas excepcionalmente baixas como consequência de suas altas densidades e baixas viscosidades.

2-7-2- teoria

Para obter uma descrição quantitativa da transferência de massa na convecção combinada laminar e forçada devemos determinar os principais parâmetros adimensionais envolvidos no fenômeno da transferência de massa.

Um parâmetro que caracteriza a transferência de massa pela ação combinada de ambas convecção natural e forçada é Gr/Re^2 . Segundo MANDELBAUM & BÖHM¹ (1972), supondo $Sc \rightarrow \infty$ determina-se outro parâmetro, $Sh/(Gr Sc)^{1/4}$.

Onde:

$$(2-7-3) \quad Re = \frac{UL_o}{\nu}$$

$$(2-7-4) \quad Sc = \frac{\nu}{D}$$

$$(2-7-5) \quad Gr = \frac{g \beta L_0^3 (C_i - C_o)}{\nu^2}$$

$$(2-7-6) \quad Sh = \frac{K L_0}{D}$$

Sendo:

$$(2-7-7) \quad Re = \frac{\text{Forças inerciais}}{\text{Forças viscosas}}$$

$$(2-7-8) \quad Gr = \frac{(\text{Forças de empuxo}) * (\text{Forças inerciais})}{(\text{Forças viscosas})^2}$$

O número de Grashof representa a razão entre o empuxo e a força viscosa que atua no fluido. O número de Grashof na convecção natural exerce o mesmo papel do número de Reynolds na convecção forçada. Deste modo a transição do escoamento laminar para o turbulento na convecção natural é governada por um valor crítico do número de Grashof (ÖZISIK, 1990). De acordo com KNAFF & SCHLÜNDER (1986) para valores do produto de $(Gr Sc d_h / L_0)$ maiores que 10^6 em tubos verticais o fluxo convectivo natural é turbulento.

A Razão Gr/Re^2 (forças de empuxo/forças inerciais) é uma medida da importância relativa da convecção natural frente a convecção forçada.

Para valores de Gr/Re^2 altos, o escoamento é provocado principalmente pela convecção natural e o número de Sherwood depende somente de Gr e Sc sendo correlacionado por:

$$(2-7-9) \quad Sh = f_3 (Gr, Sc)$$

Para regiões onde a convecção forçada predomina (baixos valores de Gr/Re^2), o escoamento devido a convecção natural é desprezível e o número de Sherwood pode ser correlacionado por:

$$(2-7-10) \quad Sh = f_4 (Re, Sc)$$

Quando ambas convecção natural e forçada são importantes, isto é, são da mesma ordem de grandeza, ambas devem ser consideradas e o número de Sherwood será dado por:

$$(2-7-11) \quad Sh = f_5 (Re, Gr, Sc)$$

Segundo MANDELBAUM & BÖHM¹(1972) o valor de Gr/Re^2 , para sistemas em leitos fixos e elevados números de Sc , onde ocorre transição da zona de influência da convecção natural para a zona onde ambas convecção natural e forçada são importantes no escoamento está na faixa de 40 a 50.

Na região onde predomina a convecção natural MANDELBAUM & BÖHM¹(1972), assim como KARABELAS et alii¹(1971) propuseram uma relação da forma:

$$(2-7-12) \quad Sh = a (Sc Gr)^b$$

E na região onde ambas, convecção natural e forçada, são importantes propuseram a seguinte relação:

$$(2-7-13) \quad Sh = c (Re/Gr^{1/2})^d (Sc Gr)^{1/4}$$

Segundo DEBENEDETTI & REID (1986) a razão Gr/Re^2 também pode ser usada para verificar a influência da viscosidade cinemática do fluido na importância relativa da convecção natural num escoamento. Ao investigar o escoamento de diferentes fluidos dentro de tubos similares, para um dado número de Reynolds, e assumindo mudanças comparáveis na densidade, observa-se que a importância relativa da convecção natural é inversamente proporcional ao quadrado da viscosidade cinemática do fluido em questão.

Deste modo, como a viscosidade cinemática do fluido supercrítico é muito pequena, o efeito das forças de empuxo é frequentemente predominante nos problemas de transferência de massa.

A influência da viscosidade cinemática do fluido na convecção natural pode ser melhor visualizada para o caso onde há um gradiente de concentração no sentido vertical, com a camada mais pesada no topo, onde a concentração do fluido é maior do que a concentração do fluido na parte inferior. Se a diferença de concentração exceder um certo valor crítico, as forças viscosas do fluido não poderão sustentar o empuxo, e iniciar-se-á um movimento convectivo, dando origem a correntes de circulação, iniciando a convecção natural no fluido. Quanto menor for a viscosidade cinemática do fluido menor serão as forças viscosas do fluido, sendo menor sua capacidade

para sustentar a força de empuxo para um mesmo gradiente de densidade e perfil de velocidade do fluido (adaptado de ÖZISIK, 1990).

Na FIGURA 2-7-1 é mostrado um gráfico de densidade, viscosidade e viscosidade cinemática do dióxido de carbono a 310 K, sendo sua pressão crítica 73,8 bar (DEBENEDETTI & REID, 1986). A densidade do dióxido de carbono nas condições supercríticas ($T_r > 1$, $P_r > 1$) é próxima ao valor de líquidos normais, contudo a viscosidade é apenas um fator de seis vezes maior do que para um gás a baixa pressão. Deste modo a viscosidade cinemática de um fluido supercrítico é então marcadamente pequena ($\approx 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para dióxido de carbono). As viscosidades cinemáticas do dióxido de carbono líquido para as pressões de 69 e 74 bar na faixa de temperaturas entre 288 a 297 K são aproximadamente $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ e $8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo da mesma ordem de grandeza do estado supercrítico.

Na FIGURA 2-7-2 (DEBENEDETTI & REID, 1986) é feita uma comparação das propriedades do ar, água e mercúrio à 298 K e 1 bar com as propriedades do dióxido de carbono supercrítico à 150 bar e 310 K. Nesta figura observa-se que o dióxido de carbono tem o menor valor de viscosidade cinemática (ν). Assim de acordo com DEBENEDETTI & REID (1986) a importância relativa das forças de empuxo, a um número de Reynolds constante (comparado com o valor correspondente da água) é duas ordens de grandeza maior num fluido supercrítico do que em líquidos normais (ver última coluna da FIGURA 2-7-2).

Existe outro parâmetro adimensional muito utilizado para correlacionar dados de transferência de massa na convecção natural em vez do número de Grashof (CUSSLER, 1984). Este parâmetro adimensional é o número de Raleigh definido por:

$$(2-7-14) \quad Ra = Sc \, Gr$$

Para cada tipo de situação física de escoamento existe um número de Raleigh crítico acima do qual ocorrerá a convecção natural (CUSSLER, 1984).

Na literatura pesquisada não foi encontrado estimativas para o número de Raleigh crítico em leitos empacotados nas condições dos fluidos supercríticos.

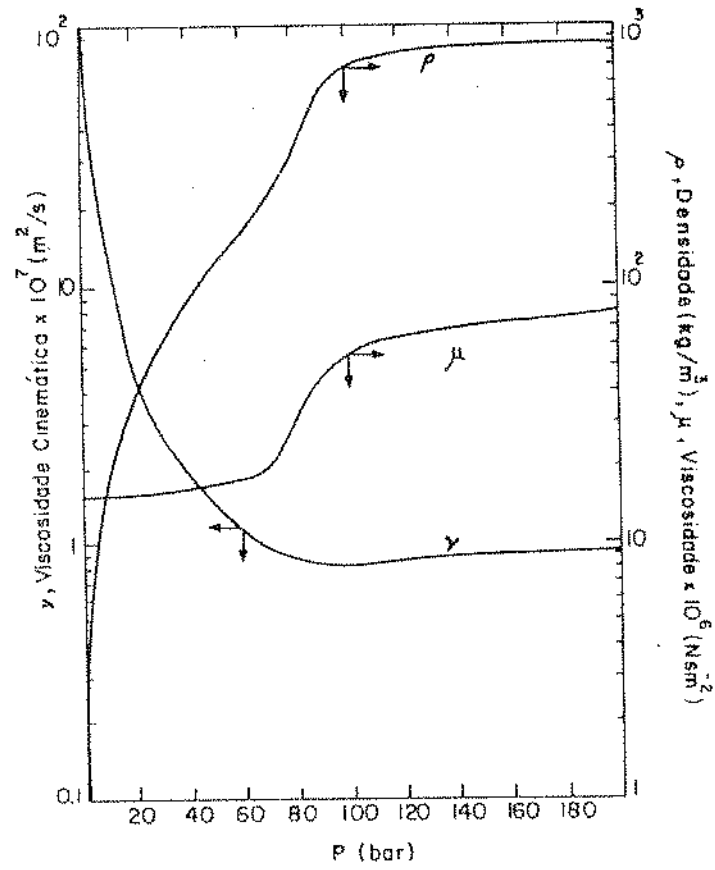


FIGURA 2-7-1: Densidade, viscosidade e viscosidade cinemática do dióxido de carbono à 310 K (DEBENEDETTI & REID, 1986).

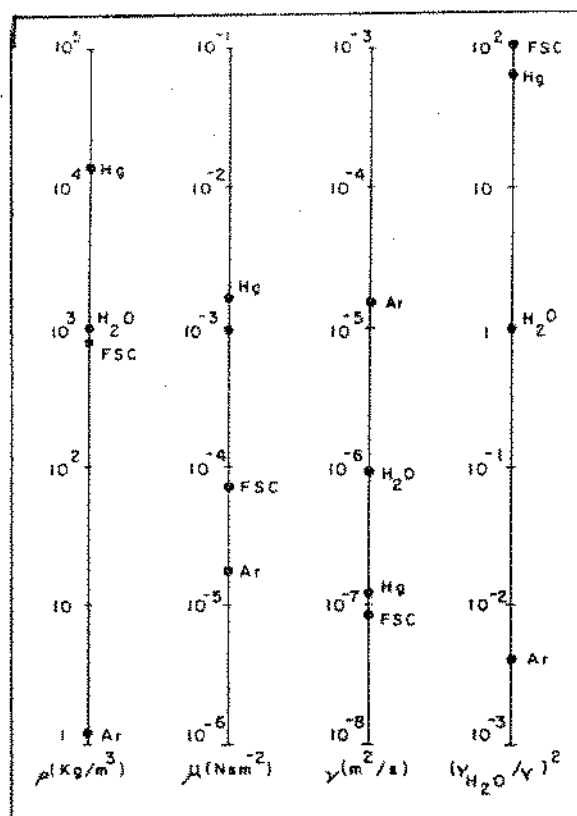


FIGURA 2-7-2: Comparação das propriedades físicas do ar, água, mercúrio e dióxido de carbono, mostrando a importância relativa da convecção natural para número de Reynolds constante. Obs: ar, água e mercúrio à 298 K e 1 bar; dióxido de carbono à 310 K e 150 bar (DEBENEDETTI & REID, 1986).

DEBENEDETTI & REID (1986) discutem os possíveis tipos de fluxos para o caso de fluxo vertical dentro de tubos cilíndricos, baseados em dados de transferência de calor.

Pela FIGURA 2-7-3, DEBENEDETTI & REID (1986) mostram os possíveis regimes que podem existir para um fluxo vertical dentro de um cilindro sobre a influência combinada das forças de empuxo e gradientes de pressão. Esta figura resume dados experimentais disponíveis e previsões teóricas,

abrindo o caso de convecção forçada e natural. O diagrama é válido para a faixa de $0,01 < (Sc \cdot 2R/L) < 1$. Pode-se observar que uma condição necessária, mas não suficiente, para obter-se um fluxo forçado laminar é $(Ra \cdot 2R/L < 10^4)$. Este critério foi utilizado por DEBENEDETTI & REID (1986) na FIGURA 2-7-4 onde acima e a direita de cada curva representa geometrias para as quais o fluxo laminar forçado não é atingido em operações com fluidos supercríticos (obs: os valores de Sc e ν usados são típicos de fluidos supercríticos).

O parâmetro na FIGURA 2-7-4 é a mudança relativa de densidade. Podemos observar que mesmo para pequenas mudanças de densidade (10^{-3}) e baixas razões $2R/L$ (10^{-3}) o fluxo forçado laminar não pode ser atingido para $2R > 8 \times 10^{-3} \text{ m}$.

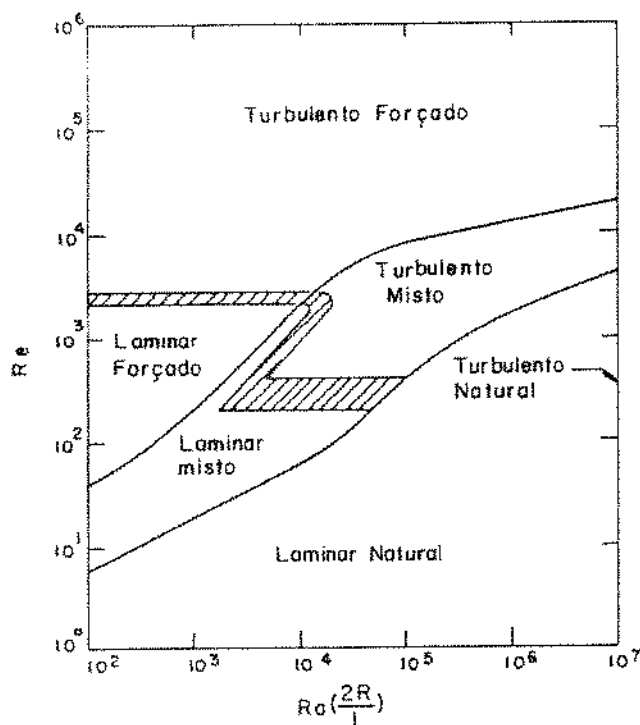


FIGURA 2-7-3: Comportamento hidrodinâmico para fluxos verticais em tubos cilíndricos (DEBENEDETTI & REID, 1986).

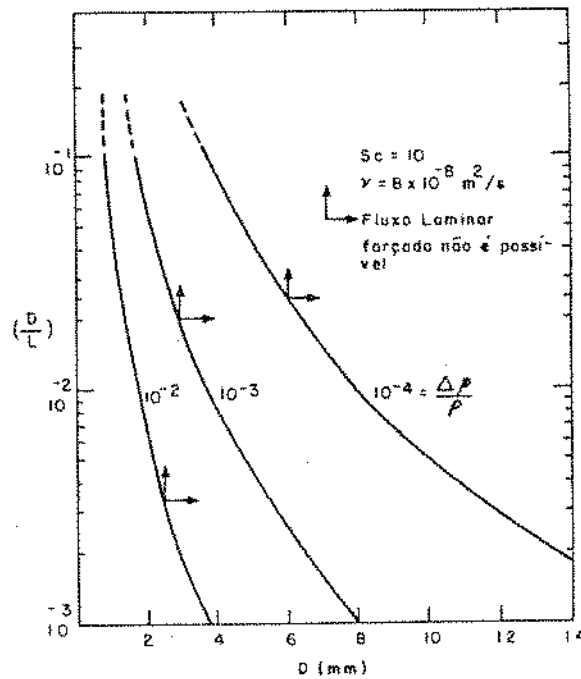


FIGURA 2-7-4: Geometrias do tubo cilíndrico para os quais fluxo vertical forçado é impossível sobre condições supercríticas devido a convecção natural (DEBENEDETTI REID, 1986).

DEBENEDETTI & REID (1986) demonstram assim que a convecção natural controla o mecanismo de transferência de massa em fluidos supercríticos para uma grande faixa de situações. Deste modo devemos tomar muito cuidado ao desprezar a influência da convecção natural na transferência de massa ao trabalhar com fluidos supercríticos.

Mas para que a convecção natural ocorra é necessário que o gradiente de densidade da mistura esteja numa tal posição que favoreça a ação da força gravitacional. Deste modo se a solução mais densa encontrar-se numa posição inferior a solução menos densa no campo gravitacional a convecção natural nunca ocorrerá.

Para leitos empacotados a influência da convecção natural quando este está na posição horizontal é muito pequena. Já quando o leito está na posição vertical verifica-se a influência da convecção natural e esta pode agir no mesmo sentido da convecção forçada, quando o fluxo do solvente é descendente no leito (efeito aditivo na transferência de massa), ou em sentido contrário a convecção forçada, quando o fluxo do solvente é ascendente (efeito oposto).

Segundo MANDELBAUM & BÖHM¹(1972) quando o fluxo da convecção forçada tem a mesma direção que a corrente da convecção natural, aumenta-se a taxa de transferência de massa e estabiliza-se a camada limite, entretanto quando age na direção oposta, uma alta intensidade do fluxo forçado é requerido para compensar a perturbação da camada limite da convecção natural, com a consequente diminuição da transferência de massa.

2-7-3- trabalhos desenvolvidos com transferência de massa com gases comprimidos

Nos estudos de transferência de massa em sistemas sólido-fluidos supercríticos as taxas de extração podem ser controladas pela difusão dentro da partícula, transferência de massa na fase fluida, por uma reação química, caso ocorra e pela taxa de desorção-adsorção dos componentes na matriz sólida, dependendo das condições de operação.

Diversos pesquisadores que trabalharam com fluidos supercríticos e líquidos em leito fixo: LEE et alii (1986), extração de óleo de semente de canola; GERMER (1989), extração de óleo essencial de cravo-da-índia e FERREIRA (1991), extração de óleo essencial de pimenta-do-reino desenvolveram um modelo matemático baseado na transferência convectiva de massa. Este modelo de transferência convectiva de massa considera apenas o processo de lavagem (fenômeno de superfície), desconsiderando a contribuição difusional do solvente na matriz sólida. Considera-se que as partículas de sólidos são revestidas superficialmente por uma camada de óleo e somente este foi removido no processo de extração. O processo de transferência de massa é superficial, e o gradiente para a transferência encontra-se somente no lado do solvente (GERMER, 1989). Com essas considerações o coeficiente de transferência de massa global pode ser descrito pelo coeficiente de transferência de massa da fase fluida.

¹Estes trabalhos levaram em consideração o efeito da convecção natural, mas não cobrem a faixa do número de Schmidt característico dos fluidos supercríticos que é baixo.

Dê acordo com seus resultados esses pesquisadores concluíram que o processo de extração pode ser dividido em três etapas: etapa de taxa constante de extração, etapa de taxa de extração decrescente e etapa difusional. Na primeira etapa, etapa de taxa de extração constante, a superfície externa dos sólidos está completamente coberta por camadas de óleo e o solvente sai do extrator saturado com óleo. Em seguida a taxa de extração cai rapidamente, etapa de taxa decrescente de extração. Nesta etapa a diminuição da taxa de extração é devido ao surgimento de falhas na camada de óleo nas superfícies da matriz sólida, resultando na redução da área efetiva de transferência de massa e consequentemente do coeficiente global volumétrico de transferência de massa. Quando todo o óleo superficial for removido pelo solvente, inicia-se a etapa difusional onde a taxa de extração depende da difusão do óleo do interior para a superfície da matriz sólida. Devido ao fato da taxa de extração desta última etapa ser muito lenta comparada com as anteriores, esta foi desprezada no modelo matemático. Segundo GERMER (1989) quanto menor o tamanho das partículas, melhor é o ajuste do modelo a curva experimental. Este fato ocorre porque nas partículas maiores uma maior quantidade do óleo a ser extraído está retida dentro da partícula sólida tornando a etapa difusional mais importante.

Para os teores de óleo extraído da matriz sólida nestes processos, a matriz sólida (tecidos da semente) não tem nenhuma afinidade física ou química pelo óleo, agindo meramente como um substrato inerte. Deste modo, considerando que o óleo extraído, que na realidade é uma mistura de diversas substâncias químicas, como um único composto e que a matriz sólida é inerte teremos no processo de extração o equilíbrio líquido-líquido entre a fase óleo e a fase solvente (FERREIRA et alii, 1993).

LEE et alii (1986) e GERMER (1989) descreveram o processo de extração dos componentes da matriz sólida por meio de equações diferenciais obtidas a partir do balanço de massa global no extrator e do balanço de massa dos componentes na fase solvente e sólida. As equações obtidas foram resolvidas numericamente pelo método das características, proposto por ACRIVOS (1956). FERREIRA (1991) utilizou uma solução analítica de acordo com o modelo proposto por CABRAL & MEIRELES PETENATE (1990). Em ambos os métodos foi considerado que o coeficiente global de transferência de massa

métodos foi considerado que o coeficiente global de transferência de massa e a concentração de equilíbrio (solubilidade) permanece constante durante todo o processo de extração. O coeficiente global volumétrico de transferência de massa e a solubilidade foram determinados com os dados experimentais.

KING et alii (1987) trabalhando com extração de óleo de sementes de colza com dióxido de carbono líquido e supercrítico verificaram que para taxas de fluxo constante do solvente a concentração de óleo no solvente (massa de óleo/massa de dióxido de carbono) na saída do extrator permanece constante para diversos tempos de residência (sobre condições de equilíbrio, tempo de residência infinito, e de não equilíbrio) até que cerca de 60 a 70 % do óleo presente inicialmente na semente tenha sido extraído. Para períodos maiores de extração KING et alii (1987) verificaram uma queda abrupta da concentração de óleo no solvente na saída do extrator, para todos os tempos de residência de trabalho, inclusive para o tempo de residência infinito, no qual a concentração de óleo no solvente na saída do extrator é igual a concentração de equilíbrio.

KING et alii (1987) sugeriram como explicação que este efeito deve-se provavelmente à presença do óleo na fase sólida sob duas formas e não ao aumento do caminho difusional do óleo dentro da partícula para alcançar a superfície da mesma, como proposto por outros pesquisadores (STAHL et alii, 1984; BRUNER, 1984; BUNZENBERGER, 1984; LEE et alii, 1986; GERMER, 1989 e FERREIRA, 1991). Estas duas formas nas quais o óleo se encontra presente na matriz sólida seriam uma forma "livre" e uma forma "ligada", sugerindo ainda que a composição é diferente para as duas formas.

Diversos pesquisadores (TRIDAY & SMITH, 1988; GOTO et alii, 1990 e PEKER et alii, 1992) trabalharam com equipamentos de extração contínuo formados por pequenos leitos de partículas sólidas. Deste modo assumiram no modelo matemático que o leito tem um comportamento diferencial, considerando que a taxa de extração é a mesma para todas as partículas.

PEKER et alii (1992) desenvolveu um modelo matemático para estudar o fenômeno do processo de descafeinação de grãos de café secos ou embebidos com água. O modelo considera a taxa de adsorção-desorção da cafeína, difusão dentro da partícula e a transferência de massa externa. Deste modo PEKER et alii (1992) considerou que a extração da cafeína do grão de café ocorre pela desorção da cafeína do tecido dos grãos,

dissolução na água e difusão nesta até a superfície externa do grão, onde ocorre o equilíbrio entre as fases (água e dióxido de carbono) sendo posteriormente carregada pelo dióxido de carbono supercrítico. O equilíbrio entre as fases é descrito pelo coeficiente de partição (concentração de cafeína no dióxido de carbono/concentração de cafeína na água, no equilíbrio). A taxa do processo global pode ser influenciada pela desorção da cafeína dos tecidos dos grãos na água, e pelo processo de transferência de massa, incluindo a difusão dentro da partícula e a transferência de massa externa. Para simplificar o modelo considerou que o processo de transferência de massa interno e externo combinado fosse descrito pelo modelo da força motriz linear proposto por SRINIVASAN et alii (1990). No modelo teórico os parâmetros de difusão e coeficiente de transferência de massa externo foram estimados de dados de literatura e por correlação (correlação de Wakao e Kaguei), respectivamente, e apenas um único parâmetro, o coeficiente de partição (m), foi determinado dos dados experimentais nas diversas condições de operações.

A partir dos resultados experimentais PEKER et alii (1992) concluíram que para os grãos embebidos em água, tanto os processos de difusão dentro da partícula como a transferência de massa externa contribuem para a taxa de transferência de massa global. Para valores de Bim (número de Biot vezes coeficiente de partição) maiores que 5 a resistência da difusão interna à partícula predomina sobre a resistência à transferência de massa externa. A taxa de adsorção-desorção influenciou o processo apenas quando o grão não foi embebido adequadamente. Segundo seus resultados as taxas de extração aumentam com o aumento de temperatura e pressão, devido ao aumento do coeficiente de partição da cafeína. A fase limitante do processo varia de acordo com as condições de operação, assim ao elevar a temperatura de operação, para uma mesma taxa de fluxo, a solubilidade da fase fluida aumenta e a fase que controla o processo deixa de ser a fase fluida e passa a ser a difusão interna da partícula. Dos resultados de PEKER et alii (1987) verifica-se a influência do fluxo do solvente, para uma mesma temperatura e pressão, na fase limitante do processo. Para fluxos do solvente elevados a etapa limitante do processo foi a difusão interna da partícula, e para fluxos menores foi a fase fluida.

TRIDAY & SMITH (1988) e GOTO et alii (1990) trabalharam com

extrações com fluidos supercríticos envolvendo reações químicas dentro da partícula do leito.

GOTO et alii (1990) trabalharam com extração de derivados de lignina da madeira de pinheiro com álcool t-butilico supercrítico. O modelo matemático desenvolvido considerou a reação química da lignina dentro da partícula, difusão intrapartícula e a transferência de massa externa dos derivados da lignina. O seu modelo matemático considera a difusão dentro da partícula, o que exige um grande esforço numérico para sua solução. Para simplificar seu modelo GOTO et alii (1990) também utilizaram o modelo de força motriz linear, combinando o coeficiente de difusão dentro da partícula e o coeficiente de transferência de massa da fase fluida no coeficiente de transferência de massa global.

Segundo GOTO et alii (1990) nas condições de operação a transferência de massa (difusão dentro da partícula e a transferência de massa externa) não influenciam na taxa global de extração, sendo esta controlada pela reação química dentro da partícula.

TRIDAY et alii (1989) também chegaram a um resultado semelhante, mostrando que no processo de extração de querosene de óleo de xisto com tolueno supercrítico a taxa de extração foi controlada pela reação química do querosene em betume nas condições experimentais.

TAN et alii (1988) determinaram o coeficiente de transferência de massa da fase fluida pela medida da taxa de extração de β -naftol em dióxido de carbono supercrítico em um leito fixo. O leito era formado por partículas cilíndricas de β -naftol não porosas, deste modo a concentração de equilíbrio na superfície foi sempre igual a concentração de saturação. TAN et alii (1988) consideraram ainda o regime em estado estacionário, desprezaram os efeitos da dispersão axial e radial e que o coeficiente de transferência de massa é independente da concentração. A partir dos dados experimentais do coeficiente de transferência de massa da fase fluida TAN et alii (1988) obtiveram uma correlação entre os números de Sherwood, Schmidt e Reynolds. TAN et alii (1988) não consideraram a influência da convecção natural na taxa de transferência de massa nesse estudo.

DEBENEDETTI & REID (1986) para demonstrar experimentalmente a importância da convecção natural utilizaram uma técnica hidrodinâmica para medir o coeficiente de difusão que consiste em manter um fluxo laminar e

difusão dentro de um canal retangular cuja superfície é recoberta pelo soluto de interesse. Os experimentos foram conduzidos na presença ou não das forças de empuxo. Quando o canal retangular encontrava-se na posição horizontal com a superfície recoberta pelo soluto no fundo, não existem forças de empuxo, obtendo-se os valores do coeficiente de difusão efetivo. Quando o canal é desviado da posição horizontal, as forças de empuxo estarão presentes obtendo-se coeficientes de difusão aparentes que são bem superiores aos efetivos e englobam o efeito da convecção natural. Quando o canal encontrava-se na posição vertical houve um aumento de 550% no coeficiente de difusão aparente (quase seis vezes maior que o coeficiente efetivo), demonstrando assim a importância da convecção natural.

KNAFF & SCHLÜNDER (1986) determinaram o coeficiente de transferência de massa a partir das taxas de dissolução de bastões cilíndricos de sólidos (naftaleno e cafeína) em dióxido de carbono supercrítico dentro de tubos cilíndricos. No caso da dissolução de bastão cilíndrico de naftaleno, que possui solubilidade na faixa de 0,04 mol de naftaleno/mol dióxido de carbono, a contribuição da convecção natural para a transferência de massa foi dominante sobre a convecção forçada. Os seus resultados mostram uma pequena dependência nas taxas de fluxo do solvente ou seja do número de Re , e deste modo sugeriram que o coeficiente de transferência de massa da fase fluida pode ser calculado através da combinação de correlações para a convecção natural e forçada. Já para a dissolução de cafeína verificaram que a convecção natural não influenciava a taxa de transferência de massa sob as mesmas condições experimentais da extração do naftaleno. Isto ocorre porque a solubilidade da cafeína no dióxido de carbono supercrítico é 100 vezes menor do que a do naftaleno e a contribuição da convecção natural é insignificante. Assim demonstraram que para que o efeito da convecção natural seja importante é necessário uma combinação entre dois fatores: diferenças de densidade e baixas viscosidades cinemáticas do fluido.

Quando numa extração, em leito fixo, a fase que controla a transferência de massa é a fase supercrítica e a razão Gr/Re^2 é muito alta, isto indica que a convecção forçada não está influenciando a taxa de transferência de massa, e então devemos analisar a importância relativa da difusão e da convecção natural. Como resultado dos estudos de DEBENEDETTI & REID (1986) fica claro que a convecção natural é mais importante do que a

difusão uma vez que taxas de transferência de massa até seis vezes maiores foram observadas pela ação de forças de empuxo. Deste modo deve-se favorecer preferencialmente a convecção natural se desejamos obter elevadas taxas de transferência de massa, que equivale a trabalhar na região onde ocorrem as maiores variações do volume parcial molar do soluto em diluição infinita. Nesta situação, a convecção forçada é desprezível e a vazão não influencia a taxa de transferência de massa.

Quando a razão Gr/Re^2 é muito pequena, podemos desprezar a influência da convecção natural, devendo-se favorecer a convecção forçada. Quando Gr/Re^2 tem valores intermediários, sendo que tanto a convecção natural como a forçada devem ser consideradas, ambas devem ser favorecidas.

No caso da transferência de massa ser controlada pela fase sólida, como no caso onde uma reação química ou a difusão dentro da partícula controlam o processo global de transferência devemos operar em condições tais que favoreçam estes processos.

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3-1- Considerações iniciais

Em dados de projetos do processo de extração supercrítica, que geralmente envolve o contato entre uma matriz sólida com o fluido supercrítico, necessita-se do conhecimento da solubilidade e seletividade dos componentes a serem extraídos (restrições termodinâmicas) assim como o das taxas de transferência de massa (DEBENEDETTI & REID, 1986), consequentemente o coeficiente de transferência de massa.

O coeficiente de transferência de massa engloba todos os tipos de mecanismos, isto é, tanto a difusão como a convecção, deste modo é importante conhecer a influência relativa de cada mecanismo de transporte (convecção natural, convecção forçada e difusão) no processo global, a fim de conhecermos quais dos mecanismos de transferência devemos favorecer durante o processo de extração para otimizá-lo.

Na extração de óleos essenciais, durante o processo de preparo da matéria-prima de onde será extraído o óleo, rompem-se as células desta. O rompimento das células tem por objetivo expor a maior quantidade possível de óleo do material. Deste modo enquanto estiver extraíndo-se o óleo da superfície a fase que controlará a transferência de massa certamente será a fase do fluido supercrítico. Mas quando este óleo superficial esgotar-se ou mesmo quando, conforme o material, mesmo rompendo-se as células, o óleo fica retido no interior da matriz sólida, certamente a fase que controlará a transferência de massa será a fase sólida, e neste caso o processo difusional dentro da matriz sólida será importante no processo global.

Os trabalhos realizados anteriormente no LABORATÓRIO DE SEPARAÇÕES FÍSICAS-LASEFI-DEA/FEA utilizaram como matéria-primas o cravo-da-india (GERMER, 1989) e pimenta-do-reino (FERREIRA, 1991). Após o preparo do material, que consistia na trituração, a maior parte do óleo do material ficava exposto na superfície da partícula fazendo com que o processo de extração fosse caracterizado pela transferência de massa por convecção entre a superfície do sólido e o solvente. Quando tem início o esgotamento do óleo da superfície destes materiais, o processo difusional dentro do

material começa a controlar a transferência de massa. Como a taxa de extração do óleo do material na etapa difusional foi muito inferior ao da etapa anterior, não deu-se relevância ao estudo desta.

Assim a escolha do capim-limão como matéria-prima para o estudo do processo de extração com dióxido de carbono líquido tem como um dos objetivos, ao estudar a cinética da transferência de massa deste processo, tentar avaliar a importância da difusividade do dióxido de carbono na matriz sólida, pois após o preparo da matéria prima a quantidade de óleo que fica na superfície é muito pequena. Este fato foi demonstrado pelos experimentos iniciais nos quais verificou-se que a saída de óleo após longo tempo de operação (2 a 3 horas) era muito pequena.

3-1-1- testes preliminares e adaptações do equipamento

Nos testes iniciais para extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido o equipamento utilizado foi um extrator de leite fixo montado por FERREIRA (1991) sem ser realizada qualquer alteração.

Este equipamento era caracterizado por possuir após o extrator de leite fixo os seguintes componentes: filtro de uma coluna de cromatografia líquida (malha de 5 microns), para evitar a passagem de sujidades e finos para a coluna capilar; válvula micrométrica (válvula tipo agulha com indicação graduada de regulação utilizada para o controle do fluxo, marca: SUPRILAB), uma serpentina capilar de aço inox de 1/16 polegadas (diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5}$ m e 4,5 m de comprimento), que tem por finalidade promover a evaporação do solvente e um frasco separador (frasco de penicilina de 10 ml), onde era feita a coleta do material extraído.

Nestes experimentos iniciais não obteve-se a coleta do óleo de capim-limão no separador. Ao realizar a limpeza do equipamento, observou-se que o óleo ficava retido na linha de operação posterior ao extrator. Além disso, durante o processo de extração o fluxo do solvente não permanecia constante, ocorrendo obstruções frequentes deste durante o transcorrer do experimento, sendo este interrompido quando verificava-se que a obstrução era definitiva, isto é, ocorria o entupimento em algum ponto da linha de

operação. A partir disto, considerou-se inicialmente que o entupimento poderia estar ocorrendo na serpentina devido a grande perda de carga que esta promovia, solidificando alguns componentes do óleo essencial do capim-limão. Isto ocorre porque no escoamento da mistura óleo essencial-dióxido de carbono pela serpentina, promove-se a perda de carga desta, ocorrendo a diminuição da pressão da mistura e vaporização do dióxido de carbono, e durante ambos os processos deve ser fornecido calor suficiente (calor sensível e latente) de modo que não ocorra a diminuição da temperatura da mistura a ponto de promover a solidificação dos componentes do óleo essencial de pesos moleculares maiores (temperaturas de fusão maiores). Foram então realizados diversos experimentos com o objetivo de encontrar-se métodos alternativos para promover a perda de carga da mistura soluto-solvente.

Realizou-se alguns experimentos com o objetivo de escolher um sistema de perda de carga mais adequado e com uma vazão que permitisse a coleta do óleo extraído sem perdas.

Para estes testes, cuja finalidade era o ajuste da linha de perda de carga, foi utilizado o cravo-da-índia como matéria-prima. Este foi escolhido devido ao fato de já ter sido estudado por GERMER (1989), que mostrou a viabilidade da extração de seu óleo essencial com dióxido de carbono líquido e também devido aos altos teores de óleo essencial deste material diminuindo os erros experimentais.

A primeira modificação testada foi a utilização de uma coluna de aço inox (diâmetro interno de $7,1 \times 10^{-3} \text{ m}$ e comprimento de $3,0 \times 10^{-1} \text{ m}$) empacotada com esferas de vidro de $3,0 \times 10^{-3} \text{ m}$ de diâmetro para promover a perda de carga da mistura óleo essencial-dióxido de carbono (ver apêndice 1 - montagem n^o 1). Esta coluna foi aquecida com fita aquecedora (Marca: FISATON), sendo conectada após a válvula micrométrica e o filtro e antes de uma serpentina de aço inox de diâmetro de $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}$ utilizada para permitir a saída da mistura para o separador. Esta montagem não teve sucesso conforme discussão no item 4-1-1-1.

A partir do fracasso do uso da coluna empacotada para promover a perda de carga, foram feitas tentativas de promover a perda de carga utilizando serpentinas de aço inox de 1/16 polegadas e $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}$ de diâmetro interno, onde a perda de carga seria mais gradual do que no

capilar (diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5}$ m). Nestes experimentos foram testados o efeito de trabalhar com diferentes tamanhos de tubulações aquecidas na faixa de 353-373 K, com fita aquecedora ou banho de água, antes do filtro e da válvula micrométrica. Esta adaptação teve por objetivo aquecer a mistura óleo essencial-dióxido de carbono antes que fosse submetida a perdas de cargas mais drásticas. Foram testados dois tamanhos de serpentina, 10 m e 5,65 m.

Após diversas tentativas (ver apêndice 1) verificou-se ser viável promover a perda de carga usando apenas a tubulação de $1,0 \times 10^{-3}$ m de diâmetro interno em dois módulos. O primeiro módulo de tubulação com 5,65 m de comprimento aquecido num banho de água a 358 K, localizado antes do filtro e da válvula micrométrica, sendo ambos aquecidos com fita aquecedora a temperatura de aproximadamente 373 K e o segundo módulo com 5,65 m de comprimento, sem aquecimento, conectado após a válvula micrométrica. A perda de carga final no segundo módulo garantiu que o óleo saísse a temperaturas baixas (menores de 291 K) diminuindo possíveis perdas de óleo por evaporação.

Ao utilizar a montagem descrita anteriormente para a extração do óleo essencial de capim-limão, não obteve-se sucesso. Apenas obteve-se a extração de uma pequena quantidade de uma fração oleosa transparente, observando-se ao fazer a limpeza que uma fração oleosa mais viscosa e amarela ficava retida nas diferentes partes do equipamento, e além disso, continuava o problema de entupimento do equipamento. No filtro e na válvula foram encontrados resíduos de aspecto ceroso, e o óleo que permanecia na tubulação tinha um aspecto bem viscoso. Esta maior viscosidade do óleo pode ter sido causada pela deposição dos componentes de maior peso molecular.

A presença desta fração oleosa retida no equipamento demonstrava a viabilidade de utilizar o dióxido de carbono para extrair o óleo essencial do capim-limão. Desta forma o problema consistia em como promover a perda de carga da mistura dióxido de carbono-óleo essencial do capim-limão de tal forma que o óleo não ficasse retido no equipamento.

A partir destes resultados optou-se por eliminar o filtro, diminuir o tamanho do primeiro módulo de serpentina, passando de 5,65 m para 1 m e diminuir a temperatura de aquecimento desta, aquecendo-a na faixa de 333 K. Com essa montagem a vazão obtida foi bem maior e obteve-se

a extração de uma pequena quantidade de um óleo de coloração amarela e mais viscoso de maneira descontínua. Neste experimento houve também a extração da fração transparente obtida nos experimentos anteriores, mas esta era evaporada rapidamente devido ao fluxo alto do solvente. Assim mesmo obtendo-se o óleo de capim-limão o rendimento desta extração foi inferior às anteriores.

Com a montagem anterior, realizou-se alguns experimentos variando a temperatura de aquecimento do primeiro módulo da serpentina para verificar se este parâmetro tinha alguma influência no fato do óleo permanecer retido nela. Trabalhou-se com quatro faixas de temperatura de aquecimento, 313 K, 333 K, 343 K e 373 K. Na faixa de temperatura de 313 K a vazão do solvente foi muito baixa, extraíndo-se apenas a fração oleosa transparente, nas faixas de 333 K e 343 K obteve-se a extração de pequenas quantidade do óleo de capim-limão com coloração amarela em alguns frascos, e na faixa de 373 K obteve-se também apenas a fração oleosa transparente.

Como a porcentagem de óleo obtido no coletor era muito pequena e saía de modo descontínuo, estes fatos eram um indício de que o óleo extraído estava sendo arrastado pelo solvente. Nesse caso, ao diminuir o diâmetro da serpentina dever-se-ia aumentar o rendimento da extração. Utilizou-se então uma serpentina de diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5}$ m (capilar) no primeiro módulo, antes da válvula micrométrica, sendo esta aquecida com um banho de água a 343 K. Nesses experimentos obteve-se, como esperado, a extração da fração mais viscosa e coloração amarela do óleo essencial de capim-limão e um rendimento maior que os experimentos anteriores, mas o problema de obstrução constante do fluxo voltou a ocorrer e a extração do óleo continuava a ser descontínua. Ao ser realizada a limpeza do equipamento observava-se que o óleo ficava retido neste capilar e na válvula micrométrica. Optou-se então por realizar a descompressão da mistura apenas com o capilar, eliminando-se a válvula micrométrica e o segundo módulo.

Cogitou-se, que outro problema que poderia surgir caso essa montagem fosse adequada era na determinação da solubilidade, pois o tempo de residência do dióxido de carbono pelo leito do capim-limão poderia não ser suficiente para saturar o dióxido de carbono com o óleo essencial devido a pequena porcentagem deste e a possibilidade de estar contido

dentro da matriz dificultando a transferência de massa. Planejou-se alterar a metodologia de extração deixando o dióxido de carbono em contato com o material a ser extraído na coluna por um tempo pré determinado para que este se saturasse. Tendo em mente verificar a viabilidade desta metodologia foram realizados alguns experimentos com o cravo-da-índia, com esta mesma montagem. Foram realizados experimentos com e sem o tempo de contato do dióxido de carbono com o cravo-da-índia.

Com a coluna capilar (diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5}$ m) foi alterada a linha de perda de carga, eliminando-se a válvula micrométrica e o segundo módulo da serpentina. Passou-se a utilizar apenas o capilar para promover a perda de carga. Utilizou-se inicialmente o capilar com comprimento de 5 m, aquecido com banho de água a 327 K, realizando-se inicialmente alguns experimentos com o cravo-da-índia. Nesta montagem era utilizada uma válvula tipo agulha (Marca: SUPRILAB) após a coluna extratora (V2 na FIGURA 3-2-1) para permitir que o dióxido de carbono permanecesse retido na coluna. Posteriormente foram realizados alguns experimentos com capim-limão, verificando-se que o óleo era extraído continuamente e que a vazão apesar de ser alta, oscilava muito saindo da faixa de medida do medidor capilar utilizado para medir o fluxo (ver item 3-5) ocorrendo também algumas obstruções do fluxo. Alterou-se então o comprimento do capilar para 7,5 m, sendo este comprimento utilizado em todos os experimentos realizados posteriormente.

3-2- Equipamento utilizado

Foi utilizado um equipamento de extração em leito fixo, projetado para operar com dióxido de carbono comprimido no estado líquido como solvente. Este equipamento foi montado pelo LABORATÓRIO DE SEPARAÇÕES FÍSICAS-LASEFI-DEA/FEA. O equipamento consiste basicamente de 5 componentes (ver FIGURA 3-2-1):

1- Reservatório A: Cilindro de 25 Kg contendo dióxido de carbono líquido e provido de tubo pescador (sifão). O dióxido de carbono foi fornecido pela Liquid Carbonic (70 bar à 298 K). A pressão é controlada através da variação da temperatura realizada por meio de uma fita aquecedora (Marca: FISATON) ou banho de gelo. A fita aquecedora foi controlada por meio de um controlador de temperatura automático (Dyna-Sense, Mod 2156-40, Série 17768). A leitura da pressão foi feita por um manômetro, instalado no reservatório B.

2- Reservatório B: Cilindro de $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de aço inox, com sifão e encamisado. É um reservatório intermediário utilizado para controlar a temperatura do dióxido de carbono através de um banho de resfriamento (Banho Termostatizado Analógico TECNAL, Mod 080 TE084). O reservatório possui um manômetro (Terbrasma, 15 cm, escala de 0-100 kgf/cm²) para a leitura da pressão, sendo está igual a pressão de reservatório A.

3- Extrator de leito fixo: Coluna encamisada com $6,5 \times 10^{-2} \text{ m}$ de comprimento e $2,16 \times 10^{-2} \text{ m}$ de diâmetro interno, possuindo filtros nas extremidades, onde é empacotado o material a ser utilizado na extração. O controle de temperatura é feita pelo mesmo banho de resfriamento do reservatório B.

4- Serpentina de expansão: Serpentina capilar de aço inox de 1/16 polegadas com 7,5 m de comprimento e diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5} \text{ m}$, aquecida por um banho de água (Banho de Aquecimento COLE PARMER, Mod 1266-02) a temperatura de aproximadamente 327 K, tendo por finalidade promover a evaporação do solvente e a perda de carga da mistura soluto-solvente.

5- Separador: consiste de um frasco de vidro (frasco de penicilina de 10 ml) conectado com o tubo de saída da serpentina (entrada do extrato)

e um tubo para saída do dióxido de carbono. Estes tubos foram conectados ao vidro por meio de uma rolha de silicone.

Além destes componentes básicos citados, outros auxiliares como válvulas (V1 e V2), conexões de aço inox de 1/4 polegadas, termopar (Indicador Digital de Temperatura DIGIMEC, Mod CLTV/8, com sonda de Pt 100) e um manômetro diferencial em U foram utilizados no equipamento.

A válvula V1 (Tipo agulha, SUPRILAB) permite a passagem do dióxido de carbono do reservatório B para o extrator de leito fixo. Já a válvula V2 (Tipo agulha, SUPRILAB) foi utilizada nos experimentos com tempo de contato inicial com a finalidade de manter o dióxido de carbono em repouso e em contato com a matriz sólida antes de iniciar o experimento.

O termopar, previamente calibrado, foi adaptado na linha de saída do dióxido de carbono (após o medidor capilar) com o objetivo de medir a temperatura deste ao sair do separador.

O manômetro diferencial em U foi utilizado para medir a vazão do dióxido de carbono como descrito no item 3-5.

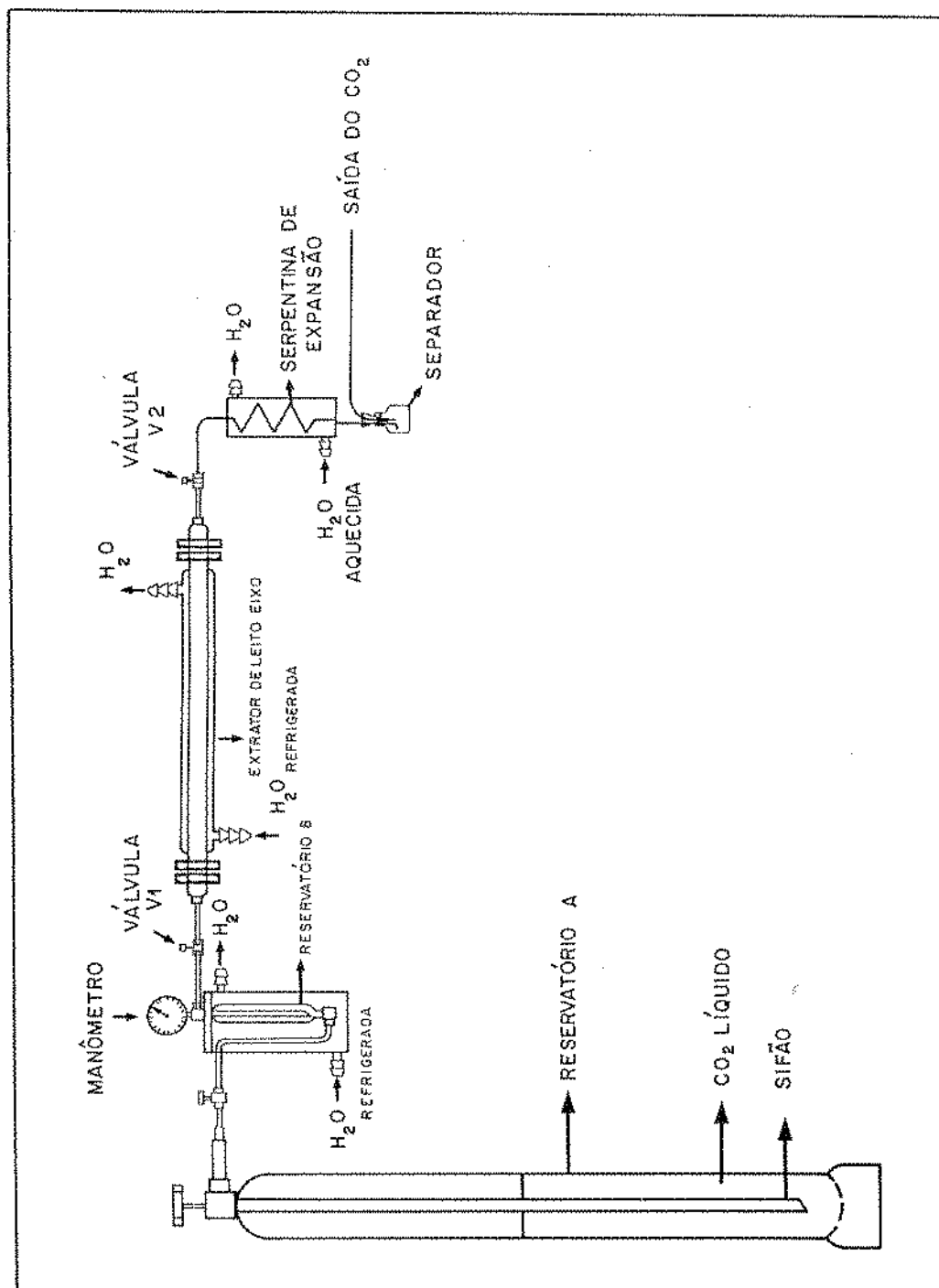


FIGURA 3-2-1: Equipamento utilizado nos experimentos finais para a extração de óleo essencial de capim-limão.

3-3- Preparo da matéria-prima

O capim-limão utilizado no processo de extração do óleo essencial nos testes preliminares foi obtido de diferentes locais. Para os demais experimentos padronizou-se a matéria-prima, utilizando apenas capim-limão proveniente de uma plantação do *Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas - CPQBA*.

A colheita do capim-limão foi realizada em outubro de 1991, tendo esta plantação mais de um ano. O corte foi feito no talo, 0,1 m acima do solo. Este lote foi selecionado manualmente, sendo retiradas as folhas velhas e secas, divididos em maços de 0,3 kg, embalados em sacos plásticos e congelados.

A cada 10 experimentos aleatórios a matéria-prima era preparada para as extrações. As folhas de capim-limão congeladas eram cortadas com uma faca elétrica em tamanhos de aproximadamente de $5,0 \times 10^{-3}$ m, sendo posteriormente armazenadas novamente no freezer, em sacos plásticos, e utilizadas conforme a necessidade. De cada lote de matéria prima preparada foi retirada uma amostra de $1,0 \times 10^{-2}$ kg para a determinação do diâmetro característico das partículas.

Nos experimentos realizados com cravo-da-índia, utilizou-se como matéria-prima cravos-da-índia secos encontrados comercialmente no varejo. Foram utilizados dois lotes diferentes de matéria-prima, os primeiros experimentos foram realizados com cravos-da-índia adquiridos no ano de 1989, que estavam estocado num saco plástico sob refrigeração, e os demais com cravos-da-índia adquiridos em agosto de 1991, sendo também conservado sob refrigeração até sua utilização. Ao preparar a matéria-prima para a extração era separado do lote uma quantidade de material suficiente para realizar a extração. Este inicialmente era selecionado manualmente com a retirada das impurezas, tais como galhos, pedras e outros. Posteriormente o cravo-da-índia era triturado em um moedor elétrico de café (Marca Rod-Bel) e submetidos a uma peneiração em peneiras vibratórias (Mesh 32, 16 e 9) com a finalidade de obter uma matéria-prima com tamanhos de partículas mais homogêneas.

3-4 - Processo de extração de óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido

O capim-limão já preparado (cortado em pedaços) foi empacotado na coluna manualmente, com o auxílio de um funil e de uma haste metálica para comprimir o capim-limão dentro da coluna. A massa de capim-limão utilizada no empacotamento foi mantida constante para todos os experimentos, $1,45 \times 10^{-1} \text{ kg}$, com o objetivo de manter constante a porosidade do leito.

Nos experimentos iniciais houve a variação da massa de capim-limão empacotada. Nestes experimentos determinou-se a quantidade de material (capim-limão) necessário para empacotar a coluna de tal modo a evitar-se a compactação do material e formação de um espaço vazio no início da coluna com a consequente diminuição do comprimento do leito efetivo.

Uma vez realizado o empacotamento a linha de extração era então montada, como mostra a FIGURA 3-2-1 e o equipamento colocado nas condições de operação.

Inicialmente os banhos de aquecimento e de resfriamento eram ligados para atingir as temperaturas de operação. A pressão do solvente era regulada através do ajuste da temperatura do reservatório A, feito com o uso de uma fita aquecedora (controlada por um controlador de temperatura automático) ou banho de gelo, conforme desejava-se elevá-la ou diminuí-la e a válvula V1 era aberta, permanecendo a válvula V2 fechada, para permitir que o dióxido de carbono entre em contato com a matriz sólida antes do início da extração propriamente dita. Este período de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida (capim-limão) tem por objetivo garantir que o dióxido de carbono saia saturado do extrator no início do experimento, permitindo a determinação da solubilidade nas condições de operação. Foram realizadas extrações com tempo de contato inicial de 3 h, 3 h e 20 min, 3 h e 40 min, 4 h e 17 horas, sendo também realizadas extrações sem contato inicial entre matriz sólida e o solvente. Nesses casos a válvula V1 era aberta apenas no início do processo de extração quando as condições de operação (P e T) estavam estabilizadas (3 horas aproximadamente).

Quando atingia-se o tempo de contato inicial, com as condições de operação já alcançadas abria-se a válvula V2, dando-se início ao processo de extração propriamente dito.

O dióxido de carbono líquido sai do extrator inicialmente saturado com o óleo essencial do capim-limão, este extrato (solvente+solute) passa pelo tubo capilar. O uso do tubo capilar tem por objetivo promover uma grande perda de carga, fazendo com que o dióxido de carbono gaseifique-se completamente, permitindo a recuperação do óleo essencial no separador. O tubo capilar deve ser mantido a uma temperatura superior a temperatura de vaporização do dióxido de carbono, a pressão de operação. Isto ocorre porque durante o processo de vaporização do dióxido de carbono há absorção de calor que resulta em congelamento do produto no interior da tubulação provocando entupimentos quando não aquecida adequadamente. A saída da serpentina capilar está conectada ao frasco separador (frasco de vidro de 10 ml), onde o óleo separa-se do dióxido de carbono, então no estado gasoso (estado com pequeno poder de solubilização). O dióxido de carbono sai do separador por outra tubulação de 1×10^{-3} m de diâmetro interno conectada a um manômetro diferencial em U de água, sendo então lançado para fora do sistema.

Durante a extração, em intervalos de tempos pré fixados (intervalos de 300 segundos até atingir 4800 segundos de extração e posteriormente intervalos de 600 segundos até atingir o final da extração) eram feitas as coletas do óleo nos frascos de vidros, previamente climatizados e pesados em um balança analítica. Após cada coleta os frascos de vidros eram novamente pesados para a determinação da massa de óleo obtida em cada intervalo de tempo.

Ao final do experimento procedia-se à limpeza da serpentina capilar. A coluna extratora era desconectada e substituída por um tubo de aço inox de 1/4 de polegada, onde era injetado $1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ de solvente (acetona, hexano ou éter), deixando escoar o dióxido de carbono por 1 hora. Este procedimento era repetido 3 vezes, sendo que na última limpeza deixava-se o dióxido de carbono circular por duas horas.

3-5- Determinação da vazão volumétrica do dióxido de carbono

Para calcular a solubilidade do óleo essencial no dióxido de carbono, assim como para o estudo da transferência de massa do processo de extração é necessário o conhecimento da vazão deste.

Nos experimentos realizados com o cravo-da-índia, a vazão do solvente permaneceu constante durante toda a extração. Nestes experimentos a vazão do solvente foi monitorada durante a extração pelo uso de um rotâmetro ou um manômetro diferencial de coluna de mercúrio adaptados após o frasco separador. Este monitoramento confirmou que a vazão era constante ao longo do experimento. Deste modo a vazão para os experimentos realizados com o cravo-da-índia era determinada apenas no final dos experimentos utilizando-se o método de deslocamento de coluna de líquido, conforme o procedimento proposto por GERMER (1989) e utilizado por FERREIRA (1991) (ver apêndice 3).

Durante o período do experimento de extração do óleo essencial de capim-limão a vazão do solvente (dióxido de carbono) variou constantemente. Deste modo necessitou-se de um sistema de medida de vazão do solvente que permitisse o acompanhamento desta ao longo de todo o experimento. O sistema utilizado que atendeu a este objetivo foi um medidor capilar.

O medidor capilar foi construído com uma tubulação de aço inoxidável de 1/16 polegadas com diâmetro interno de 1×10^{-3} m conectado a um manômetro diferencial de coluna de água (ver FIGURA 3-5-1). Este medidor foi instalado na tubulação de saída do frasco separador, como indicado na FIGURA 3-5-1. A calibração do medidor está descrita no apêndice 2.

A determinação da vazão volumétrica do solvente foi feita mediante a leitura da altura manométrica, provocada pela perda de carga do dióxido de carbono ao escoar pela tubulação do medidor capilar (ver apêndice 2).

Esta leitura foi feita em intervalos de um minuto no decorrer da extração. Na saída do medidor capilar foi instalado um termopar para a leitura da temperatura do dióxido de carbono na saída do equipamento.

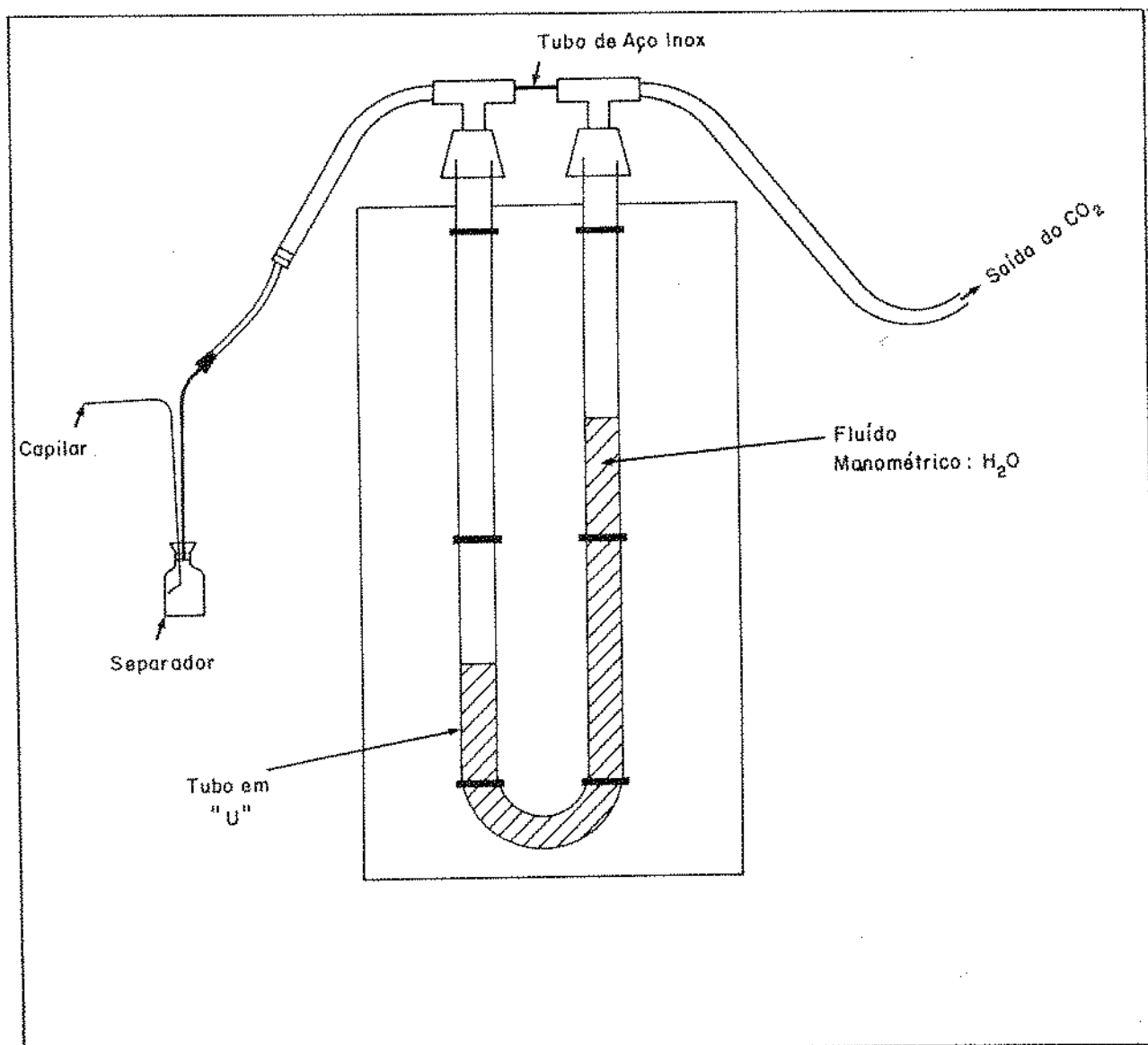


FIGURA 3-5-1: Montagem do medidor capilar utilizado para a medida da vazão do dióxido de carbono nos experimentos finais de extração do óleo essencial de capim-limão.

3-6- determinação da massa de dióxido de carbono

Conhecendo-se a vazão volumétrica do dióxido de carbono a cada intervalo de 1 minuto (obtido a partir da leitura da altura manométrica do medidor capilar previamente calibrado), a massa de dióxido de carbono utilizada pode ser calculada pela integral:

$$(3-5-1) \quad M = \int_0^t \dot{M}_{co_2} dt$$

Onde:

$$(3-5-2) \quad \dot{M}_{co_2} = Q_{co_2} \cdot \rho_{co_2}^s$$

A densidade do dióxido de carbono na saída do medidor capilar ($\rho_{co_2}^s$) foi determinada a partir dos dados de pressão ambiente e temperatura do dióxido de carbono registrado pelo termopar instalado no final da tubulação, por um programa em SAS o qual utiliza a equação de Peng-Robinson, elaborado por M. A. A. MEIRELLES.

A integral da equação (3-5-1) foi resolvida pelo método do trapézio, calculando a área do gráfico vazão mássica do dióxido de carbono versus tempo através do cálculo desta a cada intervalo de 1 minuto. Para o cálculo desta área foi considerada que está tem a forma geométrica de um trápézio em cada intervalo de 1 minuto. A medida da área entre um intervalo Δ de tempo entre t_1 e t_{1+1} será:

$$(3-5-3) \quad M_{(1+1)} = \frac{1}{2} \{ \dot{M}_{co_2}(t_1) + \dot{M}_{co_2}(t_{1+1}) \} (t_{1+1} - t_1)$$

A massa total será a soma de todas as áreas a cada intervalo de 1 minuto. Para o cálculo da massa de dióxido de carbono utilizando este procedimento foi elaborado um programa em SAS.

3-7- Determinação do diâmetro característico da partícula

Para a determinação do diâmetro característico das partículas de capim-limão foi retirada uma amostra de cada lote de matéria-prima (capim-limão) preparada (ver item 3-3). Desta amostra mediu-se as dimensões básicas de cada partícula (comprimento, largura e altura) utilizando-se um paquímetro. A partir da médias das dimensões das partículas foi calculado o volume médio destas com base na sua forma geométrica (foi considerada um paralelepípedo). O diâmetro característico da partícula de capim-limão para cada lote foi então calculado como o diâmetro da esfera com volume igual ao volume médio das partículas de capim-limão deste lote, como mostra a equação:

$$\bar{V}_{part} = \frac{\pi d_p^3}{6};$$

Onde: \bar{V}_{part} : Volume médio das partículas de capim limão considerando a forma destas um paralelepipedo.

d_p : Diâmetro característico da partícula de capim-limão.

3-8- Porosidade do leito de solidos

A porosidade do leito de sólidos fixo é definida como :

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{d_a}{d_r}$$

onde: V_v : Volume vazio na coluna extratora.

V_t : Volume total da coluna extratora.

d_a : Densidade aparente do capim-limão.

d_r : Densidade real do capim-limão.

3-8-1- determinação da densidade real do sólido

Para a determinação da densidade real do capim-limão utilizou-se a técnica de picnometria. Testou-se como fluidos picnométricos o uso de mercúrio e uma solução de CARBOXI-METIL-CELULOSE (CMC) á 2%. O uso da solução de CARBOXI-METIL-CELULOSE foi a que apresentou resultados mais satisfatórios.

Inicialmente determinou-se a densidade da solução de CARBOXI-METIL-CELULOSE, utilizando-se picnômetros previamente calibrados. Encheu-se o volume dos picnômetros com a solução de CMC, obtendo a massa da solução de CMC utilizada por diferença de peso, determinando assim sua densidade (massa de CMC utilizada/volume total do picnômetro).

Uma vez conhecida a densidade da solução de CMC, determinou-se a densidade real do capim-limão. Inicialmente colocou-se uma massa conhecida de capim-limão no picnômetro vazio, completando o volume deste com a solução de CMC, sendo realizada esta etapa sob agitação. Determinando-se a massa de CMC adicionada por diferença de peso do picnômetro com o capim-limão e a CMC pelo peso do picnômetro apenas com o capim-limão. A densidade do capim-limão é obtida pela razão entre a massa de capim-limão adicionada ao picnômetro e o volume ocupado por este (volume do picnômetro menos o volume da solução de CMC).

A densidade real do cravo-da-índia foi obtida de dados fornecidos por GERMER (1989).

3-8-2- determinação da densidade aparente do sólido

A densidade aparente para o caso de leito fixo foi calculada como sendo a razão entre a massa de sólidos empacotada na coluna extratora pelo volume total desta.

Nos experimentos preliminares realizados com o cravo-da-índia e com o capim-limão houve variação da massa de sólidos utilizados para empacotar a coluna, variando-se a densidade aparente destes experimentos.

Essa variação de massa para os experimentos com o capim-limão teve por objetivo determinar a quantidade necessária de material a ser utilizado no empacotamento da coluna extratora de tal modo a evitar a formação de um espaço vazio no início da coluna devido à alta pressão do solvente. Nos experimentos finais realizados com o capim-limão foram utilizadas uma mesma massa no empacotamento ($1,45 \times 10^{-1}$ kg), não sendo verificada a formação de espaços vazios na coluna.

3-9- Determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono líquido

A solubilidade é a concentração de um óleo no solvente que está em equilíbrio com a concentração de óleo na matriz sólida.

Admitindo-se que este óleo encontre-se puro dentro da matriz sólida podemos dizer que nos processos de extração a solubilidade do óleo essencial no dióxido de carbono líquido depende do equilíbrio entre a fase óleo, a fase solvente e a fase sólida que dissolve o óleo no condimento. Deste modo o equilíbrio é descrito por um sistema de três fases composto pelos sólidos, o óleo essencial e o solvente (FERREIRA et alii, 1992).

Admitindo-se que a matriz sólida não tenha nenhuma afinidade química ou física pelo óleo, isto é comporte-se como um suporte inerte, e que todas as substâncias se dissolvam no solvente na mesma proporção, ou seja, a composição do óleo essencial permanece constante nas duas fases, a solubilidade do óleo no dióxido de carbono dependerá apenas das condições de operação, pressão e temperatura (FERREIRA et alii, 1992).

O método adotado para medir a solubilidade dos óleos essenciais no dióxido de carbono líquido foi o dinâmico, que permite o uso do mesmo equipamento utilizado para o estudo da transferência de massa do processo.

Nesse método o dióxido de carbono, nas condições de operação atravessa uma coluna empacotada com o material do qual será extraído o óleo essencial. O fluxo do dióxido de carbono deve ser suficientemente pequeno de modo a garantir que o seu tempo de residência na coluna seja suficiente para torná-lo saturado com o óleo na saída da coluna extratora. Assim

enquanto a concentração do óleo no solvente saindo do extrator permanecer constante para uma determinada massa de solvente utilizada, podemos dizer que as condições de equilíbrio prevalecem na saída do extrator e que esta concentração corresponde à solubilidade do óleo no dióxido de carbono.

Quando observamos a curva de extração experimental massa de óleo extraído versus massa de solvente utilizado (ou tempo de extração para vazões de solvente constantes) verificamos que o período da extração no qual o solvente sai saturado do extrator corresponde a etapa linear desta curva, e a inclinação desta reta, quando utilizada a ordenada massa de solvente utilizada, corresponde ao valor da solubilidade do óleo nas condições de operação. Quando a ordenada empregada é o tempo de extração e a vazão do solvente é constante a solubilidade corresponderá ao valor da inclinação da reta da etapa linear multiplicado pela vazão do solvente.

Nos experimentos realizados com o capim-limão verificou-se que o tempo de residência do dióxido de carbono na coluna extratora era insuficiente para saturá-lo, sendo necessário modificar o processo para obter-se dados de solubilidade. Optou-se então por deixar o solvente em contato com a matriz sólida por um tempo suficientemente longo de modo a garantir que ocorresse a saturação do dióxido de carbono com o óleo no início do processo. Com esta modificação enquanto estiver saindo o dióxido de carbono contido inicialmente na coluna, este saíra saturado.

Para calcular a solubilidade a partir dos dados experimentais utilizou-se para os experimentos iniciais três procedimentos básicos. Estes procedimentos diferem basicamente no número de pontos experimentais massa de óleo extraída por massa de dióxido de carbono gasto num intervalo de tempo, a serem utilizados para o cálculo da solubilidade.

O primeiro procedimento empregado consiste em ajustar duas retas com inclinações diferentes aos pontos experimentais da curva de extração massa total de óleo extraída versus massa total de solvente consumida ou tempo de extração para vazões de solvente constantes, como mostra a FIGURA 3-9-1.

Para determinar os pontos experimentais que pertencem à primeira curva (reta 1), cuja inclinação multiplicada pela vazão do solvente corresponde ao valor da solubilidade do óleo essencial no dióxido de

carbono, e aqueles que pertencem à segunda curva (reta 2) e o ponto de intersecção das duas retas utilizou-se uma metodologia proposta por DRAPER & SMITH (1981). Nesta metodologia utilizam-se três variáveis bobas (X_1 , X_2 , X_3), elaborando com estas um modelo composto que engloba ambas as curvas, estimando-se posteriormente seus parâmetros pelo ajuste aos pontos experimentais (massa total de óleo extraído versus tempo de extração) pelo método dos mínimos quadrados lineares.

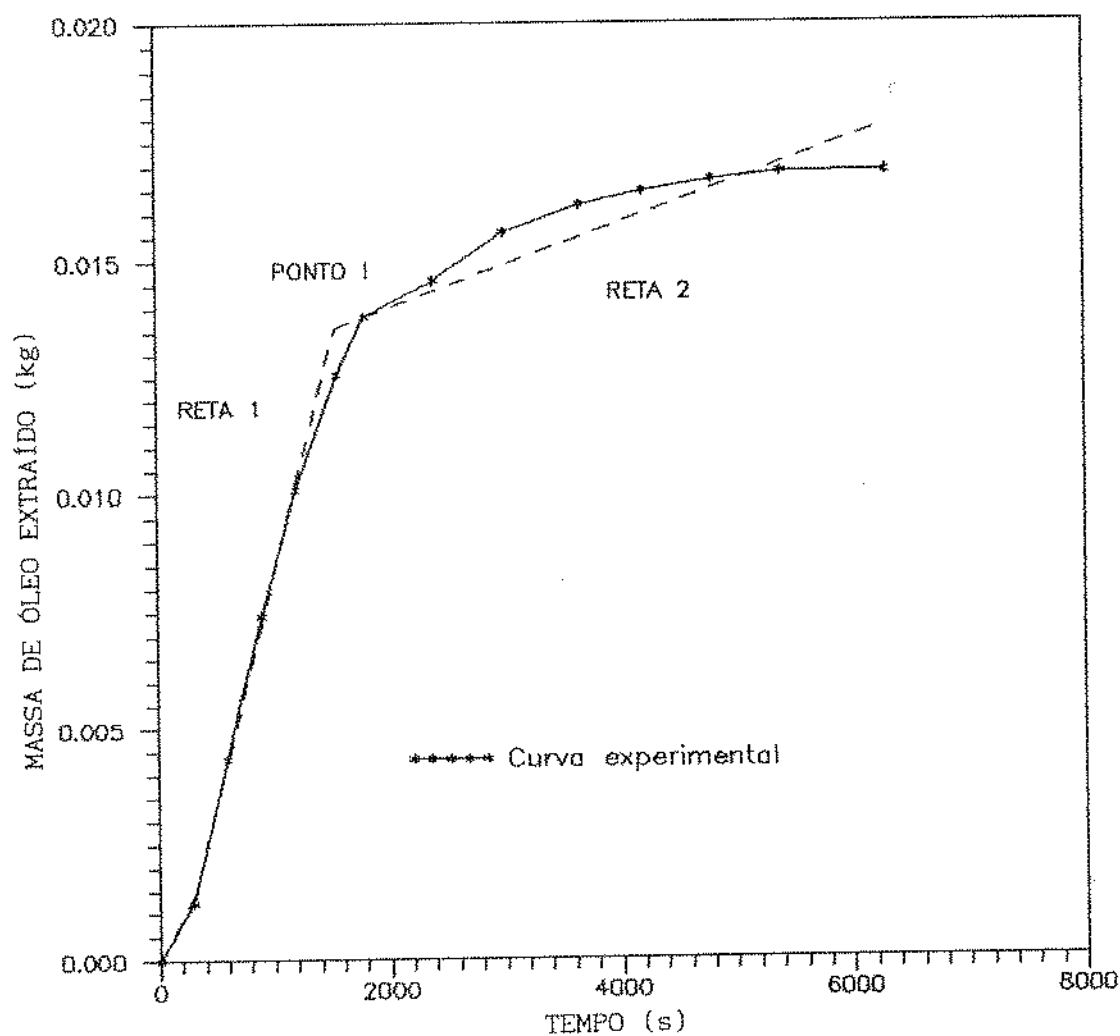


FIGURA 3-9-1: Ajuste de duas retas (reta 1 e reta 2) com inclinações diferentes aos pontos experimentais de uma curva de extração massa total de óleo extraída versus tempo de extração. Dados experimentais do teste 2 dos experimentos preliminares com cravo-da-india.

Inicialmente por um exame visual defini-se os pontos experimentais que pertencem a reta 1 e os que pertencem à reta 2. A primeira variável boba (X_1) utilizada no modelo recebe os valores dos pontos experimentais que devem pertencer a reta 1, e nos pontos que pertencem à reta 2 recebe o valor do último ponto experimental da reta 1. A segunda variável boba (X_2) recebe o valor zero nos pontos que pertencem à primeira reta e o valor do ponto experimental menos o valor do último ponto pertencente a reta 1. A terceira variável boba (X_3) é utilizada para determinar o ponto de intersecção das retas 1 e 2 (ponto I na FIGURA 3-9-1). Ela recebe o valor de 0 para os pontos pertencentes à primeira reta e o valor 1 para os demais. A TABELA 3-9-1 mostra os valores experimentais e valores atribuídos às variáveis bobas para os dados experimentais do teste 2. O seguinte modelo será utilizado para ajustar os dados experimentais:

$$(3-1) \quad Y = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \varepsilon$$

Onde: α_0 : valor da intersecção da reta 1 com o eixo Y;
 α_1 : valor da inclinação da reta 1;
 α_2 : valor da inclinação da reta 2;
 α_3 : distância vertical entre a reta 2 e a reta 1 no último ponto pertencente a reta 1;
 ε : erro aleatório do modelo.

Como α_1 é maior do que α_2 quando o valor de α_3 for negativo o ponto de intersecção das duas retas será à esquerda do último ponto experimental da reta 1.

Os parâmetros foram determinados realizando uma regressão linear utilizando-se o pacote estatístico SAS.

Com os valores dos parâmetros obtidos pode-se calcular a equação da reta 1 e 2, e o ponto de intersecção (I) destas. A inclinação da reta 1 multiplicada pela vazão (kg/s), desde que constante, corresponde ao valor da solubilidade do óleo essencial no dióxido de carbono, e o valor do ponto de intersecção corresponderá ao final da etapa linear da curva de extração.

Este procedimento deve ser repetido sucessivamente aumentando-se um ponto experimental nos pontos pertencentes a reta 1, retirando-o do conjunto de pontos da reta 2, e estimando-se novamente por regressão linear dos pontos experimentais ao modelo da equação 3-1 os parâmetros α_0 , α_1 , α_2

e α_3 até que a soma dos quadrados dos resíduos atinja um valor mínimo, determinando-se deste modo quais pontos alinham-se em cada reta. Com as equações obtidas para as combinações de dados com a menor soma dos resíduos determina-se a inclinação da reta 1 e o ponto que corresponde ao final da etapa linear (ponto I).

O segundo procedimento é semelhante ao anterior, e consiste em ajustar uma curva polinomial de segundo grau no lugar da reta 2 (ver FIGURA 3-9-2). São utilizadas três variáveis bobas (X_1 , X_2 e X_3) ajustando-se o seguinte modelo aos dados experimentais:

$$(3-2) \quad Y = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_{22} X_2^2 + \alpha_3 X_3 + \epsilon$$

Onde: α_2 e α_{22} : coeficientes do polinômio de segundo grau (curva 2);
 α_3 : distância vertical entre a curva 2 e a reta 1 no último ponto pertencente a reta 1;

Utiliza-se para as variáveis X_1 , X_2 e X_3 os mesmos valores atribuídos no caso anterior (ver TABELA 3-9-1). Para ajustar os dados experimentais ao modelo da equação 3-2 foi realizada uma regressão linear polinomial utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Para realizar a regressão foi empregado o procedimento PROC GLM do pacote estatístico SAS. A determinação dos pontos experimentais que pertencem à reta 1 e os que pertencem a curva polinomial de segundo grau (curva 2) foi semelhante ao procedimento anterior.

O terceiro procedimento consiste em padronizar os pontos experimentais (razão massa de óleo extraída por massa de dióxido de carbono consumido em um intervalo de tempo) utilizados para o cálculo da solubilidade, fixando os intervalos de tempos utilizados. Os intervalos de tempo de extração utilizados foram de 300 à 1200 segundos, que correspondem a três pontos experimentais. Com a utilização desta metodologia o número de pontos empregados para calcular a solubilidade será sempre o mesmo para todos os experimentos. Este procedimento elimina o primeiro ponto experimental (0 a 300 segundos de extração), que corresponde ao período onde o sistema se estabiliza. Para obter o valor da solubilidade foi calculado a média da razão massa de óleo extraído por massa de dióxido de carbono consumido nestes três intervalos de tempo pré fixados (300 a 600, 600 a 900 e 900 a 1200 segundos) utilizando-se o procedimento PROC MEANS do

pacote estatístico SAS.

TABELA 3-9-1: Valores experimentais (X,Y) e adotados para as variáveis bobas (X_1 , X_2 , X_3) para o teste $n=2$.

OBS N ^o	Y [*]	X ^{**}	X ₁	X ₂	X ₃
1	1,2376	5	5	0	0
2	4,3435	10	10	0	0
3	7,4338	15	15	0	0
4	10,0940	20	20	0	1
5	12,5575	26	20	6	1
6	13,8131	30	20	10	1
7	14,5837	40	20	20	1
8	15,5989	50	20	30	1
9	16,1792	61	20	40	1
10	16,4707	70	20	50	1
11	16,7199	80	20	60	1
12	16,7199	90	20	70	1
13	16,8825	105	20	85	1

* Massa total de óleo extraída ($\times 10^{-3}$ kg)

** Tempo de extração (min)

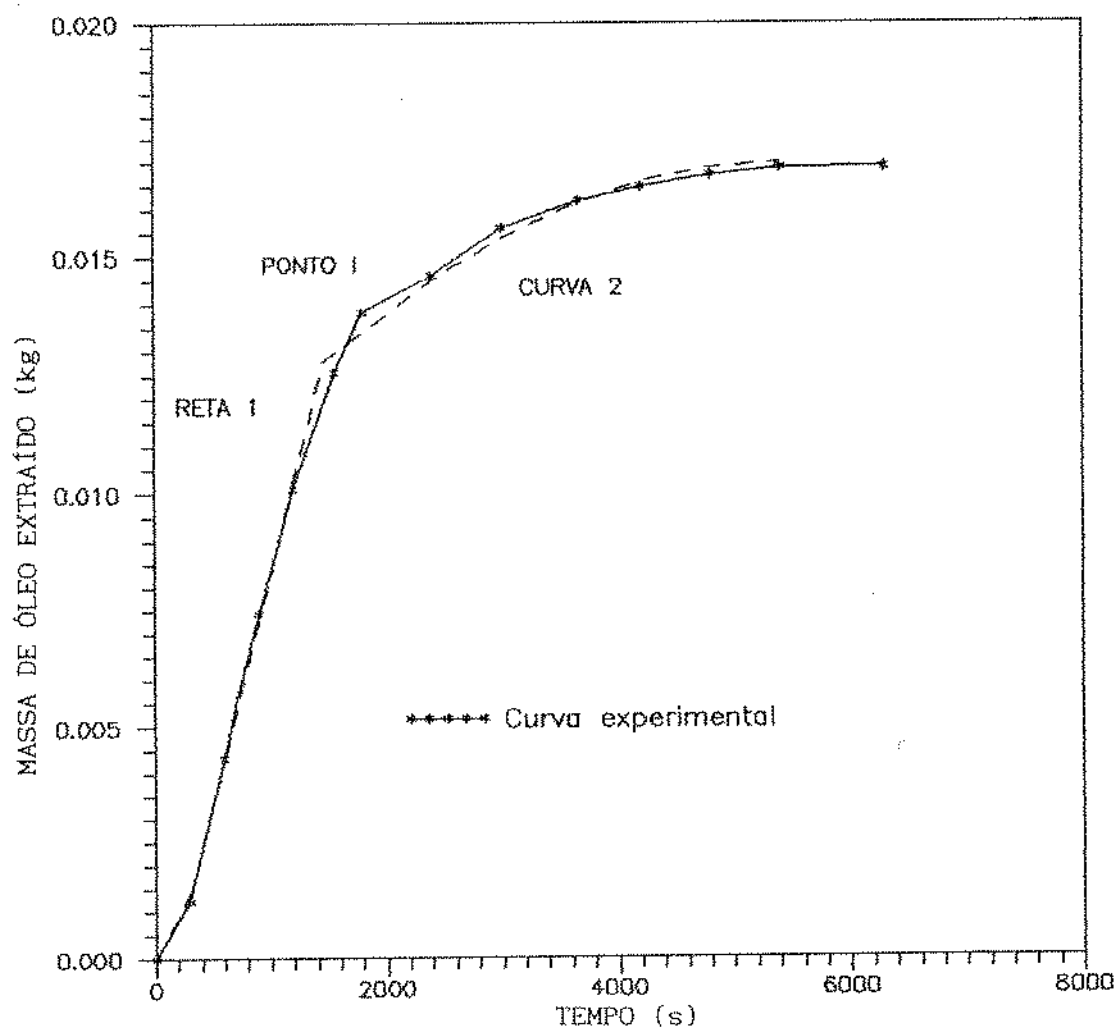


FIGURA 3-9-2: Ajuste de uma reta (reta 1) e uma curva polinomial de segundo grau (curva 2) aos pontos experimentais da curva de extração massa total de óleo extraído versus tempo de extração. Dados experimentais do teste 2 dos experimentos preliminares.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4-1- Testes preliminares: extração de óleos essenciais de cravo-da-índia e capim-limão

Ao se realizar os primeiros experimentos de extração do óleo essencial de capim-limão, utilizando o equipamento adotado por FERREIRA (1991), não se conseguiu, pelo menos aparentemente, a extração deste além de se observar problemas de entupimento do equipamento como comentado no item 3-2.

A obstrução do fluxo em algum ponto da linha de perda de carga deve-se ao problema de solidificação de alguns componentes do óleo essencial durante o processo de despressurização da mistura óleo essencial-solvente. Diversos fatores podem ter causados essa deposição, entre eles um aquecimento inadequado do sistema de perda de carga permitindo que a mistura atingisse a temperatura de fusão de alguns componentes do óleo na pressão do sistema, perda de carga concentrada num ponto do sistema com aquecimento inadequado e utilização de temperaturas muito elevadas nas regiões onde a mistura óleo essencial-solvente estão a elevadas pressões e a vazão é muito baixa. Neste último caso o solvente pode passar para o estado gasoso, caso a pressão seja inferior a pressão crítica. Neste estado o solvente possui um baixo poder de solvatação, ocorrendo a deposição do óleo no sistema de perda de carga que não será arrastado devido à vazão do solvente ser muito baixa.

Diversas alternativas para promover a despressurização da mistura óleo essencial-dióxido de carbono foram testadas, sendo que algumas, apesar de serem viáveis para a extração do óleo essencial de cravo-da-índia, mostraram-se inadequadas para o caso do capim-limão.

Na TABELA 4-1-1 encontram-se listados os experimentos com cravo-da-índia e as condições de operação os quais foram realizados sem problemas operacionais (vazamentos, fluxos elevados de solvente, congelamento da tubulação, etc).

Na TABELA 4-1-2 estão listados os experimentos preliminares realizados com o capim-limão. Nestes experimentos com capim-limão a vazão foi monitorada com o uso de um rotâmetro ou um manômetro de mercúrio

adaptado na tubulação de saída do separador, sendo no final determinada por deslocamento de coluna de água. Essa medida não será reportada devido ao fato de no final do experimento a vazão ser muito inferior àquela observada ao longo do experimento.

TABELA 4-1-1: Condições de operação dos testes preliminares para o cravo-da-índia e montagem de equipamento utilizado. T = 289.15 K (Tr = 0.95), P = 6,6 MPa (Pr = 0.89) e $\rho_r = 1.70$.

T E S T E ^a	TEMPO TOTAL DE EXTRAÇÃO (s)	VAZÃO DO CO2 10^{-5} Kg/s	ϵ	RENDI MENTO TOTAL ^b (%)	TEMPO DE CONTATO INICIAL (s)	N. ^o DA MONTAGEM DO EQUIPAMENTO ^c
01	5400	1,33	0,39	12,23	-	3
02	6300	1,18	0,38	12,23	-	3
03	6000	1,07	0,42	11,03	-	5
04	7200	1,03	0,44	5,23	9000	5
05	7200	0,10	0,42	0,87	-	5
06	5400	0,72	0,42		18000	5
07	10560	0,2		2,9	-	5
08	12000	2,42	0,33	9,73	-	6
09	9120	3,80	0,31	11,25	3600	6
10	3600	3,63		8,94	-	6

^aObs: Para os testes 1 e 2 foi utilizado um lote de matéria-prima diferente dos demais testes.

^bRendimento total calculado ao final do experimento sendo expresso em porcentagem de óleo extraído com base em sólidos totais.

^cVer apêndice 1.

TABELA 4-1-2: Condições de operação para os testes preliminares com o capim-limão e montagem do equipamento utilizado. $T = 289,15 \text{ K}$ ($T_r = 0,95$), $P = 6,6 \text{ MPa}$ ($P_r = 0,89$) e $\rho_r = 1,70$.

T E S T E	TEMPO DE EXTRAÇÃO TOTAL (s)	ϵ	RENDI MENTO TOTAL ^c (%)	TEMPO DE CONTATO INICIAL (s)	N ^o DA MONTAGEM DO EQUIPAMENTO ^d
1 ^a	12000	0,51	0,19	-	3
2 ^a	13200	0,50	0,2	-	3
3 ^a	15000	0,47	0,19	-	3
4 ^b	10980	0,55	0,1	-	4
5 ^a	6300	0,51	0,03	-	4
6 ^b	6600	0,51	0,02	-	4
7 ^a	7200	0,51	0,04	-	4
8 ^b	7800	0,46	0,12	-	5
9 ^b	14520	0,51	0,32	13800	6
10 ^b	5400	0,51	0,23	14400	6
11 ^b	9600	0,46	-	14400	6
12 ^b	10200	0,51	0,22	14400	6
13 ^b	6600	0,4	0,25	14400	6

^aExperimentos onde obteve-se apenas a fração oleosa transparente do óleo essencial de capim-limão.

^bExperimentos onde obteve-se também a fração oleosa viscosa de coloração amarela do óleo essencial de capim-limão.

^cRendimento total calculado ao final do experimento sendo expresso em porcentagem de óleo extraído com base em sólidos totais.

^dVer apêndice 1.

4-1-1- sistemas de perda de carga testados

4-1-1-1- coluna empacotada

No teste o qual avaliou-se o efeito da utilização de uma coluna empacotada com esferas de vidro (montagem n.º 1, ver apêndice 1) para promover a despressurização da mistura óleo essencial-dióxido de carbono verificou-se dois problemas: a maior parte do óleo ficou retida na coluna empacotada e a vazão do solvente (dióxido de carbono) obtida foi muito alta, dificultando a coleta do óleo.

A perda de carga promovida pela coluna juntamente com a promovida pela válvula micrométrica e o filtro não foram suficientes para diminuir o fluxo do dióxido de carbono a uma faixa que possibilitasse a coleta do óleo extraído. Como a perda de carga na coluna foi pequena e concomitantemente houve um elevado aquecimento desta, o dióxido de carbono pode ter passado para o estado gasoso, perdendo o seu poder de solvatação e ficando o óleo essencial extraído pelo dióxido de carbono retido na coluna empacotada.

Deste modo conclui-se que promover a perda de carga com coluna empacotada é inadequado para experimentos nos quais pretende-se estudar o processo de transferência de massa. Quando deseja-se apenas verificar a porcentagem de óleo extraído e sua natureza química pode-se utilizar este método para promover a separação da mistura óleo-dióxido de carbono, desde que seja bem dimensionado para garantir que todo óleo fique retido na coluna empacotada e evitar possíveis perdas de óleo por arraste. Mas nesse caso será necessário ao final do experimento retirar o óleo essencial da coluna empacotada lavando-a com um solvente adequado.

4-1-1-2- serpentinas

4-1-1-2-1- influência do diâmetro e comprimento da tubulação de perda de carga

Utilizou-se serpentinas de dois diâmetros internos; $1,0 \times 10^{-3}$ m e $2,0 \times 10^{-5}$ m (capilar) para promover a perda de carga da mistura óleo essencial-dióxido de carbono em diferentes montagens como descritas no apêndice 1.

Inicialmente o objetivo era tentar promover a perda de carga de uma forma mais gradual, utilizando-se somente 10 m da serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3}$ m (montagem n° 2) após o filtro e a válvula micrométrica. Mas a perda de carga promovida foi insuficiente para despressurizar a mistura, e além da vazão do solvente obtida ter sido muito alta não sendo possível a coleta do óleo extraído no separador, este no final da linha chegava ainda pressurizado e ao ser lançado na atmosfera a absorção de calor era grande promovendo o congelamento de toda a tubulação não aquecida. Tentou-se coletar o óleo colocando-se no separador água, com o objetivo de amortecer o impacto provocado pelo fluxo alto do dióxido de carbono, mas esta foi congelada ao ser colocada em contato com a corrente de dióxido de carbono.

Outra modificação testada (montagem n° 3, ver apêndice 1) foi aquecer a mistura óleo essencial-dióxido de carbono antes desta sofrer perda de pressão maiores. Esse aquecimento visava garantir que ao ocorrer a despressurização da mistura esta não alcançaria temperaturas baixas o suficiente para promover a solidificação dos componentes do óleo essencial.

A influência de dois parâmetros nesta montagem foi analisada na tentativa de verificar qual deles influenciava mais o processo de despressurização. Estes dois parâmetros foram o comprimento da serpentina utilizada (5,65 m, 10 m e 1 m) e a temperatura de aquecimento desta (313 K, 333 K, 343 K e 363 K).

Com relação ao tamanho da serpentina utilizada neste módulo verificou-se que quando o comprimento utilizado era muito grande (10 m) não obtinha-se sucesso no experimento, iniciando este com uma vazão normal mas logo em seguida verificava-se a obstrução do fluxo, já para comprimentos

menores (1 m e 5,65 m) o experimento era realizado normalmente sem qualquer problema de obstrução.

Uma possível explicação para o fato de ocorrer entupimento quando o tamanho da serpentina utilizado era grande é que estes experimentos iniciais foram executados a pressões menores do que a pressão crítica do dióxido de carbono, e deste modo ao elevar a temperatura do solvente, conforme o tamanho da serpentina que promove a queda da pressão da mistura, esta pode ter entrado na região de mudança de fase, passando o dióxido de carbono para o estado gasoso e ocorrendo uma drástica queda da sua densidade, diminuindo conseqüentemente seu poder de solvatação ficando o óleo essencial retido na tubulação. Devido a grande absorção de calor durante a mudança de fase do dióxido de carbono pode ocorrer a solidificação de alguns componentes do óleo que obstruem o fluxo. Além disso nessa região de operação com pequenas quedas da pressão da mistura há uma alteração da solubilidade do óleo essencial no solvente, deste modo parte do óleo precipita-se sendo apenas arrastado pelo solvente. Assim quanto maior a serpentina, maior será a dificuldade de arrastar o óleo.

Como comentado no item 3-1-1 ao realizar os experimentos utilizando a montagem n^o 3 para o capim-limão conseguiu-se extrair apenas uma fração oleosa transparente, ficando retido no primeiro módulo da tubulação, no filtro e na válvula micrométrica uma grande quantidade de óleo de coloração amarela. Deste modo, um sistema de perda de carga que foi efetivo para o cravo-da-índia foi inadequado para o capim-limão. Isso deve-se ao fato do óleo de capim-limão possuir uma solubilidade bem inferior ao do cravo (na ordem de 100 vezes menor), além de ser bem mais viscoso. Essas características fazem com que seu comportamento de escoamento seja diferente do óleo de cravo-da-índia.

Optou-se então por operar com um comprimento de serpentina menor, 1 m, (montagem n^o 4), além de eliminar o uso do filtro, peça onde verificava-se durante a limpeza um maior depósito do óleo com coloração esbranquiçada e muito viscoso. Nesses experimentos obteve-se a extração da fração oleosa mais viscosa de maneira descontínua, mas devido ao fato da vazão ser mais elevada do que a obtida com a montagem anterior, o rendimento era menor. Isso pode ser devido à evaporação da fração oleosa transparente provocada pela elevada vazão do solvente. Este fato pode ser observado na FIGURA 4-1-1 que mostra a curva de extração do óleo essencial

de capim-limão num experimento realizado com a montagem n° 3, teste 3 onde o comprimento do primeiro módulo de tubulação utilizado foi 5,65 m; e com a montagem n° 4, teste 4, onde o comprimento utilizado do primeiro módulo foi de 1 m, sendo ambos aquecidos a uma temperatura de cerca de 333 K. Observa-se pela forma da curva do teste 4 que a extração do óleo mais viscoso ocorre descontinuamente, sendo que este óleo não foi coletado em todos os frascos.

Com a serpentina de 1 m (montagem n° 4) e para a extração do óleo essencial de capim-limão, variou-se a temperatura de aquecimento do primeiro módulo da serpentina, operando-se em quatro faixas: 313 K (teste 7), 333 K (teste 4), 343 K (teste 6) e 373 K (teste 5). Observou-se que tanto para o aquecimento feito na faixa de temperatura menor (313 K), como na maior (373 K), obteve-se apenas a extração de uma fração oleosa transparente e quando operou-se nas duas faixas intermediárias obteve-se a extração da fração do óleo de coloração amarela, sendo que na temperatura de aquecimento de 333 K obteve-se um rendimento bem superior que na de 343 K, como mostra a FIGURA 4-1-2. Uma possível explicação para o efeito da temperatura de aquecimento desta serpentina pode ser devido à influência desta na densidade do dióxido de carbono, e consequentemente no seu poder de solvatação. Ao operar-se na faixa mais elevada de temperatura (373 K), o aquecimento pode ter sido muito drástico acarretando a mudança de fase do dióxido de carbono do estado líquido para o gasoso, uma vez que a pressão de operação deste teste foi inferior a pressão crítica, permanecendo o óleo essencial de capim-limão na serpentina, sendo extraído apenas a fração mais volátil deste. Já na faixa de 333 K e 343 K a densidade do dióxido de carbono possivelmente era maior, permitindo que uma pequena porcentagem do óleo passasse pela válvula micrométrica. Na temperatura inferior talvez o aquecimento tenha sido insuficiente para evitar a solidificação de alguns componentes do óleo, pois nesta temperatura a vazão caiu rapidamente após um pequeno tempo de extração.

O rendimento obtido com a temperatura de aquecimento do primeiro módulo da serpentina de expansão de 313 K foi superior ao do experimento a temperatura de 343 K, no qual obteve-se também a extração da fração oleosa de coloração amarela do óleo essencial de capim-limão (ver FIGURA 4-1-2). Neste último teste a fração oleosa transparente do óleo essencial de capim-limão foi em grande parte evaporada devido ao fluxo do solvente

(dióxido de carbono), que foi bem superior aos dos demais testes realizados com a mesma montagem, observação feita através do acompanhamento da vazão durante o transcorrer destes experimentos.

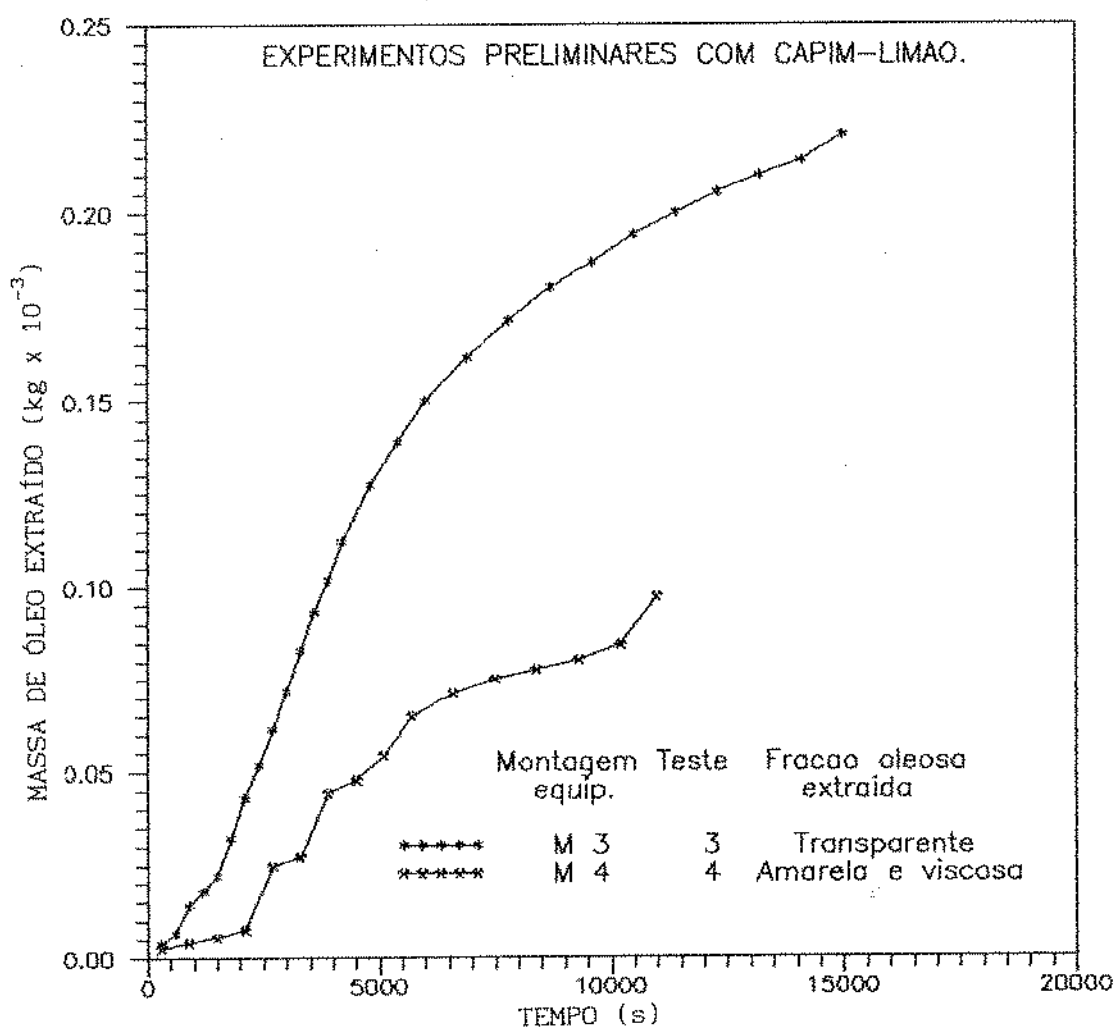


FIGURA 4-1-1: Efeito da montagem da linha de despressurização na fração do óleo essencial de capim-limão obtido e no rendimento da extração. Obs: A vazão do teste 4 foi superior a vazão do teste 3.

Conforme a mistura do óleo essencial-dióxido de carbono escoar pela serpentina de expansão ocorre uma queda de sua pressão e consequentemente do poder de solvatação do dióxido de carbono. Deste modo durante este escoamento ocorrerá uma diminuição da porcentagem de óleo solubilizado no solvente, aumentando a porcentagem de óleo que é arrastado por este. Para o óleo essencial de cravo-da-índia verifica-se que não existe muita resistência a esse arraste, uma vez que a vazão é praticamente constante durante todo o experimento. Mas isso não ocorre com o óleo essencial de capim-limão, que possui uma viscosidade bem superior, sendo que nesse caso há uma maior resistência ao arraste pelo solvente. Este fato pode ser demonstrado pelo fato de que nos experimentos onde conseguiu-se obter o óleo de capim-limão com a montagem n° 4 (testes 4 e 6) este não era extraído de forma contínua, sendo coletado apenas em alguns frascos. Como foi verificado que parte do escoamento do óleo essencial pela tubulação deve-se ao arraste deste pelo dióxido de carbono, optou-se então por trabalhar com o capilar, uma vez que ao diminuir o diâmetro interno da tubulação favorecer-se-ia o escoamento por arraste do óleo já precipitado.

Ao alterar o sistema de despressurização para a montagem n° 5, usando o capilar no primeiro módulo da tubulação, aumentou-se o rendimento da extração como pode ser observado na FIGURA 4-1-3. Mas a saída da fração oleosa de coloração amarela foi verificada somente após 48000 segundos de extração. Esse fato levou a optar-se pela alteração do método de extração, pois mostrava que o tempo de residência do dióxido de carbono na coluna era insuficiente para este se saturar, não sendo possível obter dados de solubilidade juntamente com o estudo da transferência de massa. Deste modo passou-se a deixar o dióxido de carbono por um determinado tempo em repouso na coluna em contato com a matriz sólida nos experimentos utilizados para determinar a solubilidade do óleo no dióxido de carbono. Devido ao depósito de óleo encontrado no filtro, válvula micrométrica e uniões ao realizar a limpeza manual das peças optou-se por eliminá-las definitivamente da montagem da linha de despressurização da mistura óleo essencial-dióxido de carbono nos experimentos posteriores realizados com o capim-limão.

Ao utilizar somente o capilar para promover a perda de carga, nos experimentos com tempo de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida, obteve-se uma extração contínua do óleo essencial do capim-limão. Com essa montagem (montagem n° 6, ver apêndice 2) utilizou-se

dois comprimentos de capilar, 5 m e 7,5 m. Nos experimentos com 5 m o fluxo foi maior, ocorrendo porém problemas de obstruções do fluxo do solvente, fato que não ocorreu com a utilização do comprimento de 7,5 m.

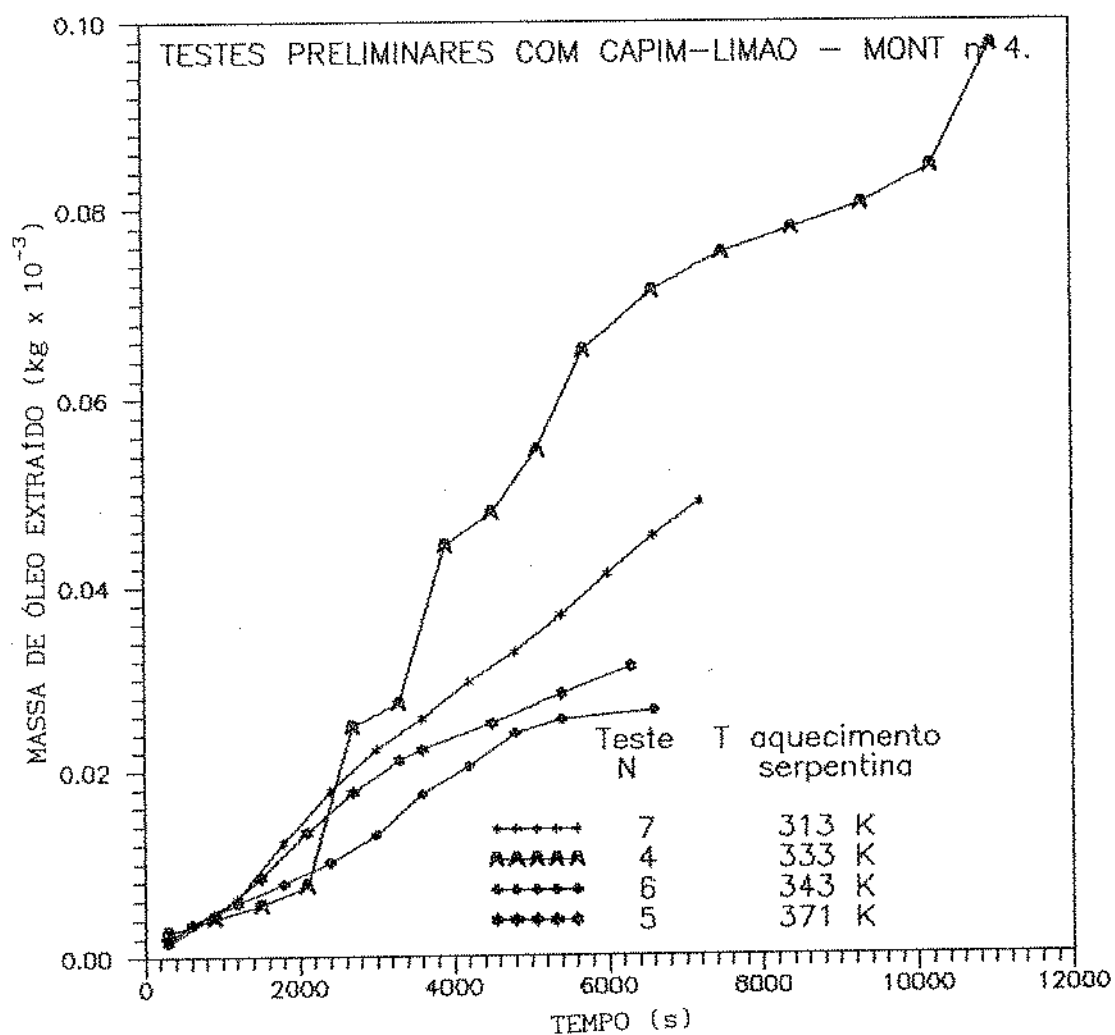


FIGURA 4-1-2: Efeito da temperatura na fração do óleo essencial de capim-limão obtido. Montagem utilizada na linha de despressurização: n° 4.

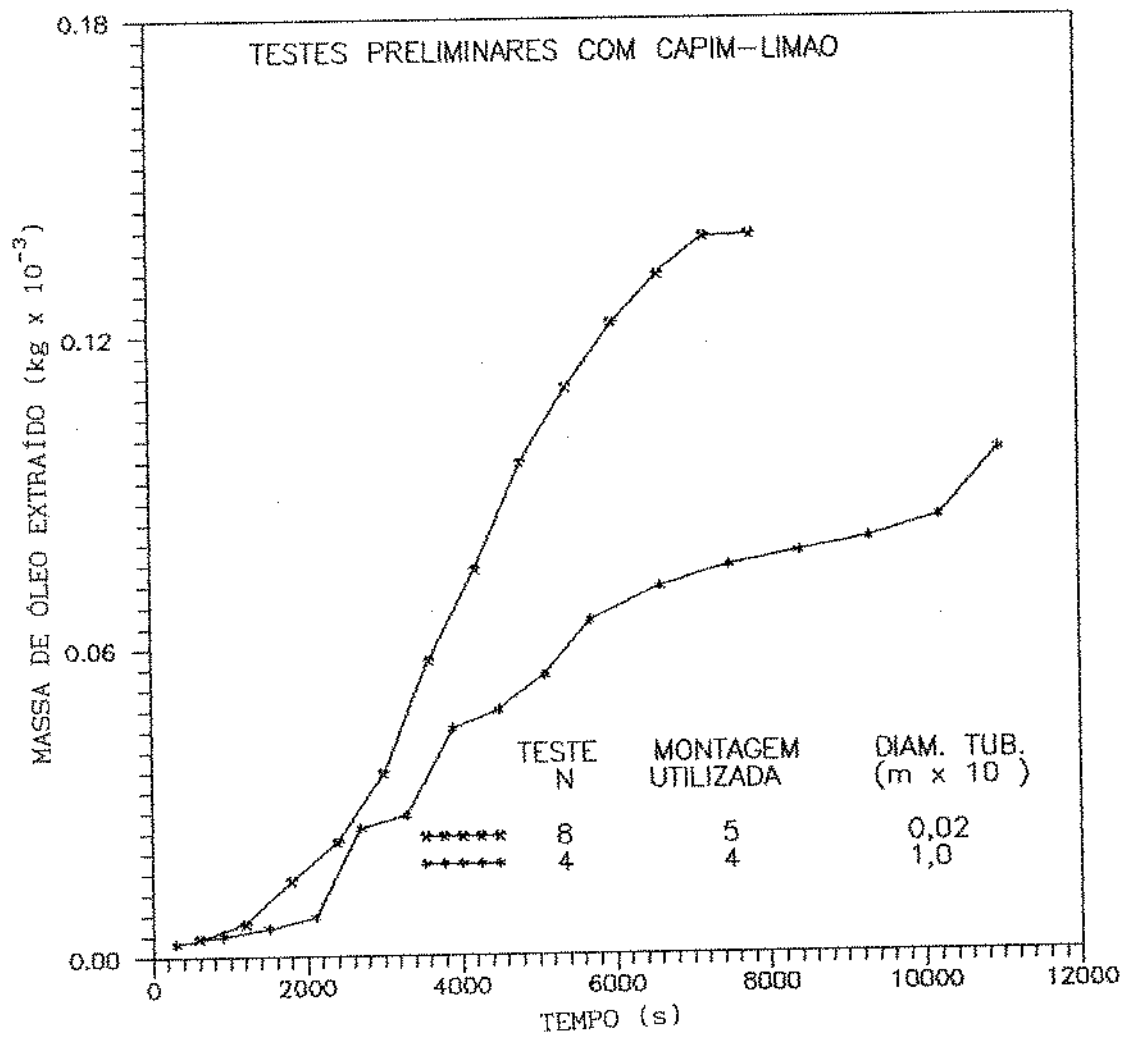


FIGURA 4-1-3: Influência do diâmetro da serpentina de expansão no rendimento da extração do óleo essencial de capim-limão.

4-1-2- solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia

Para obter-se a solubilidade do óleo essencial no dióxido de carbono é necessário que o tempo de residência do dióxido de carbono na coluna extratora seja suficiente para garantir sua saturação na saída da coluna extratora. O fato da curva de extração (massa total de óleo extraído versus massa total de dióxido de carbono consumido) ter um comportamento inicial linear não garante que dióxido de carbono esteja saindo saturado do extrator. Este comportamento linear indica que a concentração de óleo no dióxido de carbono no final do extrator é constante, e quando a vazão do solvente é constante indica também que a taxa de extração (kg de óleo extraído por tempo) é constante neste período.

Em algumas extrações realizadas com o cravo-da-índia devido às condições operacionais não se obteve a saturação do dióxido de carbono na saída da coluna extratora. Isso ocorreu nos testes de números 1, 8 e 10. Devido à vazão elevada do dióxido de carbono este deixou a coluna antes de estar completamente saturado com o óleo essencial de cravo-da-índia. Isto ocorreu também em alguns experimentos que tiveram um tempo de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz-sólida (cravo-da-índia), nos testes de números 4, 6 e 9, como será discutido no item 4-1-3-1.

Deste modo foram utilizados apenas os testes de números 2, 3, 5 e 7 para o cálculo da solubilidade. Esses testes foram realizados a pressão de 6,6 MPa e temperatura de 289,15 K. Verificou-se que a solubilidade variou conforme a matéria-prima utilizada (ver TABELA 4-1-3).

Nas TABELAS 4-1-3 a, b e c encontram-se os valores de solubilidade calculados utilizando-se os seguintes procedimentos (ver item 3-9): (a) ajuste de duas retas à curva de extração experimental, (b) ajuste de uma reta e uma curva polinômial quadrática à curva de extração experimental, para os testes de números 2 e 3, e (c) utilização da média dos pontos experimentais (massa de óleo extraído por massa de dióxido de carbono consumido em um determinado intervalo de tempo) de 300 a 1200 segundos, realizada para todos os testes, onde observou-se a ocorrência da saturação do dióxido de carbono.

Nos testes 5 e 7 não foi possível empregar o método de ajuste de duas curvas devido ao fato destes terem sido paralizados durante o período

de taxa constante de extração.

Dos resultados mostrados nas TABELAS 4-1-3 a, b e c verificamos que existe diferença significativa no valor da solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia no dióxido de carbono de acordo com o lote de matéria-prima utilizado. Trabalhando-se com dois lotes diferentes de cravo-da-índia verificou-se diferenças da ordem de 60% no valor obtido para a solubilidade..

Com relação aos procedimentos utilizados para calcular a solubilidade verifica-se que não houve diferença entre os resultados obtidos para os procedimentos a (ajuste de duas retas) e b (ajuste de uma reta e uma curva polinômial de segundo grau), existindo uma pequena diferença não significativa destes com o procedimento c.

Ao utilizar-se o procedimento a para o cálculo da solubilidade admite-se a hipótese que o processo de extração pode-ser descrito por duas retas, ou seja por dois períodos de taxa de extração constante.

TABELA 4-1-3-a: Resultados do cálculo da solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia utilizando o procedimento de ajuste de duas retas aos pontos experimentais da curva de extração massa de óleo extraído versus tempo de extração. Condições de operação: P = 6,6 MPa, T = 289,15 K.

T E S T E	PROCEDIMENTO A				
	AJUSTE DE DUAS RETAS (R1 e R2)				
	EQUAÇÃO DE R1 ^a	EQUAÇÃO DE R2 ^a	TAXA CONST. EXTRAÇÃO (kg óleo/s)	TEMPO TAXA CONST (s)	SOLUBILIDADE (kg óleo / kg CO ₂) ± σ ^c
^b 2	Y=-1,6+0,59X	Y=12,2+0,054X	9,8 x 10 ⁻⁶	1544	0,83 ± 0,07
3	Y=-0,1+0,34X	Y=7,58+0,084X	5,6 x 10 ⁻⁶	1800	0,53 ± 0,04

^a [Y] = 10³ kg; [X] = 6,0x10¹ s,

^b No teste 2 foi utilizado matéria-prima diferente dos demais testes.

^c Desvio padrão.

TABELA 4-1-3-b: Resultados do cálculo da solubilidade do óleo essencial do cravo-da-índia utilizando o procedimento de ajuste de uma reta e um polinômio de segundo grau aos pontos experimentais da curva de extração massa de óleo extraído *versus* tempo de extração. Condições de operação: P = 6,6 MPa, T = 289,15 K.

T E S T E	PROCEDIMENTO B				
	AJUSTE DE UMA RETA (R1) E UMA CURVA POLIN QUADRÁTICA (C2)				
	EQUAÇÃO DE R1 ^a	EQUAÇÃO DE C2 ^a	TAXA CONST. EXTRAÇÃO (kg óleo/s)	TEMPO TAXA CONST (s)	SOLUBILIDADE (kg óleo / kg CO ₂) ± σ ^c
2 ^b	Y=-1,6+0,59X	Y=8,88+0,18X -0,001X ²	9,8 x 10 ⁻⁶	1462	0,83 ± 0,03
3	Y=-0,1+0,34X	Y=2,67+0,25X -0,0014X ²	5,6 x 10 ⁻⁶	1140	0,53 ± 0,01

^a [Y] = 10⁻³ kg; [X] = 6,0 x 10¹ s.

^b No teste 2 foi utilizado matéria-prima diferente dos demais testes.

^c Desvio padrão.

TABELA 4-1-3-c: Resultados do cálculo da solubilidade do óleo essencial do cravo-da-índia utilizando o procedimento da média da razão massa de óleo extraído por massa de dióxido de carbono consumido dos pontos experimentais em intervalos de tempo pré-fixados. Condições de operação: P = 6,6 MPa, T = 289,15 K.

	PROCEDIMENTO C	
	MÉDIA DOS VALORES EXP. p/ TEMPOS DE 300 a 1200	
	SOLUBILIDADE (kg ÓLEO /kg CO ₂) ± σ ^b	
2 ^a	0,83 ± 0,07	
3	0,51 ± 0,06	
5	0,4 ± 0,2	
7	0,4 ± 0,1	

^a No teste 2 foi utilizado matéria-prima diferente dos demais testes

Como discutido anteriormente a curva de extração do óleo essencial de cravo-da-índia pode ser dividida em três etapas a saber: primeira etapa, de taxa de extração constante; segunda etapa, de taxa de extração decrescente e a terceira, a etapa difusional (ver item 2-8-3). Pela análise da FIGURA 3-9-1 (ver item 3-9) verifica-se que a etapa de taxa constante de extração da curva de extração e a etapa difusional podem ser ajustadas por retas, admitindo-se que estas possuem taxas de extração constantes. Mas ao ajustar o modelo de duas retas aos dados experimentais, este não descreve a etapa de taxa decrescente de extração (segunda etapa) da curva de extração, sendo os pontos experimentais desta etapa diluídos na primeira e terceira etapas, isto é nas retas 1 e 2 obtidas por este procedimento. Deste modo ao obter-se o valor da solubilidade pela inclinação da reta 1 da curva de extração (massa total de óleo extraída versus massa de dióxido de carbono consumido) esta incorpora também pontos experimentais que apresentam taxas decrescente de extração e que pertencem a segunda etapa não descrita por este procedimento.

A utilização do procedimento B, onde é ajustado uma curva polinomial de segundo grau em lugar da reta 2 do procedimento anterior teve por objetivo diminuir a influência dos pontos experimentais do período da taxa de extração decrescente na reta 1 (etapa linear da curva de extração).

Observamos na TABELA 4-1-3 que a equação obtida para a reta 1, nos testes analisados, foi a mesma utilizando ambos procedimentos. Obteve-se também as mesmas taxas de extração, ocorrendo uma influência apenas no tempo de taxa de extração constante que diminui ao ajustar-se uma curva polinômial de segundo grau em lugar da reta 2. Esse fato mostra que utilizando-se o procedimento 2 diminui-se o número de pontos experimentais empregados no ajuste da reta 1.

Outro inconveniente destes dois procedimentos é a influência do número de pontos experimentais utilizados no cálculo da solubilidade. Deste modo num mesmo experimento ao utilizar-se um número maior ou menor de pontos experimentais, ocorre uma variação nas equações das curvas obtidas. Devido a estes inconvenientes: não descrição da etapa de taxa decrescente de extração no modelo ajustado aos dados experimentais e a influência do tempo de experimento nas curvas obtidas, optou-se por utilizar o procedimento c para o cálculo da solubilidade nos demais experimentos.

Nos testes preliminares realizados com o capim-limão não chegou-se a obter dados de solubilidade sendo estes calculados apenas para os experimentos finais (ver item 4-2-2).

4-1-3- curvas de extração

Nesse item não serão discutidas as curvas de extração dos experimentos preliminares realizados com o capim-limão. Nestes experimentos a vazão foi apenas monitorada durante o período de extração sendo medida apenas no final do experimento, utilizando-se o método de deslocamento de coluna de água. Como a vazão do solvente variou durante o experimento, esta medida da vazão do solvente no final do experimento não pode ser utilizada para calcular a massa de dióxido de carbono consumida ao longo do experimento, necessária para construção da curva de extração (massa de óleo total versus massa de dióxido de carbono). As curvas de extração para o capim-limão serão analisadas apenas para os experimentos finais.

As curvas de extração do óleo essencial de cravo-da-índia descritas por GERMER (1989) podem ser divididas em três períodos distintos: período de taxa constante de extração, período de taxa de extração decrescente e período difusional, como descrito no item 2-8-3.

4-1-3-1- efeito do contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida.

Alterou-se o método de medida de solubilidade, deixando o dióxido de carbono em contato inicialmente com a matriz sólida por um longo período, com o objetivo de garantir a saturação deste ao sair da coluna extratora. Esta modificação era necessária para obter dados de solubilidade para o capim-limão no dióxido de carbono pois em função do óleo estar contido dentro da partícula do capim-limão o tempo de residência do dióxido de carbono na coluna era insuficiente para saturá-lo. Esta modificação foi testada inicialmente com o cravo-da-índia antes de ser aplicada nos experimentos com o capim-limão.

Nestes experimentos verificou-se que devido ao valor da solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia no dióxido de carbono, na faixa de 0,4 a 0,8 kg óleo/kg dióxido de carbono, não ocorreu a saturação do dióxido de carbono contido inicialmente na coluna. Este fato ocorreu porque a quantidade total do óleo essencial presente no cravo-da-índia era insuficiente para saturar o dióxido de carbono.

Deste modo o dióxido de carbono que permaneceu em contato inicial com o cravo-da-índia ao deixar a coluna não encontrava-se saturado. Durante o intervalo de tempo do experimento no qual o dióxido de carbono que deixa a coluna é o contido inicialmente nesta, verifica-se que a -taxa de extração aparente- (kg óleo extraído/s) permanece constante. Esta denominação de -taxa de extração aparente- deve-se ao fato que na realidade não está ocorrendo durante este período somente a extração do óleo e sim um processo combinado com o escoamento da mistura óleo-dióxido de carbono contida inicialmente na coluna extratora.

A partir dos dados da taxa de extração aparente obtida no início dos experimentos, da porosidade do leito, da vazão e densidade do solvente foi possível estimar a quantidade inicial de óleo solubilizado no dióxido de carbono contido inicialmente na coluna. Obteve-se deste modo as seguintes porcentagens para o óleo inicialmente solubilizado: 78,8 % para o teste 4, 78,9 % para o teste 6 e 37,7 % para o teste 9. Nestes testes, realizados com tempo de contato inicial do solvente com a matriz sólida verificou-se que apesar do tempo de repouso ser longo, nem todo óleo essencial foi solubilizado pelo dióxido de carbono, ainda que o solvente não estivesse saturado.

Os experimentos realizados sugerem duas possíveis explicações para este fato. A primeira está em concordância com os resultados obtidos por KING et alii (1987), segundo os quais o óleo de semente de colza está presente no material em duas formas, uma forma livre e uma forma ligada, e cada forma do óleo possui uma solubilidade diferente devido à uma diferença de composição.

De acordo com o trabalho realizado por KING et alii (1987) cerca de 60% a 75% do óleo presente na semente de colza estaria na forma livre. Este resultado está em concordância com a porcentagem de óleo dos testes 4 e 6 que foi solubilizada na fase solvente, 78,8% e 78,9% do óleo extraível.

No teste 9 a porcentagem de óleo solubilizada na fase solvente foi menor, 37,7% do óleo extraível. Essa menor porcentagem do óleo solubilizado na fase solvente pode ser devido a menor porosidade do leito deste experimento aliado ao fato do período de contato (3600 s) ser inferior ao dos testes anteriores (testes 4 e 6).

O efeito da porosidade seria semelhante ao efeito do tamanho das partículas. Nas partículas maiores, a área superficial por volume é menor, e a quantidade de óleo exposto na superfície é menor. Como no teste 9 a porosidade foi menor pode ter ocorrido a aglomeração de partículas, fazendo com que parte destas não entre em contato direto com o solvente e aliado ao fato do tempo de contato ter sido menor, o dióxido de carbono não teve tempo suficiente para penetrar nessas regiões mais compactadas e extrair o óleo contido nelas.

A outra possibilidade sugerida seria que apenas o óleo disponível na superfície foi solubilizado pelo dióxido de carbono durante o período de contato inicial. Como a taxa de extração do óleo contido dentro do material (cravo-da-índia) é muito pequena, este não foi extraído pelo dióxido de carbono durante o período de repouso inicial.

Para verificar qual das duas possibilidades é mais concreta; a presença do óleo em duas formas, livre e ligada, tendo composições (e solubilidade) diferentes em cada uma ou a não extração do óleo contido dentro do material devido a pequena taxa de extração deste, é necessário realizar mais testes, variando-se o período de tempo de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida, a velocidade do solvente, a porosidade do leito e realizando conjuntamente análises da composição do óleo extraído durante estas experiências.

4-1-3-2- efeito da vazão do solvente

A vazão do solvente é um parâmetro importante na eficiência¹, no rendimento² assim como na taxa de extração (kg de óleo extraído/s). Nem sempre a elevação da vazão resulta num aumento desses fatores.

Em todos experimentos realizados com o cravo-da-índia foi verificado um período inicial de taxa de extração constante. Durante esse período a concentração do óleo no solvente saindo da coluna extratora é constante, podendo este estar ou não saturado, de acordo com o seu tempo de residência na coluna extratora. Este período termina quando a área efetiva total de transferência de massa da coluna diminui a tal ponto que começa a alterar a concentração do dióxido de carbono na saída do extrator.

Existe uma faixa de vazões para cada condição de operação que permite que o solvente (dióxido de carbono) torne-se saturado com o óleo essencial durante sua passagem pelo extrator. Nesta faixa, ao aumentar a vazão aumenta-se a taxa de extração, sendo a razão massa de óleo extraído por massa de solvente consumido constante e igual a solubilidade do óleo no dióxido de carbono. Por outro lado, para vazões do solvente acima desta faixa não ocorrerá a saturação deste com o óleo essencial na saída do extrator, e nesse caso ao elevar a vazão pode-se até obter rendimentos maiores, mas ocorrerá uma diminuição da concentração do óleo essencial no solvente na saída da coluna (ou na razão massa de óleo extraído/massa de dióxido de carbono consumido), diminuindo a eficiência da extração.

Esse efeito da vazão do solvente no processo de extração do óleo essencial de cravo-da-índia pode ser visualizado nas FIGURAS 4-1-4, 4-1-5 e 4-1-6.

A FIGURA 4-1-4 mostra o efeito da vazão do solvente na taxa de extração (derivada da curva de extração massa de óleo extraído versus tempo

¹ Eficiência expressa como a razão entre a fração mássica do óleo no solvente na saída do extrator pela solubilidade do óleo na fase solvente.

² Rendimento expresso como massa de óleo extraído com base em sólidos totais.

de extração) para os experimentos realizados com o primeiro lote de matéria-prima (teste 1 e 2) e a FIGURA 4-1-5 para alguns experimentos realizados com o segundo lote (testes 5, 7, 8 e 10). Em alguns desses experimentos conseguiu-se atingir a saturação do dióxido de carbono no final do extrator, testes 2, 5 e 7. Em outros não alcançou-se as condições de equilíbrio, testes 1, 8 e 10, devido às vazões serem muito elevadas. O aumento da vazão em ambas as situações (de equilíbrio e de não-equilíbrio) provocou um aumento na taxa de extração e no rendimento.

Pela FIGURA 4-1-6 observa-se que nos experimentos onde atingiu-se a saturação do solvente (testes 5 e 7) não houve influência da vazão do solvente na eficiência do processo de extração durante o período de taxa constante de extração, uma vez que em ambas vazões a concentração do óleo no solvente foi a mesma, e igual a concentração de saturação. Mas para os experimentos onde não se atingiu a saturação, testes 8 e 10, quanto maior for a vazão, apesar da taxa de extração aumentar (ver figura anterior), menor será a quantidade de óleo extraído por quantidade de dióxido de carbono, sendo portanto menor a eficiência da extração.

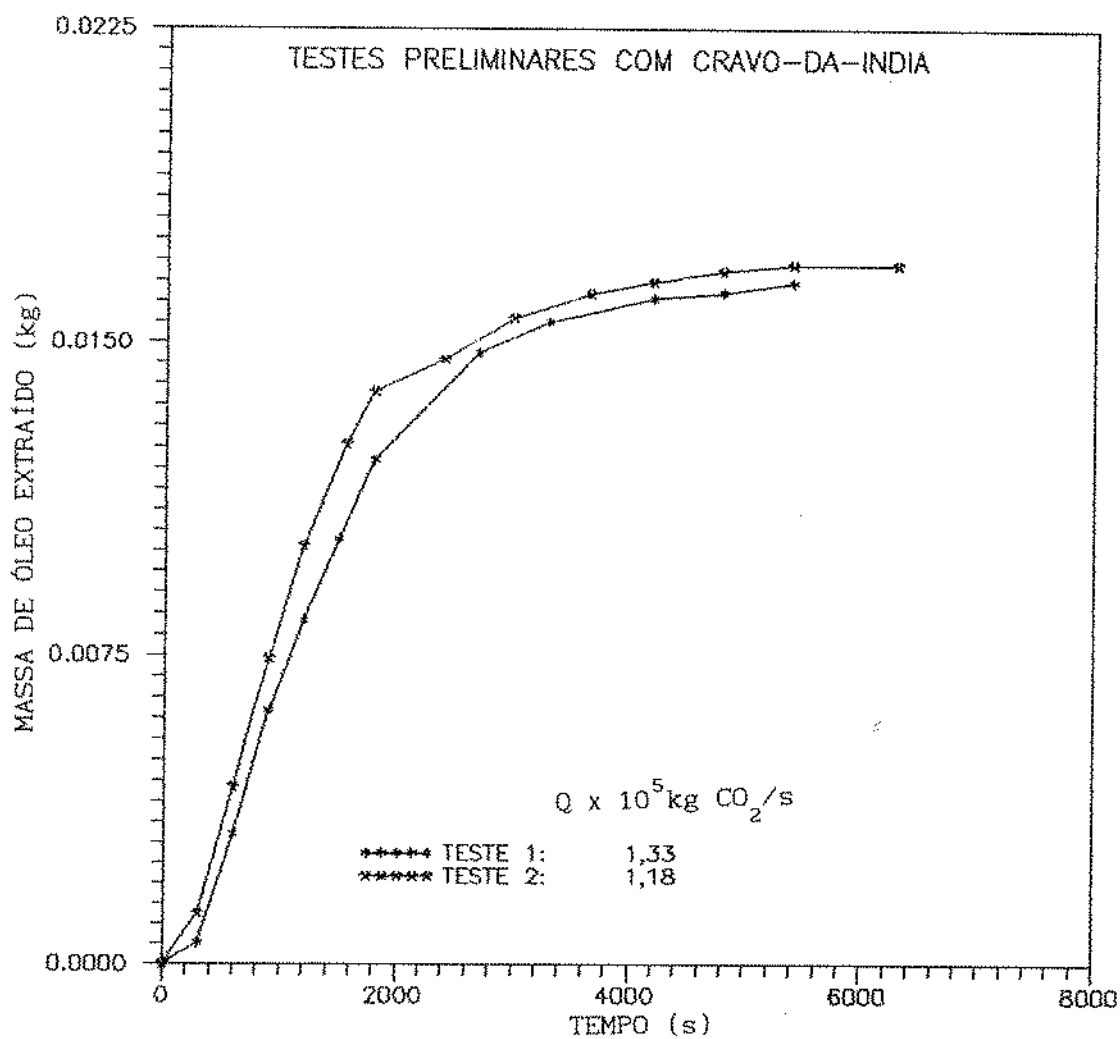


FIGURA 4-1-4: Efeito da vazão do solvente para testes realizados com o primeiro lote de matéria-prima do cravo-da-india, experimentos realizados sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida. Teste 1: não atingiu o equilíbrio; teste 2: atingiu o equilíbrio.

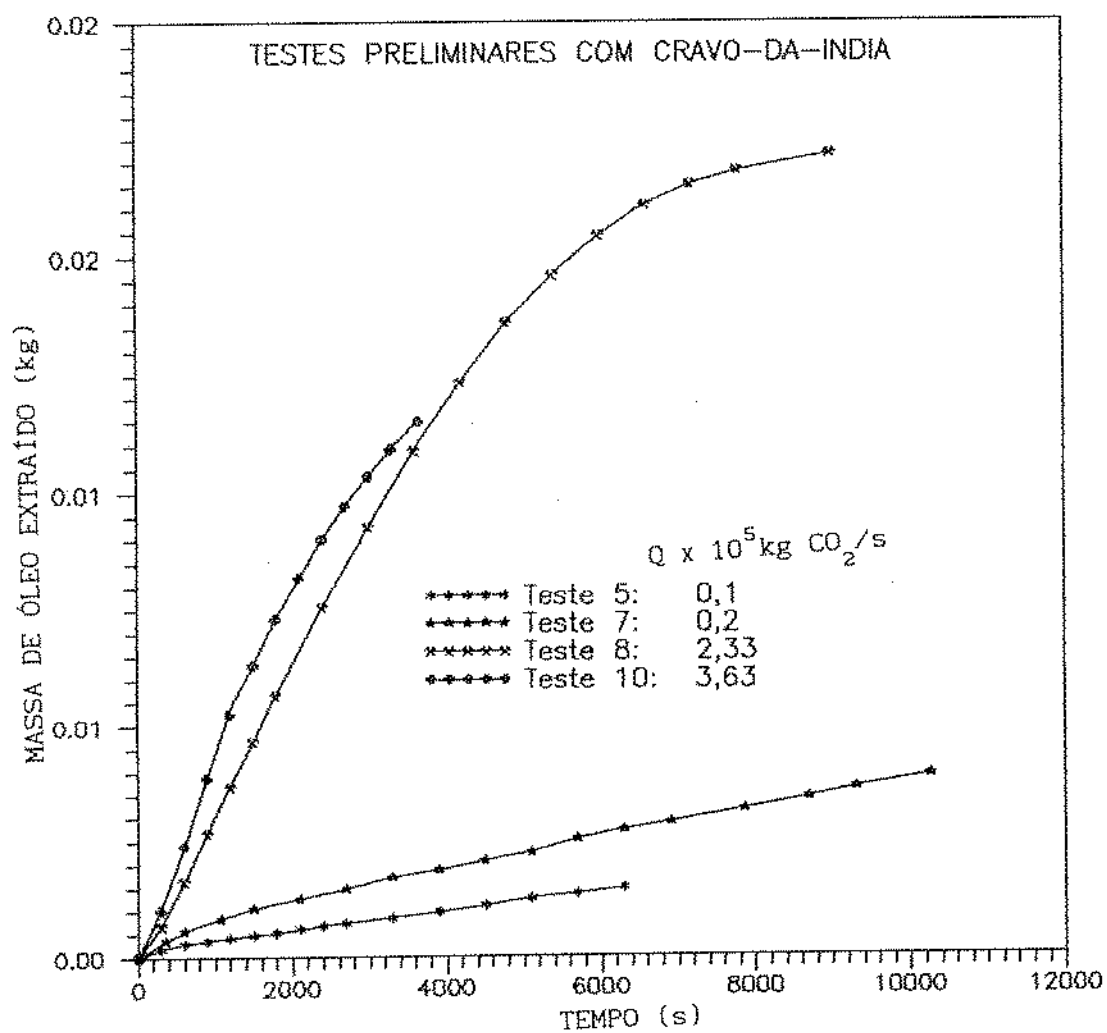


FIGURA 4-1-5: Efeito da vazão do solvente para testes realizados com o segundo lote de matéria-prima de cravo-da-índia, em experimentos realizados sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida. Testes 8 e 10: não atingiram o equilíbrio; testes 5 e 7: atingiram o equilíbrio.

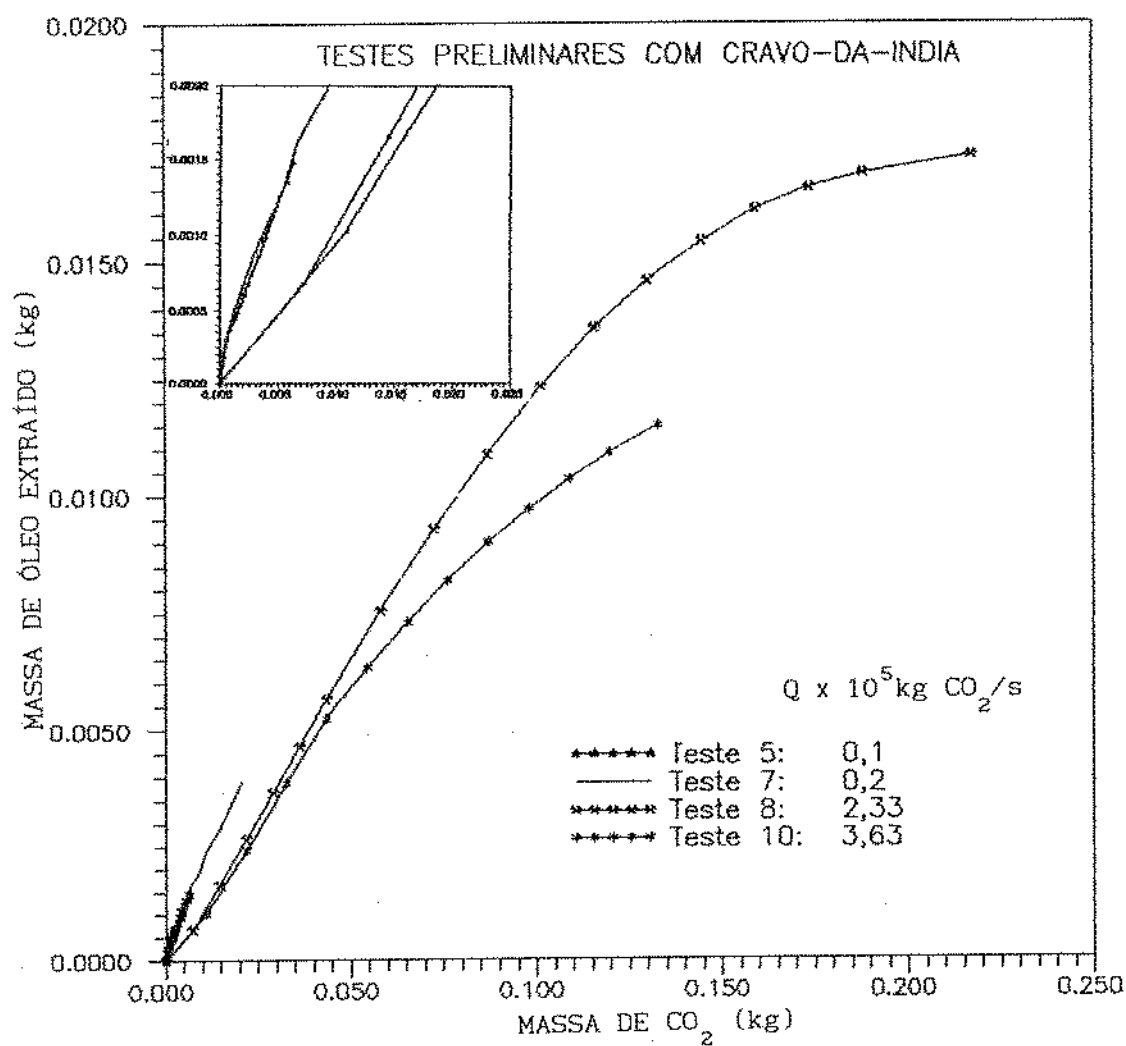


FIGURA 4-1-6: Curva de extração massa total de óleo extraído de cravo-da-índia versus massa de dióxido de carbono consumido para diferentes vazões do dióxido de carbono. Experimentos realizados sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida.

4-2- Extração de óleo essencial de capim-limão

Para o estudo do processo de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido foram realizados 29 experimentos, variando a temperatura de operação (288,15 K, 291,15 K, 293,15 K, 295,15 K e 297,15 K), a pressão de operação (6,9 e 7,4 MPa) e tempo de contato inicial do dióxido de carbono na coluna extratora (zero, 10800, 12000, 13200, 14400, 15600 e 61200 s). Os resultados experimentais de tempo de extração, massa total de óleo de capim-limão extraído e massa de dióxido de carbono consumido estão listados no apêndice 4.

Na TABELA 4-2-1 encontram-se as condições de operação nas quais foram realizados estes experimentos (pressão e temperatura), o tempo de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida (capim-limão), o valor da vazão média do solvente após 7200 segundos de extração e ao final da extração (massa total de dióxido de carbono consumida / tempo de extração), o tempo total do experimento, o rendimento total da extração obtido com base nos sólidos totais e a razão massa total de óleo essencial de capim-limão extraída / massa total de dióxido de carbono consumido após 7200 segundos de extração. A porosidade do leito de capim-limão foi mantida constante nestes experimentos tendo o valor de 0,35.

Em alguns testes não constam os valores da vazão média do dióxido de carbono e da razão massa de óleo total extraído por massa total de dióxido de carbono consumido no experimento, porque a vazão no início do experimento foi superior à faixa de medida do medidor capilar utilizado para a medida da vazão do dióxido de carbono. Deste modo não foi possível a determinação da vazão nesse período da extração, inviabilizando a determinação da massa total de dióxido de carbono consumida durante estes experimentos.

TABELA 4-2-1: Condições de operação para os experimentos de extração óleo essencial de capim-limão.

T E S T E	PRESSÃO (MPa)	TEMPERATURA (K)	TEMPO DE CONTATO INICIAL (s)	VAZÃO MÉDIA DO CO2 (10 ⁻⁵ Kg/s)		TEMPO TOTAL EXTR. (s)	RENDI MENTO TOTAL (%) ^c	RAZÃO (M ^t _{oleo} / M ^t _{CO2})
				0-120 min	GLO BAL			
01	6,9	288,15	10800	1,24	1,05	10800	0,29	0,004
02	6,9	288,15	0	—	1,0	9000	0,21	0,0034
03	6,9	288,15	13200	2,05	1,48	10800	0,35	0,0032
04	6,9	288,15	10800	2,73	2,88	10800	0,29	0,0018
05	6,9	291,15	10800	1,54	1,29	10800	0,38	0,0044
06	6,9	291,15	10800	1,28	1,01	10800	0,3	0,0041
07	6,9	293,15	12000	2,55	1,59	10800	0,33	0,0029
08	6,9	293,15	10800	4,27	3,77	14400	0,53	0,0020
09	6,9	293,15	10800	3,32	2,9	10800	0,50	0,0028
10	6,9	293,15	0	—	2,7	10800	0,38	0,0021
11	6,9	295,15	10800	3,63	3,65	10800	0,39	0,0018
12	6,9	295,15	10800	—	5,09	2400	0,29	0,0035 ^b
13	6,9	295,15	61200	1,68	1,83	17100	0,38	0,0038
14	6,9	295,15	10800	1,63	1,37	10800	0,37	0,0040
15	6,9	297,15	12000	3,47	2,46	10800	0,40	0,0021
16 ^a	6,9	297,15	10800	—	—	10800	0,47	—
17 ^a	6,9	297,15	10800	—	—	10800	0,40	—

continuação da TABELA 4-2-1:

T E S T E	PRESSÃO (MPa)	TEMPERATURA (K)	TEMPO DE CONTATO INICIAL (s)	VAZÃO MÉDIA DO CO ₂ (10 ⁻⁵ Kg/s)		TEMPO TOTAL EXTR. (s)	RENDI- MENTO TOTAL (%) ^c	RAZÃO (M ^t _{óleo} / M ^t _{CO₂})
				0-120 min	GLO BAL			
18	7,4	288,15	10800	1,96	2,59	10800	0,36	0,0035
19	7,4	288,15	10800	2,15	1,72	10800	0,40	0,0028
20	7,4	291,15	15600	1,63	1,39	10800	0,42	0,0045
21	7,4	291,15	13200	1,93	1,95	10800	0,35	0,0032
22 ^a	7,4	291,15	10800	—	—	10800	0,33	—
23	7,4	293,15	14400	2,21	2,21	7500	0,38	0,0032
24 ^a	7,4	293,15	10800	—	—	14400	0,43	—
25	7,4	295,15	14400	1,96	1,57	10800	0,42	0,0039
26	7,4	295,15	10800	1,81	1,64	10800	0,35	0,0033
27	7,4	295,15	10800	—	1,69	6000	0,19	0,0027 ^b
28	7,4	297,15	10800	3,64	2,8	10800	0,37	0,0019
29	7,4	297,15	10800	—	—	10800	0,41	—

^aTestes onde a vazão do solvente superou durante algum intervalo de tempo a faixa de medida de vazão do medidor capilar.

^bRazão calculada ao final do experimento.

^cRendimento total calculado ao final do experimento sendo expresso em porcentagem de óleo extraído com base em sólidos totais.

4-2-1- caracterização do capim-limão utilizado: determinação da densidade real, aparente e do diâmetro da partícula

A TABELA 4-2-2 apresenta os resultados obtidos para a densidade real, densidade aparente e porosidade média do leito para o capim limão utilizado nos experimentos finais e a TABELA 4-2-3 os resultados do diâmetro equivalente médio das partículas de capim-limão para os quatro lotes de matéria-prima preparada e os testes realizados com cada lote.

TABELA 4-2-2: Densidade real e aparente do capim-limão e porosidade média do leito.

DENSIDADE REAL $\pm \sigma^a$ (kg/m ³)	DENSIDADE APARENTE (kg/m ³)	POROSIDADE
936 \pm 6	608,8	0,35

TABELA 4-2-3: Diâmetro equivalente médio para os quatro lotes de capim-limão preparados.

LOTE	TESTES	DIÂMETRO EQUIVALENTE (10 ⁻³ m)
1	18, 20, 23, 25	3,83
2	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 15, 21	3,50
3	13, 14, 19, 24, 26, 27, 28,29	3,97
4	8, 9, 10, 16, 17, 22	3,67

4-2-2- solubilidade ou concentração de equilíbrio do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono líquido.

O método adotado para o cálculo da solubilidade do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono líquido foi o procedimento C descrito no item 3-9, que consiste em utilizar os dados de massa de óleo extraído por massa de solvente utilizado em três intervalos de tempo (300 a 1200 segundos), calculando a média destes.

Este intervalo de tempo foi escolhido devido ao fato de que neste período a vazão do solvente foi mantida praticamente constante na maioria dos experimentos, sendo observado que a razão massa de óleo extraído por massa de dióxido de carbono consumido a cada 300 segundos não se alterava muito. Sendo assim se admitiu durante este período que o escoamento na serpentina foi permanente.

A TABELA 4-2-4 apresenta os dados da solubilidade do óleo essencial de capim-limão obtido para cada experimento isolado. Para verificar se houve diferença entre os tratamentos (solubilidade de cada experimento) em cada condição de operação empregada, realizou-se uma análise de variância. Para algumas condições de operação determinou-se que houve diferença significativa ao nível de 5% entre os dados de solubilidade dos experimentos. Deste modo foram realizados testes de TUKEY para identificar entre quais experimentos existem diferenças significativas em cada condição de operação. Uma vez identificado pelo teste de TUKEY quais os experimentos do grupo cujo valor da solubilidade difere significativamente dos demais, eliminou-se o dado experimental de solubilidade deste, calculando a solubilidade do grupo como a média dos valores obtidos apenas para os experimentos onde não foi verificado existir diferença significativa. A TABELA 4-2-4 mostra os resultados da aplicação do teste de TUKEY ao nível de 5% para cada condição de operação.

A TABELA 4-2-5 fornece os valores dos dados de solubilidade para as condições de operação que possuem no mínimo uma repetição, na qual não foi verificado a existência de diferença significativa entre seus valores de solubilidade.

TABELA 4-2-4: Valores de solubilidade para o óleo de capim-limão no dióxido de carbono determinado para cada experimento nas diversas condições de operação e resultados do teste de TUKEY para identificação dos experimentos cuja solubilidade diferem significativamente da solubilidade dos demais experimentos em cada condição de operação.

CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO		T E S T E N ^o	SOLUBILIDADE (kg ÓLEO/ kg CO ₂) $\pm \sigma^c$	RESULTADO TESTE DE TUKEY N ^a , S ^b	EXPERIMENTOS COM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS
P Bar	T K				
69	288,2	01	0,0046 \pm 0,0003	N	Nenhum
		03	0,0044 \pm 0,0001		
		04	0,003 \pm 0,002		
	291,2	05	0,0047 \pm 0,0002	S	05 e 06
		06	0,003 \pm 0,001		
	293,2	07	0,0043 \pm 0,0003	N	Nenhum
		08	0,005 \pm 0,002		
		09	0,0043 \pm 0,0008		
	295,2	11	0,005 \pm 0,002	N	Nenhum
		12	0,0046 \pm 0,0008		
		13	0,006 \pm 0,001		
		14	0,0053 \pm 0,0003		
	297,2	15	0,0048 \pm 0,0009	—	—
74	288,2	18	0,006 \pm 0,002	N	Nenhum
		19	0,0045 \pm 0,0003		
	291,2	20	0,0062 \pm 0,0004	N	Nenhum
		21	0,0059 \pm 0,0008		
	293,2	23	0,0034 \pm 0,0003	—	—
	295,2	25	0,0059 \pm 0,0007	S	27 e 25
		26	0,006 \pm 0,001		27 e 26
		27	0,0036 \pm 0,0002		
	297,2	28	0,0036 \pm 0,0007	—	—

^aN: Não foi detectado pelo teste de Tukey nenhuma diferença significativa entre as médias dos valores de solubilidade de cada experimento.

^bS: Existe diferença significativa entre as médias dos valores de solubilidade de alguns experimentos.

TABELA 4-2-4: Valores de solubilidade para o óleo de capim-limão no dióxido de carbono para algumas condições de operação.

CONDICAO DE OPERAÇÃO		SOLUBILIDADE $\pm \sigma^a$ (kg ÓLEO/kg CO ₂)
PRESSAO (bar)	TEMPERATURA (K)	
69	288,15	0,0041 \pm 0,0009
69	293,15	0,0044 \pm 0,0009
69	295,15	0,005 \pm 0,001
74	288,15	0,005 \pm 0,001
74	291,15	0,0061 \pm 0,0008
74	295,15	0,0052 \pm 0,001

^a σ : Desvio padrão.

4-2-2-1- efeito da temperatura e pressão na solubilidade

O efeito da pressão e temperatura na solubilidade do óleo de capim-limão no dióxido de carbono líquido pode ser observado na FIGURA 4-2-1. Analisando esta FIGURA notamos que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão para uma dada temperatura. O efeito da pressão na solubilidade é devido ao aumento da densidade do dióxido de carbono com o aumento da pressão. Ao aumentar a densidade do dióxido de carbono eleva-se o seu poder de solvatação e consequentemente a solubilidade dos componentes do óleo essencial do capim-limão.

Como pode ser observado nesta figura a solubilidade do capim-limão varia muito pouco com a temperatura, nas condições analisadas. Porém o efeito da temperatura sobre a solubilidade tende a ser mais pronunciado para a região à pressão de 74 bar do que para a de 69 bar. Para a pressão de 69 bar nota-se uma pequena tendência de aumento da solubilidade do óleo essencial de capim-limão com a elevação da temperatura. Na pressão de 74 bar a solubilidade inicialmente aumenta com o aumento da temperatura mas tende a declinar com aumentos maiores, atingindo um máximo na faixa de 291,15 K.

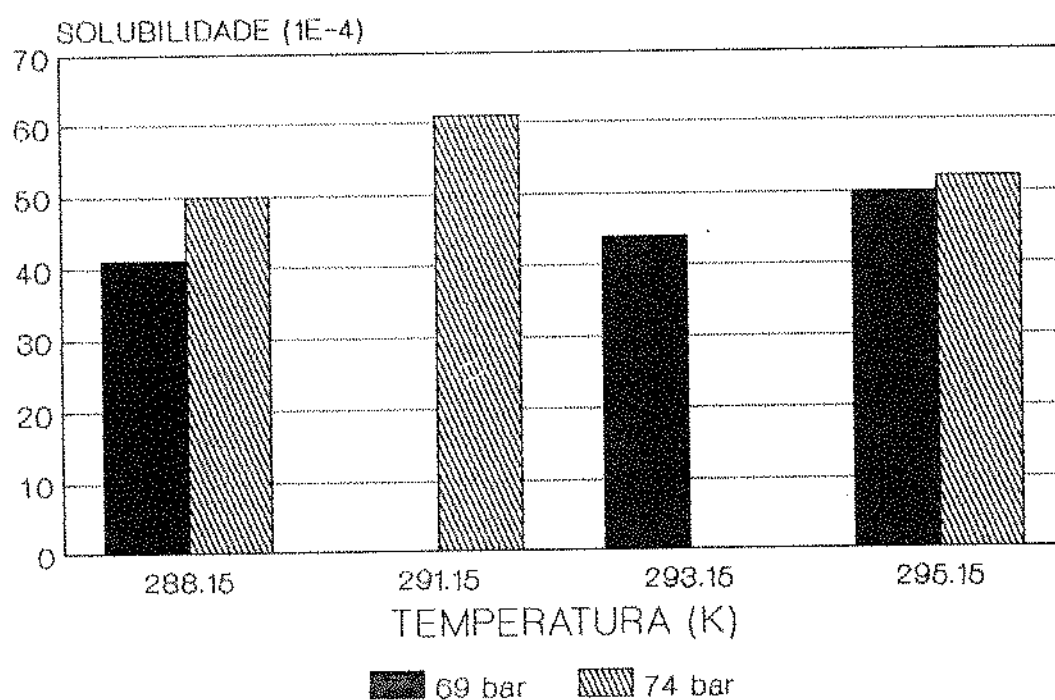


FIGURA 4-2-1: Efeito da pressão e temperatura na solubilidade do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono.

4-2-3- curvas de extração

A FIGURA 4-2-2 mostra duas curvas de extração de óleo essencial de capim-limão extraído versus tempo de extração típicas para os experimentos realizados com tempo de contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida. Essas curvas caracterizam-se por possuírem um período inicial onde o óleo que está saindo da coluna na realidade não está sendo extraído, correspondendo apenas ao óleo solubilizado inicialmente no dióxido de carbono durante o contato inicial com a matriz sólida e que está escoando juntamente com este. Neste período não ocorre extração pois o dióxido de carbono encontra-se saturado, assim ao escoar pela coluna este não se enriquece mais com o óleo. Este período será denominado de etapa de escoamento, e a inclinação da curva de extração massa de óleo extraído versus tempo de extração denominada de taxa de coleta do óleo.

Nos experimentos em que durante a etapa de escoamento a vazão do dióxido de carbono permaneceu praticamente constante, observa-se que a taxa de coleta tem um comportamento aproximadamente linear, como pode ser visualizado pela curva 1 (teste 25) da FIGURA 4-2-2. Nos testes onde a vazão inicial do dióxido de carbono oscila já no início do processo, declinando acentuadamente a partir dos 10 minutos de extração verifica-se que a taxa de coleta do óleo essencial tem um comportamento decrescente, uma vez que esta é caracterizada por ser na realidade apenas o escoamento da mistura dióxido de carbono-óleo essencial de capim-limão contida inicialmente na coluna, dependendo assim exclusivamente da vazão do solvente, sendo esta a situação da curva 2 (teste 26) da FIGURA 4-2-2.

Após o etapa de escoamento do óleo essencial de capim-limão, segue-se um etapa difusional, sendo a taxa de extração (kg de óleo extraído/tempo) desta etapa inferior a taxa de coleta da etapa anterior. Nessa etapa está sendo extraído o óleo contido dentro da matriz sólida por difusão. Inicialmente observa-se que esta etapa possui um período de taxa de extração constante, observando-se uma lenta diminuição desta com o tempo devido ao aumento do caminho difusional. Para o intervalo de tempo entre 3000 e 7200 segundos de extração essa etapa pode ser considerada como tendo uma taxa de extração constante. Após esta etapa a taxa de extração do óleo diminui lentamente devido ao aumento do caminho difusional.

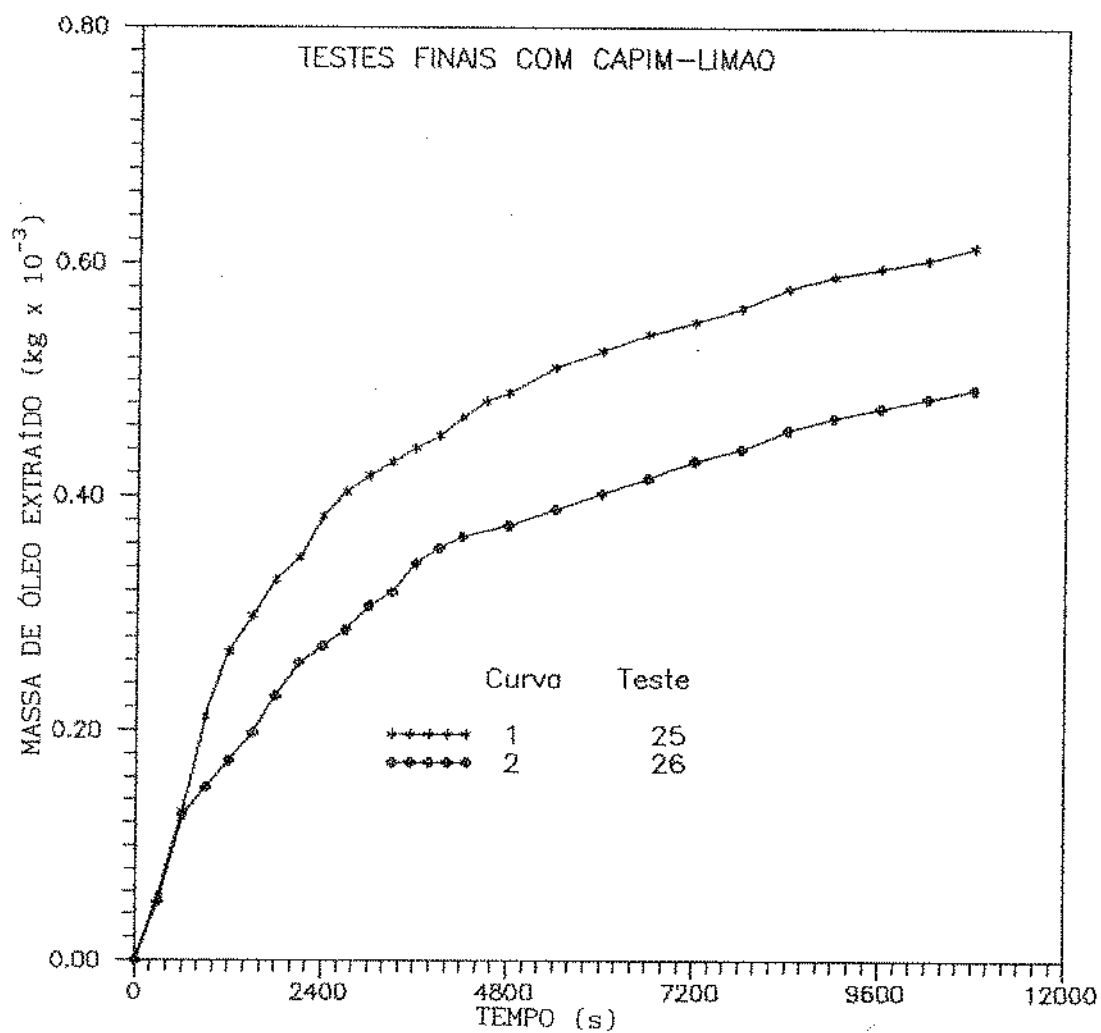


FIGURA 4-2-2: Curvas de extração massa total de óleo extraído versus tempo de extração para os experimentos realizados com o capim-limão com período de contato inicial.

Interligando estas duas etapas, a etapa de taxa de escoamento e a etapa difusional, existe uma etapa intermediária em que o óleo obtido é devido aos dois processos combinados, escoamento e extração, denominado de etapa de taxa de coleta decrescente devido a grande queda desta taxa nesta etapa. Este período tem início quando frentes do dióxido de carbono saturado, contido inicialmente na coluna, deixam esta e novas frentes de dióxido de carbono puro entram na coluna enriquecendo-se com o óleo essencial enquanto atravessam o leito. Este enriquecimento com o óleo deve-se a dois mecanismos: difusão do óleo solubilizado no interior das partículas e a difusão axial do óleo solubilizado nas frentes do dióxido de carbono contido inicialmente na coluna.

Na FIGURA 4-2-3 pode-se visualizar estas três etapas, etapa de escoamento, etapa de taxa de coleta decrescente e etapa difusional, com um período inicial de taxa de extração constante. Observamos que as duas etapas iniciais possuem taxas que oscilam muito tendendo a diminuir com o tempo e na terceira etapa a taxa de extração permanece mais constante. Isso ocorre porque durante o período de extração ocorrem oscilações constantes da vazão do solvente, tendendo esta a diminuir com o tempo, e como a primeira e segunda etapas dependem da vazão estas oscilam também, já na etapa difusional devido à resistência a transferência de massa estar na fase sólida a taxa não é influenciada pela vazão do solvente. A etapa difusional inicia com um período de taxa de extração constante, decaindo esta com o tempo até o esgotamento do óleo das partículas.

Os resultados experimentais mostram que para a etapa inicial (etapa de escoamento) desta curva, quanto maior a vazão média neste intervalo maior é a taxa de coleta do óleo (inclinação da curva massa total de óleo extraída *versus* tempo de extração), para experimentos realizados sob as mesmas condições experimentais. Este fato pode ser bem observado na FIGURA 4-2-4, que mostra as curvas de extração para experimentos realizados sob duas condições de operação diferentes, onde a vazão inicial do solvente variou acentuadamente em cada condição de operação. A vazão inicial média do solvente indicada nesta figura foi calculada pela massa de dióxido de carbono consumido durante os 20 minutos iniciais do processo de extração dividido pelo tempo.

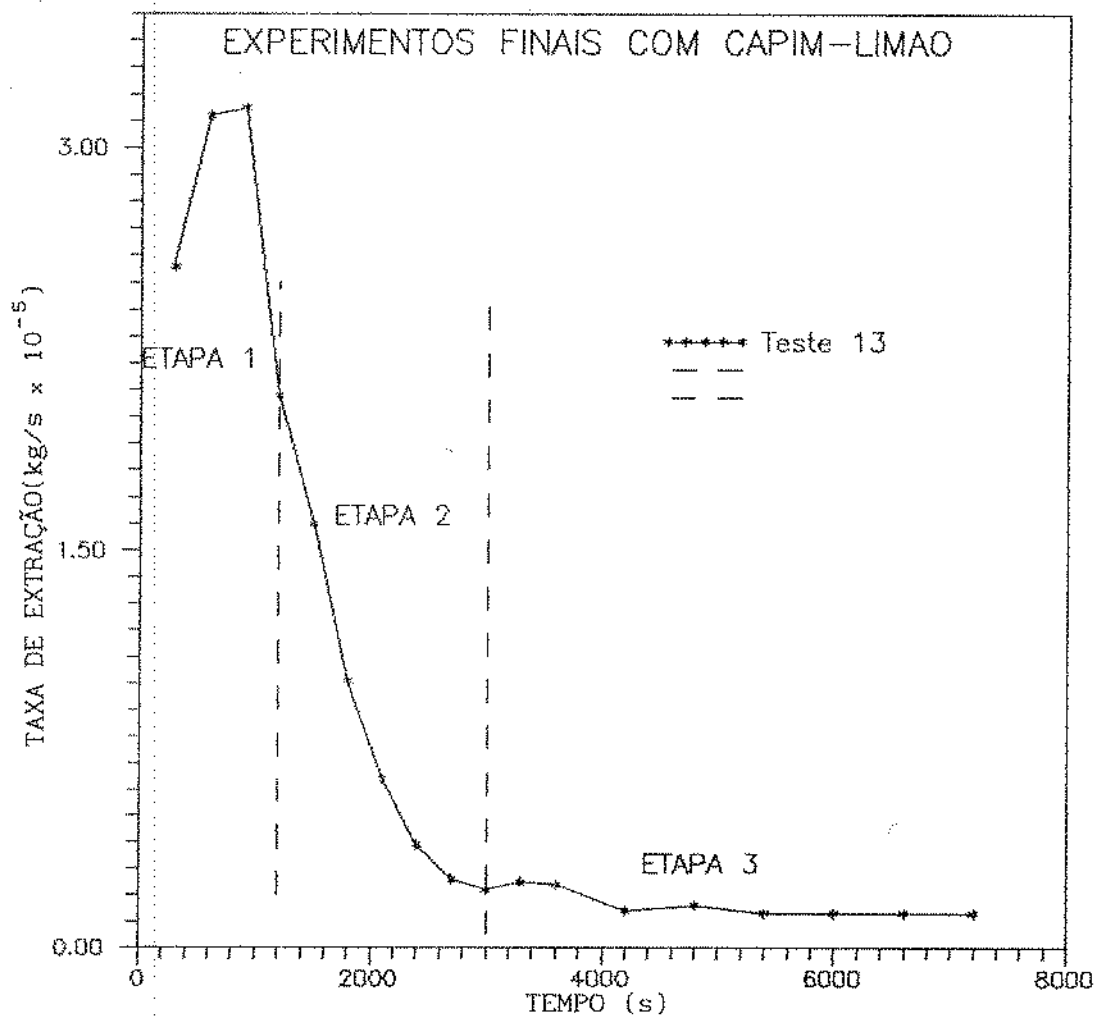


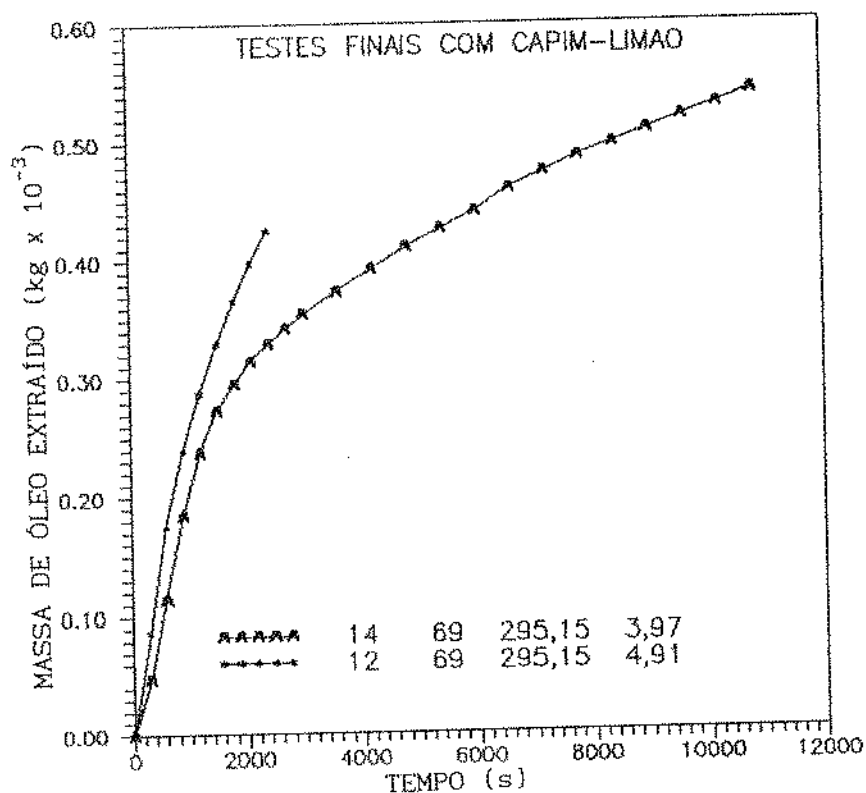
FIGURA 4-2-3: Curva de taxa de extração típica para experimentos com capim-limão, onde a vazão não foi mantida constante; taxa de coleta ou extração *versus* tempo.

Observa-se na FIGURA 4-2-5 que nesta etapa, nos experimentos onde o dióxido de carbono permaneceu por um longo tempo em contato com o dióxido de carbono, independentemente da vazão inicial do dióxido de carbono a inclinação da curva experimental massa de óleo de capim-limão extraído versus massa de dióxido de carbono consumido é constante para cada condição de operação, sendo esta o valor da solubilidade.

A etapa difusional praticamente não depende da vazão do solvente (ver item 4-2-4-2), o que comprova que o fator limitante neste período para a transferência de massa é o processo difusional dentro da matriz sólida. Assim trabalhar com vazões mais altas não altera a taxa de extração do óleo neste período de extração, diminuindo a eficiência do processo. Desse modo caso se deseje aumentar a taxa de extração ou rendimento da extração deve-se trabalhar em condições que favoreçam o processo difusional dentro da matriz sólida.

As curvas de extração para os experimentos sem contato inicial (testes 2 e 10) são mostrados na FIGURA 4-2-6. Em ambos os experimentos verifica-se um período inicial de taxa de extração constante onde é extraído apenas a fração oleosa transparente do óleo de capim-limão, sendo que apenas após 45 minutos de extração teve início a saída da fração oleosa de coloração amarela do óleo essencial de capim-limão, em ambos os testes independente da vazão. Observa-se nesta figura que a taxa de extração desse período onde começa a saída da fração oleosa amarela é praticamente constante para o teste 10, mas para o teste 2, no qual a vazão média é menor, esta é descontínua.

(a)



(b)

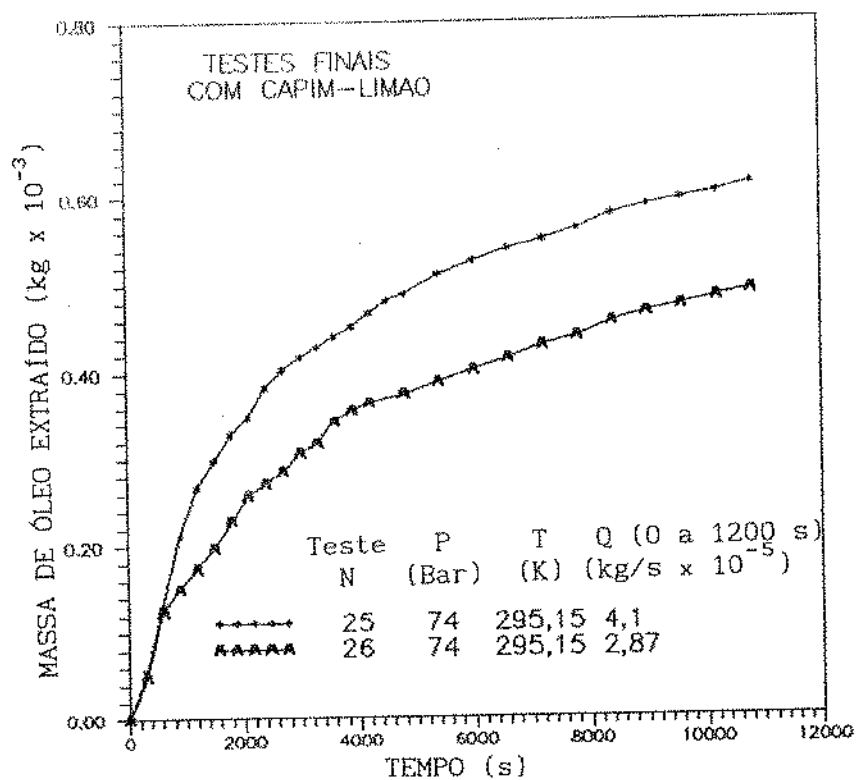
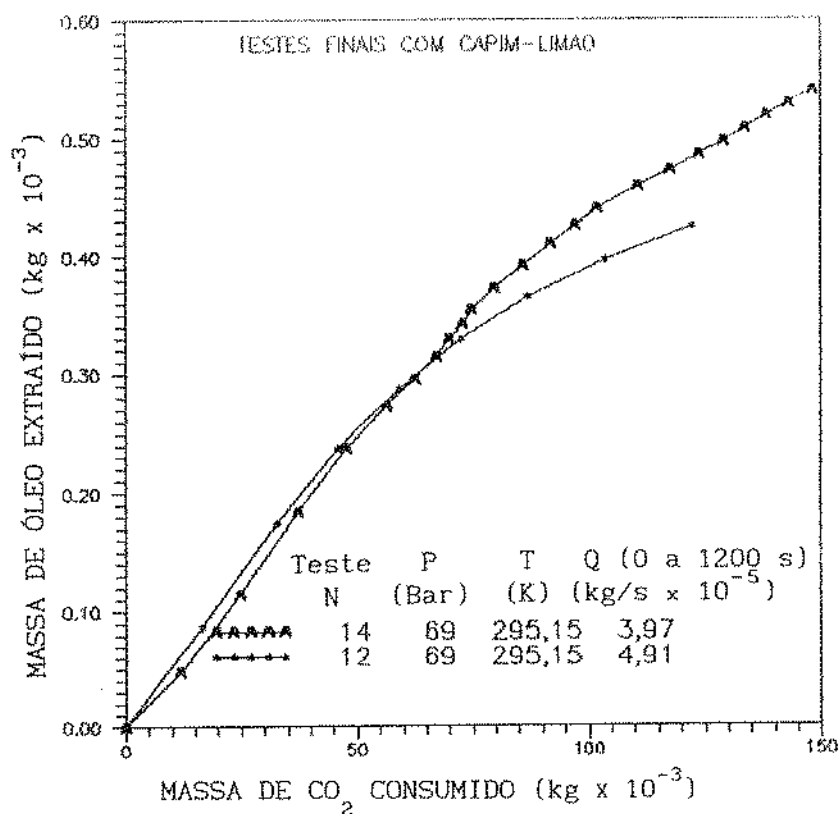


FIGURA 4-2-4: Efeito da vazão durante a etapa de escoamento para experimentos realizados em condições iguais de operação com período de contato inicial. (a) $P = 69$ bar; $T = 295,15$ K; testes 12 e 14. (b) $P = 74$ bar; $T = 295,15$ K; testes 25 e 26.

(a)



(b)

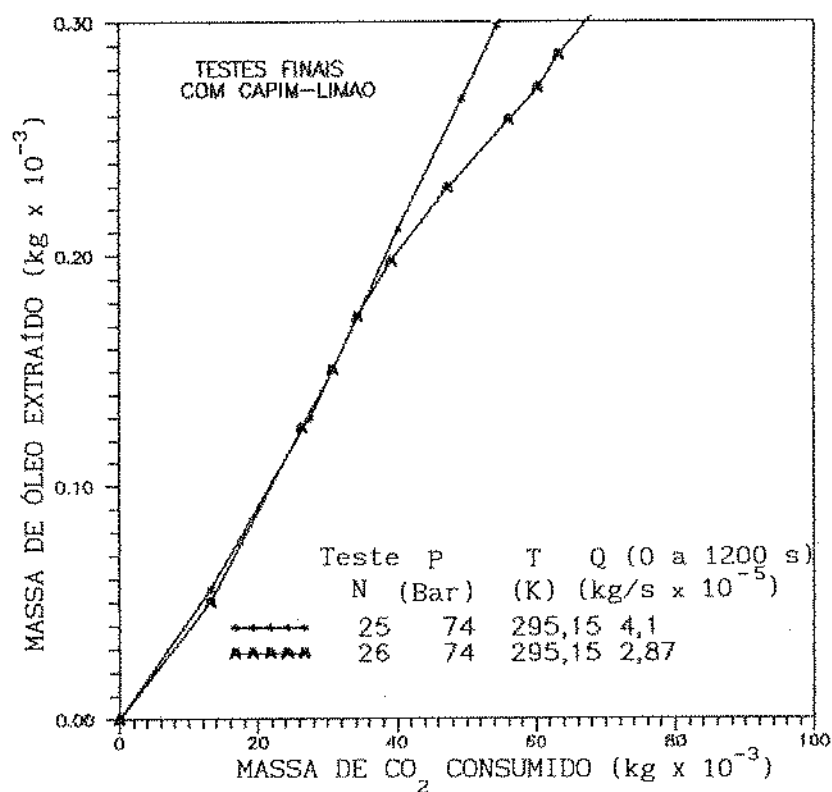


FIGURA 4-2-5: Efeito da vazão média inicial do solvente na curva de extração massa total de óleo extraído *versus* massa de dióxido de carbono consumido. (a) $P = 69$ bar; $T = 295,15$ K; testes 12 e 14. (b) $P = 74$ bar; $T = 295,15$ K; testes 25 e 26. Obs: A vazão média inicial do solvente foi calculada como a massa de dióxido de carbono consumido durante os 20 minutos iniciais dividida pelo tempo de extração.

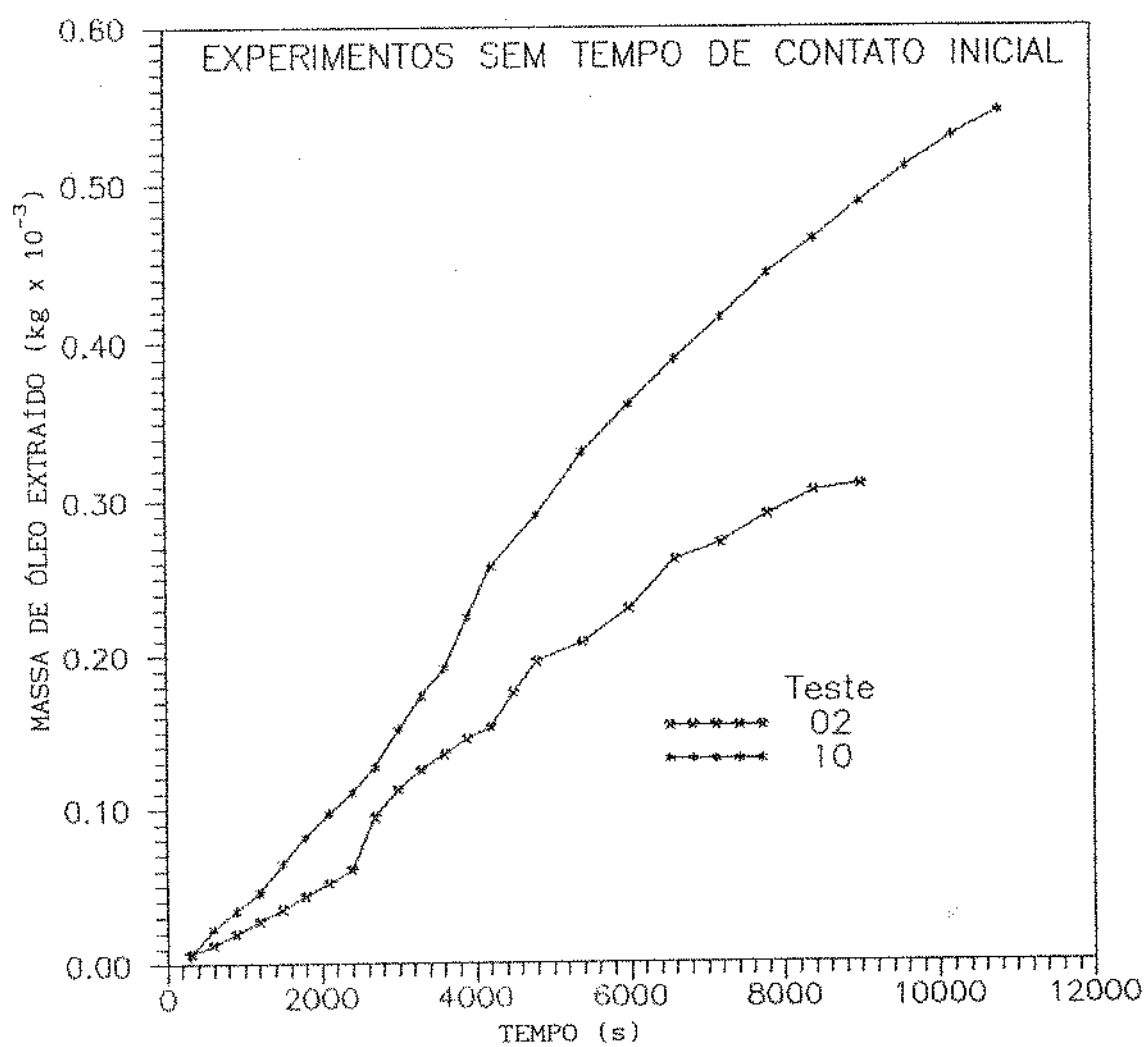


FIGURA 4-2-6: Curva de extração massa total de óleo extraído *versus* tempo de extração para os experimentos realizados com o capim-limão sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida.

4-2-4- investigação da cinética de transferência de massa no processo de extração de óleo essencial de capim-limão.

Como comentado anteriormente no item 4-2-1 nos experimentos realizados sem o contato inicial do solvente com o leito de capim-limão verificou-se que inicialmente apenas a fração oleosa transparente e volátil do capim-limão era extraída, e somente após um longo período de extração, aproximadamente 45 minutos, extraiu-se a fração oleosa de coloração amarela e aparência mais viscosa. Esse fato leva-nos a sugerir que a fração mais viscosa e amarela do óleo essencial de capim-limão encontra-se dentro da folha de capim-limão, enquanto a fração oleosa transparente está presente nas superfícies, estando numa forma mais livre. Deste modo foi necessário um longo período para a extração da fração do óleo de capim-limão mais viscosa. Para ocorrer sua extração o solvente tem que penetrar na matriz sólida, por difusão, dissolver os componentes do óleo, que se difundem até alcançarem a superfície externa do capim-limão. Ao atingir a superfície externa os componentes do óleo são transportados pelo solvente pelos espaços vazios até atingir o final da coluna extratora.

Nos experimentos realizados com o contato inicial do dióxido de carbono com o leito empacotado de capim-limão não se obteve a extração isolada da fração oleosa transparente, sendo que possivelmente esta formou uma mistura homogênea com a fração oleosa amarela. Deste modo, para estes experimentos falaremos apenas na extração do óleo essencial de capim-limão de uma maneira generalizada.

Nestes experimentos o processo de difusão do óleo de capim-limão para a superfície externa inicia-se durante o período de contato inicial do dióxido de carbono com o leito de capim-limão.

Como o tempo de contato inicial é muito longo (superiores a 3 horas) atinge-se as condições de equilíbrio, sendo que a mistura óleo-dióxido de carbono encontrada dentro e fora da matriz estarão em equilíbrio e saturados, permanecendo dentro das partículas uma porcentagem de óleo ainda não solubilizado.

Ao iniciar-se o experimento, quando abre-se a válvula V2 após a coluna extratora, tem-se a saída da mistura de dióxido de carbono saturada

com o óleo essencial de capim-limão contido inicialmente nos espaços vazios da coluna e concomitantemente a entrada nesta de uma frente de dióxido de carbono puro. Este período inicial é a etapa de escoamento. Enquanto esta mistura saturada esta saindo da coluna o dióxido de carbono que está entrando puro vai enriquecendo-se com o óleo de capim-limão tanto devido à difusão axial, originada pela maior concentração da mistura de dióxido de carbono contida inicialmente na coluna, assim como pela difusão do óleo solubilizado do interior da partícula.

Antes de iniciar a extração a mistura de óleo essencial-dióxido de carbono encontra-se em equilíbrio possuindo um perfil de concentração uniforme dentro e fora das partículas. Quando as partículas de capim-limão entram em contato com o dióxido de carbono pobre em óleo começa a ocorrer a formação de um gradiente interno de concentração na mistura de dióxido de carbono-óleo contida nos poros do capim-limão, e o sistema permanecerá por um período em estado transiente dentro das partículas até que o gradiente de concentração interno destas seja constante atingindo-se o estado estacionário.

Para realizar o estudo da influência de algumas variáveis (temperatura, pressão, vazão) na etapa difusional durante o período de taxa de extração constante, onde a resistência a transferência de massa é devido ao processo difusional dentro da matriz sólida (folha de capim-limão), padronizou-se um intervalo de tempo para calcular essa taxa de extração. O intervalo de tempo foi pré-fixado entre 3000 a 7200 segundos de extração. Esse intervalo foi escolhido após o ajuste de uma reta aos dados experimentais de uma curva de extração massa total de óleo extraído *versus* tempo variando-se a faixa do intervalo de tempo empregado, observando-se pelo gráfico de resíduo que para a maioria dos testes o intervalo de tempo de 3000 a 7200 segundos apresentava os melhores ajustes. Para avaliar a influência da vazão neste período foi calculada a vazão média do dióxido de carbono durante este intervalo de tempo (3000 a 7200 segundos). Na TABELA 4-2-6 encontram-se estes resultados.

TABELA 4-2-6: Taxa de extração e vazão média do dióxido de carbono para o intervalo de tempo de 3000 a 7200 segundos.

PRESSÃO (bar)	TEMPERA TURA (K)	TESTE N ^o	TAXA DE EXTRAÇÃO EXTRAÇÃO $\pm \sigma$ (10 ⁻⁵ kg óleo/s)	VAZÃO MÉDIA DO CO ₂ (10 ⁻⁵ kg CO ₂ /s)
69	288	01	0,0027 \pm 0,0002	0,767
		03	0,0025 \pm 0,0003	1,4
		04	0,0023 \pm 0,0002	2,27
69	291	05	0,0028 \pm 0,0002	0,767
		06	0,0028 \pm 0,0002	0,747
69	293	07	0,0018 \pm 0,0002	0,35
		08	0,0027 \pm 0,0002	2,53
		09	0,0040 \pm 0,0002	2,38
69	295	11	0,0025 \pm 0,0002	2,68
		13	0,0014 \pm 0,0002	0,567
		14	0,0028 \pm 0,0002	0,617
74	288	18	0,0035 \pm 0,0002	1,68
		19	0,0022 \pm 0,0002	0,483
74	291	20	0,003 \pm 0,002	1,18
		21	0,003 \pm 0,002	1,73
		22	0,0032 \pm 0,0002	-
74	293	23	0,0038 \pm 0,0003	2,13
		24	0,0032 \pm 0,0002	-
74	295	25	0,0032 \pm 0,0002	1,37
		26	0,003 \pm 0,002	1,45
		27	0,0017 \pm 0,0002	0,383
74	297	28	0,0027 \pm 0,0002	3,28
		29	0,0030 \pm 0,0002	-

4-2-4-1- efeito da temperatura e pressão de operação no período de taxa de extração constante

Quando a taxa de extração do óleo essencial depende do processo difusional dentro da matriz sólida, esta será afetada pelo coeficiente de difusão e pela solubilidade do óleo essencial no dióxido de carbono. A influência da temperatura e pressão sobre estes dois fatores, na região de estudo, tem efeitos contrários como será discutido.

O coeficiente de difusão é influenciado tanto pela temperatura como pela pressão do sistema, diminuindo-se a pressão ou elevando-se a temperatura aumenta-se o coeficiente de difusividade. Por outro lado a influência da pressão e temperatura na solubilidade nas condições experimentais utilizadas, como discutido no item 4-2-2-1, tem comportamento um pouco diferente. A solubilidade aumenta com o aumento da pressão, e tende a aumentar com o aumento da temperatura até atingir um máximo onde começa a decrescer com aumentos adicionais da temperatura.

Comparando os resultados da TABELA 4-2-6 com a FIGURA 4-2-1 verificamos que as taxas de extração mais elevadas estão localizadas nas condições de operação onde as solubilidades do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono são maiores e que corresponde as condições menos favoráveis ao coeficiente de difusão. Deste modo conclui-se que a taxa de extração é menos afetada pelo aumento do coeficiente de difusão, sendo mais influenciada pela solubilidade.

O efeito da temperatura e pressão nas condições de operação empregadas pode ser observado pela TABELA 4-2-6 onde para uma mesma temperatura e taxa de extração aumenta com o aumento da pressão. Para ambas as pressões verifica-se uma certa tendência de aumento da taxa de extração com o aumento da temperatura, tendendo a atingir um máximo a temperatura de 293,15 K.

4-2-4-2- efeito da vazão do solvente no período de taxa de extração constante

Como discutido no item 4-2-3 quanto maior a vazão do solvente durante a etapa de escoamento maior é a taxa de coleta de óleo para uma determinada condição de operação.

No período de taxa de extração constante onde a resistência a transferência de massa é devido ao processo difusional dentro da matriz sólida (folha de capim-limão) verificamos pela TABELA 4-2-6 que para uma determinada faixa de vazão a taxa de extração é independente desta. Como exemplo podemos verificar que para os experimentos realizados na condição de 69 bar e 288 K a vazão praticamente triplica, não alterando o valor da taxa de extração significativamente.

Observa-se uma influência da vazão na taxa de extração em alguns experimentos onde a vazão média do solvente durante este período (3000 a 7200 segundos) foi muito baixa, tornando-a inferior a taxa de extração dos demais experimentos realizados nas mesmas condições de operação. Esta influência pode ser observada nos testes 07, 13, 19 e 27. Este fato pode ter sido provocado pelo aumento da resistência ao escoamento do óleo de capim-limão no capilar provocado pelas baixas vazões do solvente (dióxido de carbono) e o aumento da viscosidade do óleo com o tempo de experimento.

Deste modo conclui-se que quando a resistência a transferência de massa é devido ao processo difusional dentro da matriz sólida não obtem-se maiores taxas de extrações elevando-se a vazão do solvente, porém diminui-se a eficiência da extração uma vez que utiliza-se maiores quantidades de solvente para extrair uma mesma quantidade de óleo essencial.

5- CONCLUSÕES

- Foi necessário modificar a metodologia para a determinação da solubilidade do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono líquido devido ao fato que o tempo de residência do dióxido de carbono na coluna era insuficiente para saturá-lo nas condições empregadas utilizando-se o método dinâmico. No novo método o dióxido de carbono permaneceu em contato com a matriz sólida por um longo período antes de iniciar o seu fluxo por esta.

- O tempo de três horas de contato inicial foi suficiente para saturar o CO₂, para as condições de operação envolvidas (T, P, massa de capim-limão e tamanho da coluna). Nos experimentos realizados com o cravo-da-índia não obteve-se a saturação do dióxido de carbono para as condições empregadas. Este fato deve-se aos valores superiores da solubilidade do óleo essencial do cravo-da-índia (aproximadamente cem vezes maiores que a do capim-limão), fazendo com que a quantidade de óleo total presente neste não seja suficiente para saturar todo o dióxido de carbono contido na coluna.

- Nas condições de operação empregadas verificou-se que a solubilidade do óleo essencial de capim-limão no dióxido de carbono aumentou com o incremento da pressão a temperatura constante, e com o incremento da temperatura a pressão constante, sendo que para a pressão de 74 bar a solubilidade atingiu um máximo à temperatura de 291,15 K, decaindo para aumentos maiores.

- Ao investigar a etapa limitante à resistência à transferência de massa no processo de extração de óleos essenciais com dióxido de carbono líquido verificou-se que esta depende do material utilizado, além das condições de operação. Para a extração do óleo essencial de cravo-da-índia a etapa limitante ao processo de transferência de massa depende do tempo de extração. Inicialmente o fator limitante é a fase fluida, durante a etapa de taxa de extração constante, onde extrai-se o óleo superficial da partícula, e no final do processo de extração, na etapa difusional, a etapa limitante é a fase sólida. Quando a etapa limitante a transferência de massa é a fase fluida a taxa de extração desta etapa será elevada pelo aumento da vazão do solvente. Para o óleo essencial de capim-limão o fator limitante foi a fase sólida. Como a transferência de massa dentro da matriz

limitante foi a fase sólida. Como a transferência de massa dentro da matriz sólida deve-se ao processo difusional que não é influenciado pela vazão do solvente. Neste caso o uso de vazões mais elevadas não influenciará a taxa de extração do óleo, assim como o rendimento da extração, tornando esta menos eficiente.

- Nos experimentos realizados com capim-limão sem o contato inicial do dióxido de carbono com a matriz sólida verificou-se a extração de duas frações diferentes do óleo essencial, inicialmente uma fração transparente e pouco viscosa e após 45 minutos a extração de uma fração oleosa amarela e viscosa. O fato destas frações terem sido obtidas separadamente sugere que encontram-se em posições diferentes da matriz sólida. Nos experimentos com tempo de contato inicial obteve-se uma mistura homogênea destas duas frações.

- As curvas de extração massa de óleo extraído versus tempo de extração para os experimentos realizados com capim-limão onde o solvente permaneceu inicialmente em contato com a matriz sólida foi dividida em três etapas: etapa de escoamento, onde ocorre a saída da mistura saturada contida inicialmente na coluna, sendo que a taxa de coleta do óleo essencial depende da vazão do solvente e do valor da solubilidade; etapa de taxa de coleta decrescente, onde ocorre uma rápida queda da taxa de coleta do óleo, sendo esta etapa também dependente da vazão do solvente e por último a etapa difusional, onde a taxa de extração depende da difusão do óleo dentro da matriz sólida para a superfície. Nesta última etapa a taxa de extração não depende da vazão do solvente, sendo que por um período desta etapa a taxa de extração permanece constante (3000 a 7200 s), decaindo posteriormente devido ao aumento do caminho difusional.

5-1- Sugestões para futuros trabalhos

- Determinar a solubilidade do óleo essencial das matéria-primas utilizadas para extração para diferentes porcentagens do óleo presente na matriz sólida, e extrações destas frações e posterior determinação da solubilidade usando-se suportes inertes, verificando deste modo se existe ou não afinidade de alguma fração do óleo pela matriz sólida.
- Verificar a influência da porcentagem de água da matéria-prima a ser extraída nos dados de solubilidade, ou seja determinar o coeficiente de partição do óleo essencial distribuído entre a matriz sólida e o dióxido de carbono.
- Determinar o coeficiente de difusão efetivo de partículas sólidas.
- Estudar o efeito do número de Reynolds, número de Grashof e número de Schmidt na taxa de extração para leitos fixos nos processos de extração com dióxido de carbono líquido, trabalhando com diferentes tipos de matérias-primas para avaliar o efeito da solubilidade na importância da convecção natural.
- Estudar o efeito sob amplas faixas de pressão, temperatura e vazão do solvente para amplas faixas de variação na taxa de extração tanto em situações onde prevalecem a resistência externa (fase fluida) ou interna (difusão dentro da partícula).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRIVOS, A.//Method of characteristics technique. Application to heat and mass transfer problems.//Industrial and Engineering Chemistry, v. 48, n. 4, p. 703-710, 1956.
- BASTA, N., MCQUEEN, S.//Supercritical fluids: still seeking acceptance.//Chem. Eng., v. 4, February, 1985.
- BRENNECKE, J. F., ECKERT, C. A.//Phase equilibria for supercritical fluid process design.// AIChE Journal, v.35, n. 9, p. 1409-1427, september, 1989.
- BOTT, T. R.//Supercritical gas extraction.//Chemistry and Industry, v. 6, p. 228-231, 1980.
- BOTT, T. R.//Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction.//Chem. Ind., v. 19, n. 6, p. 394-396, 1982.
- BRAVERMAN, J. B.//Braverman's introduction to the biochemistry of foods.// Ed. Elsevier Sci., 1976.
- BRANDANI, V., DEL REI, G., DI GIACOMO, G. et al.//Phase equilibria of essential oil components and supercritical carbon dioxide.//Fluid Phase Equilibria, Amsterdam, v 59, p 135-145, 1990.
- BROGLE, H.//CO₂ as a solvent: its properties and applications.// Chem. Ind., v. 12, p. 385-390, june, 1982.
- BRUNNER, G., PETER, S.//On the solubility of glycerides and fatty acids in compressed gases in the presence of an entrainer.//Sep. Science and Tec., v. 17, n, 1, p. 199-214, 1982.
- BRUNNER, G., PETER, S.//State of art of extraction with compressed gas (gas extraction)//Ger. chem. Eng., v. 5, n. 1, p. 181-195, 1982.
- BRUNNER, G.//Mass Transfer from solid material in gas extraction.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v 88, p. 887-891 (1984)
- BULLEY, N. R., FATTORI, M., MEISEN, A., et al.//Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds.// JAOCs, v. 61, n. 8, p. 1362-1365, 1984.
- BURK, Robert, KRUUS, Peeter.//Solubilities of solids in supercritical fluids.//The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70: 403-407, 1992.
- CABRAL, F. A., MEIRELLES PETENATE, M. A.//Modelagem matemática para um

extrator de leito fixo para óleos essenciais.//Apresentado no XVIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Nova Friburgo, RJ, de 23 à 26 outubro, 1990

CALAME, J. P., STEINER, S.//CO₂ extraction in the flavour and perfumery industries.//Chem. Ind., v. 19, n. 6, p. 399-402, 1982.

CHRASTIL, Josef.//Solubility of solids and liquids in supercritical gases//J. Phys. Chem., v. 86, p. 3016-3021, 1982.

CUSSLER, E. L.//Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems.//Cambridge, Cambridge University Press, 1984, 525p.

DANDGE, Dileep K., HELLER, John P., WILSON, Kennard V.//Structure solubility correlations: organic compounds and dense carbon dioxide binary systems.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., v. 24, p. 162-166, 1985.

DEBENEDETTI, P. G., REID, R. C.//Diffusion and mass transfer in supercritical fluids.//AIChE Journal, v. 32, n. 12, p. 2034-2046, 1986.

DISTASI, L. C., SANTOS, E. M. G., SANTOS, C. M. et al.//Plantas medicinais na Amazônia.//Ed. UNESP, 1989.

DRAPER, N. R., SMITH, H.//Applied regression analysis.//JOHN WILEY & SONS, 1981.

DZIEZAK, J. D.//Innovative separation process finding its way into the food industry.//Food Tech., June, 1985.

FERREIRA, Sandra Regina Salvador.//Extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico.//Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1991.

FERREIRA, S. R. S., QUEIROZ, F., MEIRELES, M. A. A.//Solubilidade dos óleos essenciais de capim-limão e pimenta-do-reino em dióxido de carbono líquido.//Anais do 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, vol II, p. 489-494, 1992.

FILIPPI, Richard P.//CO₂ as a solvent: application to fats oils and other materials.//Chem. Ind., v. 12, p. 390-394, June, 1982.

FRANCIS, A. W.//Ternary systems of liquids carbon dioxide.//Journal of Physical Chemistry, v. 58, n. 11, p. 1099-1114, 1954.

FRANCIS, A. W.//Solvent extraction with carbon dioxide.//Ind. Eng. Chem.,

- v. 47, n. 2, p. 230-233, 1955.
- GARDNER, D. S.//Industrial scale hop extraction with liquid CO₂.//Chem. Ind., v. 12, p. 402-406, 1982.
- GERMER, Silvia Pimentel Marconi.//Extração de óleo essencial de cravo da índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico.//Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1989.
- GESNER, C., Terpenos, essential oils. Chap. 13.
- GIACOMO, G. D., BRANDINI, V., DELRE, G. et al.//Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide.//Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 405-411, 1989.
- GITTERMAN, M., PROCACCIA, J.//Quantitative theory of solubility in supercritical fluids.//J. Chem. Phys., v. 78, n. 5, p. 2648-2654, 1983.
- GOPAL, Jalram S., HOLDER, Gerald D., KOSAL, Esin.//Solubility of solid and liquid mixtures in supercritical carbon dioxide.//Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., v. 24, p. 697-701, 1985.
- GOTO, M., SMITH, J. M., MCCOY, B. J.//Kinetics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood.//Ind. Eng. Chem. Res., v.2, n. 29, p. 282-289, 1990.
- GRIMMETT, G.//The use of liquid carbon dioxide for extraction natural products.//Chem. Ind., v. 16, n. 10, p. 359-362, 1981.
- HIERO, M. T. G., SANTA-MARIA, G.//Supercritical fluid extraction of vegetable and animal fats with carbon dioxide - A mini review.//Food Chemistry, v. 45, p. 189-192, 1992.
- HOYLER, G. H.//Extraction with supercritical fluids: Why, how, and so what.//Chem Tech, v. 7, p. 440-448, 1985.
- HYATT, J. A.//Liquid and supercritical carbon dioxide solvents.//J. Org. Chem., v. 49, n. 26, p. 5097-5101, 1984.
- JOHNSTON, K. P.//New directions in supercritical fluid science and technology.//In Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium Series 406, Penninger, J. M. L., Johnston, K. P., Eds., American Chemical Society, p. 1-12, 1989.
- KALRA, H., CHUNG, S. Y.-K., CHEN, C.-J.//Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon

- dioxide.//Fluid Phase Equilibria, 36:263-278, 1987.
- KARABELAS, Anastasius J., WEGMAR, Theodore H., HANRATVY, Thomas J.//Use of asymptotic relations to correlate mass transfer data in packed beds.//Chemical Engineering Science, v. 26, p. 1581-1589, 1971.
- KEITH, J.//Supercritical fluids.//Encyclopedia of Chemical Technology - Supplement Volume. Terceira Edição, 872-893, 1984.
- KIM, S., WONG, J. M., JHONSTON, K. P.//Theory of the pressure effect in dense gas extraction.//Supercritical Fluid Technology, edited by J. M. L. Penninger, M. Radoz, M. A. McHugh and V. J. Krukonis, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1985.
- KING, M. B., KASSIM, K., BOTT, T. R.//Mass transfer into near-critical extractants.//Fluid Phase Equilibria, v. 10, p. 249-260, 1983.
- KING, M. B., BOTT, T. R., BARR, M. J. et al.//Equilibrium and rate data for the extraction of lipids using compressed carbon dioxide.//Separation Science and Technology, v. 22, n. 23, p. 1103-1120, 1987.
- KNAFF, G., SCHLÜNDER, E. U.//Mass transfer for dissolving solids in supercritical carbon dioxide. Part I: Resistance of the boundary layer.//Chem. Eng. Process., v. 21, p. 151-162, 1986.
- KRUKONIS, Val J., KURNIC, Ronald T.//Solubility of solid aromatic isomers in carbon dioxide.//J. Chem. Eng. Data, v. 30, p. 247-249, 1985.
- KURNIC, R. T., REID, R. C.//Solubility extrema in solid-fluid equilibria.//AIChE Journal, v. 27, n. 5, p. 861-863, september, 1981.
- KURNIC, Ronald T., HOLLA, Samuel, REID, Robert C.//Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene.//J. Chem. Eng. Data, v. 26, p. 47-51, 1981.
- LEE, A. K. K., BULLEY, N. R., FATTORI, M. et al.//Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of oilseed in fixed beds.//JAOCs, v. 63, n. 7, p. 921-925, 1986.
- LIM, G. B., HOLDER, G. D., SHAH, Y. T.//Solid-fluid mass transfer in a packed bed under supercritical conditions.//In Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium Series 406, Penninger, J. M. L., Johnston, K. P., Eds., American Chemical Society, p. 379-395, 1989.
- LIONG, K. K., FORSTER, N. R., TING, S. T.//Solubility of fatty acids esters in supercritical carbon dioxide.//Ind. Eng. Chem. Res., v. 31, p. 400-404,

1992.

- MACKAY, Michael E., PAULAITIS, Michael E.//Solid solubilities of heavy hydrocarbons in supercritical solvents//Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 18, n. 2, p. 149-153, 1979.
- MANDELBAUM, J. A., BHM, U.//Mass transfer in packed beds at low Reynolds numbers.//Chemical Engineering Science, v. 28, p. 569-576, 1972.
- MARENTS, R. T.//The steps to developing a comercial supercritical CO₂ processing plant.//In: Charpentier, B.A., Sevenants, M. R. eds. Supercritical fluid extraction and chromatography, cap 7, p. 128-144, 1988.
- MATOS, Henrique A., AZEVEDO, Edmundo G.//Phase equilibria of natural flavours and supercritical solvents.//Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 357-364, 1989.
- McHUGH, M. G., KRUKONIS, V.//Supercritical fluid extraction: Principles and practice.//Boton, Butterworth Publishers, 1986.
- MOYLER, David.//Carbon dioxide: The ideal solvent in essential oil extraction.//Food Tech., november, 1985.
- NOLLER.//Quimica de los compuestos organicos.//Cap 42: Terpenos y esteroides e biogeneses. 2 ed., 1968.
- ÖZISK, M. N.//Transferência de calor um texto básico.//Editora Guanabara KOOGAN S. A., 1990.
- PEKER, Hulya, SRINIVASAN, M. P., SMITH, J. M. et al.//Cafeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide.//AIChE Journal, v. 38, n. 5, p. 761-770, 1992
- PELLERIN, P.//Supercritical fluid estraction of natural raw materials for the flavor and perfurmer industry.//Perfurmer Flavorist, v 16, p. 37-39, july/august, 1991.
- PINTAURO, N., Flavor Technology, 1971.
- RANCE, R. W., CUSSLER, E. L.//Fast fluxes with supercritical solvents.//AIChE Journal, v. 20, n 2 ,p. 353-356, 1974.
- RIZVI, S. S. H., BENADO, A. L., ZOLLWEG, DANIELS J. A.//Supercritical fluid extraction: Fundamental principles and modeling methods.//Food Tech., v. 40, n. 6, p. 55-64, 1986.

- RIZVI, S. S. H., DANIELS, J. A., ZOLLWEG, D. J.//Supercritical fluid extraction: Operating principles and food applications.//Food Tech., v. 40, n. 7, p. 57-64, 1986.
- ROGERS, J. A.//Encyclopedia of chemical technology.//vol. 16, 3 edição, 1981.
- ROWLINSON, J. S.//Critical and Supercritical fluids.//Fluid Phase Equilibria, v. 10, p. 2-3, 1983.
- SCHULTZ, W. G., RANDALL, J. M.//Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction.//Food Tech., v. 24, n. 11, p. 1282-1286, 1970.
- SCHULTZ, W. G., SCHULTZ, T. H., CARLSON, R. A. et al.//Pilot plant extraction with liquid CO₂.//Food Tech., p. 32-36, june, 1974.
- SHENG, Yu-Jane, CHEN, Ping-Chin, CHEN, Yan-Ping et al.//Calculations of solubilities of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide.//Ind. Eng. Chem. Res., v. 31, p. 967-973, 1992.
- SIMS, Marc.//Process uses liquid carbon dioxide for botanical extraction.//Chem. Eng., v. 25, p. 50-51, january, 1982.
- SMITH, J. M., MCCOY, Ben J.//Kinetics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood. Ind. Eng. Chem. Res., v. 29, n. 2, p. 282-289, 1990.
- SRINIVASAN, M. P., SMITH, J. M., MCCOY, B. J.//Supercritical fluid desorption from activated carbon.//Chemical Engineering Science, v. 54, n. 7, p. 1885-1895, 1990.
- STAHL, Egon, QUIRIN, Karl W.//Extraction of natural substances with dense gas.//Pharmaceutical Research, p.189-194, 1984.
- TAN, Chung-Sung, LIANG, Shuen-Kwei, LIOU, Ding-Chung.// Fluid-solid mass transfer in supercritical fluid extractor. The Chemical Engineering Journal, 38(1): 17-22, 1988.
- TEMELLI, F., CHEN, C. S., BRADDOCK, R. J.//Supercritical Fluid Extraction in citrus oil processing.//Food Tech., v. 42, n. 6, p. 145-150, 1986.
- TRIDAY, Jaime, SMITH, J. M.//Dynamic behavior of supercritical extraction of kerogen from shale.//AIChE Journal, v. 34, n. 4, p. 658-668, april, 1988.
- VOLBRECHT, R.//Extraction of hops with supercritical carbon dioxide.//Chem.

Ind., v. 19, n. 6, p. 397-399, 1982.

WILLIAMS, D. F.//Extraction with supercritical gases.//Chemical Engineering Science, v. 36, n. 11, p. 1769-1788, 1981.

YUN, S. L. J., LIONG, K. K., GURDIAL, G. S., FORSTER, N. R.//Solubility of cholesterol in supercritical carbon dioxide.//Ind. Eng. Chem. Res., v. 30, p. 2476-2482, 1991.

APÊNDICE 1: MODIFICAÇÕES TESTADAS NO EQUIPAMENTO.

As alterações realizadas no sistema foram feitas na linha de despressurização da mistura óleo-dióxido de carbono. A linha do reservatório de dióxido de carbono até a coluna extratora não foi modificada.

Basicamente foram testados para promover a despressurização da mistura óleo-dióxido de carbono o uso de uma coluna empacotada e diferentes combinações de módulos de tubulações de aço inox de 1/16 polegadas com diâmetro interno de 1×10^{-3} m e 2×10^{-5} , além do uso de acessórios, filtro e válvula micrométrica.

Segue-se um resumo das diferentes montagens realizadas na linha de despressurização, a matéria-prima utilizada na extração e as alterações das condições de operação.

Esses testes para adaptação da linha de perda de carga foram realizados a pressão de 6,6 M Pa e 339 K no extrator.

- MONTAGEM NÚMERO 1:

Componentes:

- | | | |
|---|-----|----------------------------------|
| - Válvula micrométrica |] → | Aquecidos com fita
aquecedora |
| - Filtro | | |
| - Coluna empacotada com esferas | | |
| de vidro (DI de $3,0 \times 10^{-3}$ m | | |
| - 1 ^o módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno
de $1,0 \times 10^{-3}$ m.
Comprimento: 5 m. | | |

Matéria-prima utilizada para extração: - Cravo-da-índia

Resultado: - Fluxo alto do solvente com obstruções constantes, desprendimento de uma fumaça branca no final da tubulação, aquecimento do módulo da

serpentina. Experimento paralizado devido a entupimento. Grande retenção do óleo-essencial na coluna empacotada.

MONTAGEM NÚMERO 2:

Componentes:

- | | |
|---|---------------------------------|
| - Filtro |] Aquecidos com fita aquecedora |
| - Válvula micrométrica | |
| - 1 ^o módulo de tubulação: Serpentina | |
| de DI de
$1,0 \times 10^{-1} \text{ m}$
Comprimento: 10 m | |

Matéria-prima utilizada para extração: - Cravo-da-índia

Resultado: -Vazão do solvente muito elevada, congelamento do final da tubulação e da solução usada no separador (água).

- MONTAGEM NÚMERO 3:

Componentes:

- 1^o módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}$.
Comprimento: 10 m, 5,65 m.
Aquecimento: Banho de água a temperatura de 363 K.
 - Filtro
 - Válvula micrométrica
 - 2^o módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}$.
Comprimento: 10 m.
Aquecimento: Os 5 m iniciais foram aquecidos com banho de água a 363 K.
-] Aquecimento com fita aquecedora (343 K a 353 K)

Matéria-prima utilizada para extração:

- Cravo-da-índia (realizado com 10 m e 5,65 m de comprimento do 1^o módulo de tubulação).
- Capim-limão (realizado com 5,65 m de comprimento do 1^o módulo de tubulação).

Resultado: - Experimentos com cravo-da-índia: Quando o comprimento utilizado no 1^o módulo de tubulação foi de 10 m observou-se uma vazão inicial do solvente normal seguida por um rápido entupimento do experimento, devido a obstrução do filtro e válvula micrométrica. - Experimentos com capim-limão: Obtenção de uma fração oleosa transparente e volátil. Uma fração oleosa de aspecto mais viscoso e coloração amarela permaneceu retida no 1^o módulo de tubulação, no filtro, na válvula micrométrica e conexões utilizadas (uniões e redutores). No 2^o módulo de tubulação não foi encontrado vestígios desta fração oleosa de coloração amarela.

- MONTAGEM NÚMERO 4:

Componentes:

- 1^o módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3}$ m.
Comprimento: 1 m.
Aquecimento: - Fita aquecedora - 333 K
- Banho de água nas temperaturas de 313 K, 343 K, 363 K.
- Válvula micrométrica:
Aquecimento: Fita aquecedora - 343-363 K.
- 2^o módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3}$ m.
Comprimento: 1 m.

Matéria-prima utilizada para extração: - Capim-limão

Resultado: -Verificou-se a extração da fração oleosa de coloração amarela apenas nos experimentos realizados com o aquecimento do 1^o módulo de tubulação a temperaturas de 333 K e 343 K, sendo o fluxo do óleo extraído não contínuo. O rendimento obtido no experimento com a temperatura de aquecimento do 1^o módulo de tubulação de 333 K foi bem superior ao realizado com a temperatura de 343 K.

Em todas as faixas de temperaturas utilizadas para o aquecimento do 1^o módulo de tubulação obteve-se a extração da fração oleosa transparente, sendo que nos experimentos onde as vazões eram maiores, esta era parcialmente perdida por evaporação. Deste modo explica-se o fato de que mesmo extraindo-se apenas a fração oleosa transparente no experimento realizado com a temperatura de aquecimento do 1^o módulo a 313 K, este teve um rendimento maior do que o realizado a temperatura de 343 K, no qual obteve-se também a extração da fração oleosa de coloração amarela. Neste último experimento a fração oleosa transparente foi em grande parte evaporada devido ao alto fluxo do solvente (dióxido de carbono).

- MONTAGEM NÚMERO 5:

Componentes:

- Filtro:

Aquecimento: Fita aquecedora - (383-433 K).

- 1^o Módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5}$ m (capilar)

Comprimento: 0,5 m (capim-limão) e 1 (cravo-da-índia).

Aquecimento: Fita aquecedora - (383-433 K)

Banho de água a temperaturas de 343 K e 353 K.

- Válvula micrométrica:

Aquecimento: Fita aquecedora - (333-343 K)

- 2^o módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3}$ m.
Comprimento: 1 m.

Matéria-prima utilizada para a extração: - Capim-limão e cravo-da-índia

Resultado: - Experimentos com capim-limão: Com a utilização da temperatura do 1^o módulo na faixa de 383-433 K obteve-se a extração da fração oleosa transparente durante todo o experimento, e somente após longo tempo de extração (12600 s) obteve-se a fração oleosa de coloração amarela. Uma grande porcentagem do óleo ficou retido no filtro, no 1^o módulo da tubulação e na válvula micrométrica.

Para o experimento realizado com o 1^o módulo de serpentina a temperatura de 343 K houve problemas de obstrução do fluxo, ocorrendo congelamento do comprimento inicial deste.

- Experimentos com cravo-da-índia: Operou-se com a temperatura do 1^o módulo à 353 K. A extração foi realizada com sucesso, observando-se que o fluxo do solvente permaneceu praticamente constante durante todo o percorrer do experimento.

- MONTAGEM NÚMERO 6:

Componentes:

- 1^o Módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-5}$ m (capilar)

Comprimento: 5 m e 7 m

Aquecimento: Banho de água a temperaturas de 315 K, 325 K e 326 K

Obs: Para os experimentos realizados com 7 m de serpentina, os 0,5 m finais não sofreram aquecimento.

- 2^o Módulo de tubulação: Serpentina de diâmetro interno de $1,0 \times 10^{-3}$ m.

Comprimento: 1 m

Obs: O 2^o módulo foi utilizado apenas nos experimentos com 5 m de capilar.

Matéria-prima utilizada para a extração: Capim-limão

Resultado: - Nestes experimentos o óleo saía pelo capilar continuamente durante o percorrer de todo o experimento.

Nos experimentos realizados com 5 m de capilar na linha de descompressão obteve-se vazões maiores e que oscilavam muito ultrapassando a escala do medidor da vazão (medidor capilar), além de ocorrer obstruções do fluxo.

Esta montagem utilizando 7 m de capilar foi adotada nos experimentos posteriores.

APÊNDICE 2: CALIBRAÇÃO DO MANÔMETRO.

A determinação do comprimento da tubulação do medidor capilar utilizado para promover a perda de carga no manômetro diferencial de coluna de água foi realizada experimentalmente.

Não foi adequado o uso do comprimento da tubulação obtido a partir do dimensionamento do medidor capilar. O dimensionamento foi feito de tal modo a assegurar um escoamento em regime laminar do dióxido de carbono no medidor capilar. Deste modo, empregou-se a equação de Hagen-Poiseuille para determinar o comprimento teórico da tubulação substituindo-se nesta o valor da vazão volumétrica máxima (determinada num teste preliminar), o diâmetro interno da tubulação (que garantisse o escoamento em regime laminar) e um valor estipulado para a altura manométrica correspondente a vazão volumétrica máxima.

Assim ao usar este comprimento teórico de tubulação para promover a perda de carga, mostrada no manômetro, a altura da coluna de água obtida foi bem superior a estipulada para o cálculo teórico, escapando o fluido manométrico do manômetro. Este fato ocorreu possivelmente devido aos efeitos de entrada e saída do fluxo no medidor capilar.

Deste modo o comprimento da tubulação do medidor capilar foi determinado experimentalmente, testando-se diversos tamanhos de serpentina e diâmetros, até obtenção de uma altura manométrica desejável.

As dimensões da tubulação do medidor capilar obtidas experimentalmente foram: tubo de 1/16 polegadas de aço inoxidável com 1×10^{-3} m de diâmetro interno e comprimento de $2,8 \times 10^{-2}$ m.

Foi realizada a calibração do manômetro de tal forma que a perda de carga registrada no manômetro esteja relacionada com a vazão do dióxido de carbono. Deste modo durante os experimentos com o acompanhamento da perda de carga (altura manométrica) obtem-se a vazão do dióxido de carbono.

Para realizar a calibração não foi necessário o uso do equipamento de extração. O dióxido de carbono utilizado na calibração foi fornecido por um cilindro contendo o dióxido de carbono gasoso, sendo sua vazão controlada por uma válvula micrométrica capilar (Marca: GILMONT INSTRUMENTS, modelo: GM-7100). Durante a calibração a vazão volumétrica do dióxido de carbono foi determinada por deslocamento de película de sabão usando-se para isso um bolhometro. Neste método o dióxido de carbono escoava pelo medidor capilar promovendo uma perda de carga no manômetro

diferencial. A saída deste foi conectada ao bolhómetro, onde era medido o tempo gasto pela bolha de sabão para deslocar-se num volume conhecido. Foram realizadas vinte medidas de vazões volumétricas para cada altura manométrica, sendo as diferentes alturas manométricas obtidas a partir da regulagem da válvula micrométrica. Para cada conjunto de medidas foram feitas a leitura da pressão ambiente e da temperatura de saída do dióxido de carbono.

A calibração foi feita através do ajuste de curvas aos dados experimentais (vazão volumétrica *versus* altura manométrica). Os dados experimentais foram divididos em três blocos, sendo ajustada uma curva para cada um separadamente. A primeira curva foi ajustada aos dados experimentais obtidos com o uso de um bolhómetro de 40 ml e em condições de escoamento laminar ($h \leq 13,06$ cm). A segunda e terceira curvas foram ajustadas aos dados obtidos com o uso de um bolhómetro de 150 ml, sendo correspondentes respectivamente a condições de escoamento laminar ($6,5 \text{ cm} < h \leq 13,06 \text{ cm}$) e escoamento turbulento ($h > 13,06 \text{ cm}$).

O melhor ajuste das curvas aos pontos experimentais para obter-se a correlação entre a vazão volumétrica (variável randômica) e a altura manométrica (variável não randômica) foi determinada fazendo-se uma regressão linear polinomial pelo método dos mínimos quadrados.

Este ajuste foi feito na forma matricial utilizando-se três variáveis bobas, H_1 , H_2 , H_3 , que correspondem aos pontos experimentais nos blocos 1, 2 e 3 respectivamente. H_1 assume o valor experimental quando localiza-se no bloco 1 e o valor zero caso contrário, H_2 assume o valor experimental quando este localiza-se no bloco 2 e o valor zero caso contrário, ocorrendo o mesmo para H_3 .

O ajuste das curvas foi executado pelo pacote estatístico SAS, utilizando-se o procedimento GLM (General Linear Models). O modelo de curva que obteve o melhor ajuste foi:

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \beta_1 H_1 + \beta_{11} H_1^2 + \beta_{111} H_1^3 + \\
 & + \beta_2 H_2 + \beta_{22} H_2^2 + \beta_{222} H_2^3 + \\
 & + \beta_3 H_3 + \beta_{33} H_3^2 + \beta_{333} H_3^3
 \end{aligned}$$

Sendo $\beta_0 = 0$

As curvas obtidas foram:

- Para altura (30°C) $\leq 6,5$ cm

$$\text{Vazão (cm}^3/\text{s)} = 3,7608*h - 0,5977*h^2 + 0,04468*h^3$$

- Para $6,51 < \text{altura (30°C)} < 13,06$

$$\text{Vazão (cm}^3/\text{s)} = 2,3729*h - 0,1209*h^2 + 0,0029*h^3$$

- Para altura (30°C) $\geq 13,06$

$$\text{Vazão (cm}^3/\text{s)} = 1,520*h - 0,0429*h^2 + 0,005*h^3$$

Estas curvas foram obtidas para a temperatura de 30°C, sendo necessário fazer a correção da densidade do dióxido de carbono com a temperatura.

APÊNDICE 3: DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DO SOLVENTE POR DESLOCAMENTO DE COLUNA DE LÍQUIDO

A medida da vazão do solvente para os experimentos com cravo-da-índia foram realizadas no final da extração utilizando o método de deslocamento de coluna de líquido. Nesse método a extremidade final do capilar de expansão é introduzido numa bureta invertida de $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ contendo água saturada com dióxido de carbono e imersa num recipiente com água. Mede-se o volume de água deslocado pelo dióxido de carbono que sai do capilar em um intervalo de tempo. Este procedimento foi repetido dez vezes.

O cálculo para a determinação da vazão é feito a partir das seguintes considerações:

- Comportamento ideal da mistura gasosa dentro da bureta (dióxido de carbono + vapor de água), sendo assim tem-se:

$$(A1) \quad \Delta n_{\text{CO}_2} = \frac{\bar{P}_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{desl}}}{R \cdot T}$$

- Pressão da fase vapor dentro da bureta (P_t) é dada por:

$$P_t = \bar{P}_{\text{CO}_2} + \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(A2) \quad \bar{P}_{\text{CO}_2} = P_t - \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}$$

- A fase líquida (mistura diluída de dióxido de carbono em água) comporta-se como uma solução ideal. Assim pela lei de Raoult tem-se:

$$\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = y_a \cdot P_t = x_a \cdot P_{\text{va}}$$

mas $x_a \approx 1$ (solução diluída)

logo:

$$(A3) \quad \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{va}}$$

Substituindo as equações (A2) e (A3) em (A1) obtem-se:

$$(A4) \quad \Delta n_{CO_2} = \frac{(P_t - \bar{P}_{H_2O}) * V_{desl}}{R \quad T}$$

Obtendo-se:

$$(A5) \quad Q_{CO_2} = \frac{\Delta n_{CO_2} \quad \bar{M}_{CO_2}}{t}$$

APENDICE 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM CAPIM-LIMÃO.

Tabela com os resultados experimentais de tempo de extração, massa total de óleo extraído e massa de dióxido de carbono utilizado (quando disponível) e condições experimentais

TABELA 4-1: TESTE 01: P = 6,9 MPa; T = 288,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0361	10,38	4500	0,2893	67,58
600	0,1005	24,89	4800	0,2986	70,38
900	0,1510	36,30	5400	0,3141	75,68
1200	0,1802	42,27	6000	0,3325	80,58
1500	0,1957	45,38	6540	0,3416	85,41
1800	0,2086	49,07	7200	0,3540	89,48
2100	0,2171	51,06	7800	0,3656	93,61
2400	0,2290	52,84	8400	0,3768	97,32
2700	0,2384	55,18	9000	0,3891	101,36
3000	0,2470	57,23	9600	0,4005	105,18
3300	0,2553	59,77	10200	0,4120	109,20
3600	0,2629	62,01	10800	0,4231	113,13
3900	0,2701	63,54			
4200	0,2804	65,16			

TABELA 4-2: TESTE 02: P = 6,9 MPa; T = 288,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0068	11,46	3900	0,1455	46,04
600	0,0126	17,09	4200	0,1530	46,59
900	0,0199	18,64	4500	0,1754	53,74
1200	0,0275	19,40	4800	0,1954	60,43
1500	0,0353	19,81	5400	0,2078	62,99
1800	0,0437	20,25	6000	0,2302	70,24
2100	0,0518	20,59	6600	0,2611	81,97
2400	0,0605	21,84	7200	0,2723	84,58
2700	0,0944	32,17	7800	0,2904	88,95
3000	0,1122	38,29	8400	0,3051	90,70
3300	0,1250	40,89	9000	0,3091	90,702
3600	0,1349	44,24			

TABELA 4-3: TESTE 03: P = 6,9 MPa; T = 288,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0396	11,57	4500	0,4253	118,22
600	0,1007	25,38	4800	0,4349	125,06
900	0,1555	37,77	5400	0,4446	134,03
1200	0,1952	46,89	6000	0,4525	139,38
1500	0,2294	52,87	6600	0,4587	142,98
1800	0,2698	61,72	7200	0,4661	147,68
2100	0,3012	68,99	7800	0,4748	151,30
2400	0,3316	78,12	8400	0,4836	154,16
2700	0,3499	85,14	9000	0,4908	156,15
3000	0,3621	88,87	9600	0,4993	157,96
3300	0,3704	90,74	10200	0,5071	159,51
3600	0,3823	93,23	10800	0,5150	160,89
3900	0,4022	101,56			
4200	0,4151	110,53			

TABELA 4-4: TESTE 04: P = 6,9 MPa; T = 288,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0472	13,46	4500	0,3148	146,83
600	0,1209	27,96	4800	0,3240	155,17
900	0,1582	40,99	5400	0,3343	169,89
1200	0,1809	52,22	6000	0,3447	182,51
1500	0,1987	61,79	6600	0,3530	190,39
1800	0,2157	71,64	7200	0,3607	196,39
2100	0,2287	80,21	7800	0,3697	200,71
2400	0,2421	88,71	8400	0,3804	224,20
2700	0,2531	95,94	9000	0,3920	249,70
3000	0,2610	101,24	9600	0,4004	272,23
3300	0,2753	110,15	10200	0,4085	291,81
3600	0,2851	118,30	10800	0,4158	311,88
3900	0,2960	127,06			
4200	0,3068	137,66			

TABELA 4-5: TESTE 05: P = 6,9 MPa; T = 291,15.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0486	12,69	4500	0,4259	89,31
600	0,1163	26,75	4800	0,4351	91,87
900	0,1813	40,30	5400	0,4488	95,26
1200	0,2371	52,86	6000	0,4605	85,65
1500	0,2814	63,16	6600	0,4750	88,29
1800	0,3078	69,76	7200	0,4885	92,41
2100	0,3241	72,30	7800	0,5027	95,97
2400	0,3400	74,40	8400	0,5142	97,21
2700	0,3553	76,09	9000	0,5231	100,01
3000	0,3698	78,54	9600	0,5313	103,09
3300	0,3833	80,77	10200	0,5451	106,14
3600	0,3932	82,69	10800	0,5580	109,26
3900	0,4037	84,92			
4200	0,4144	87,25			

TABELA 4-6: TESTE 06: P = 6,9 MPa; T = 291,15.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0318	12,81	4200	0,3086	71,85
600	0,0804	25,37	4500	0,3183	73,31
900	0,0985	34,63	4800	0,3301	76,17
1200	0,1215	41,16	5400	0,3424	81,26
1500	0,1585	47,56	6000	0,3559	85,65
1800	0,1867	53,14	6600	0,3663	88,29
2100	0,2049	55,93	7200	0,3761	92,41
2400	0,2196	58,01	7800	0,3884	95,97
2700	0,2354	59,94	8400	0,3980	97,21
3000	0,2532	61,73	9000	0,4000	100,01
3300	0,2690	63,64	9600	0,4102	103,09
3600	0,2830	65,73	10200	0,4223	106,14
3900	0,2951	68,67	10800	0,4321	109,26

TABELA 4-7: TESTE 07: P = 6,9 MPa; T = 293,15.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0267	10,98	4200	0,3631	114,83
600	0,0844	24,53	4500	0,3708	115,60
900	0,1401	37,99	4800	0,3776	116,37
1200	0,2008	51,08	5400	0,3845	117,83
1500	0,2398	62,15	6000	0,3925	119,39
1800	0,2672	72,15	6540	0,4014	120,49
2100	0,2885	81,95	7200	0,4097	122,67
2400	0,3091	91,40	7800	0,4220	128,37
2700	0,3215	99,99	8400	0,4323	133,34
3000	0,3323	108,05	9000	0,4438	139,24
3300	0,3434	110,95	9600	0,4549	144,43
3600	0,3505	112,92	10200	0,4643	148,04
3900	0,3564	113,95	10800	0,4739	151,32

TABELA 4-8: TESTE 08: P = 6,9 MPa; T = 293,15.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0763	17,57	4200	0,5591	246,50
600	0,1870	36,51	4500	0,5687	254,12
900	0,2985	56,48	4800	0,5775	260,73
1200	0,3656	79,11	5400	0,5930	270,94
1500	0,4117	103,33	6000	0,6035	279,22
1800	0,4441	126,66	6540	0,6148	292,85
2100	0,4681	148,32	7200	0,6308	307,25
2400	0,4878	168,07	7800	0,6458	322,72
2700	0,5031	185,86	8400	0,6588	340,45
3000	0,5161	200,99	9000	0,6724	359,96
3300	0,5279	214,60	9600	0,6879	380,48
3600	0,5390	226,76	10200	0,6987	400,25
3900	0,5492	237,38	10800	0,7092	419,57

TABELA 4-09: TESTE 09 P = 6,9 MPa; T = 293,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0561	24,89	4200	0,5534	154,76
600	0,1469	51,03	4500	0,5654	158,73
900	0,2350	71,96	4800	0,5781	162,90
1200	0,3089	86,45	5400	0,5945	170,89
1500	0,3665	99,00	6000	0,6243	192,66
1800	0,4085	110,05	6540	0,6490	219,80
2100	0,4401	119,10	7200	0,6648	238,99
2400	0,4645	126,69	7800	0,6800	256,32
2700	0,4858	133,87	8400	0,6903	272,16
3000	0,5015	138,63	9000	0,7013	286,32
3300	0,5139	141,70	9600	0,7120	296,38
3600	0,5268	146,32	10200	0,7201	306,04
3900	0,5409	151,12	10800	0,7307	314,58

TABELA 4-10: TESTE 10: P = 6,9 MPa; T = 293,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0060	24,69	4200	0,2565	125,19
600	0,0230	42,87	4800	0,2899	140,80
900	0,0341	48,18	5400	0,3307	157,16
1200	0,0455	52,80	6000	0,3600	170,50
1500	0,0646	59,86	6540	0,3888	182,34
1800	0,0815	65,56	7200	0,4144	194,36
2100	0,0967	70,23	7800	0,4424	207,38
2400	0,1103	73,64	8400	0,4640	216,52
2700	0,1267	77,76	9000	0,4868	229,15
3000	0,1516	86,44	9600	0,5095	241,84
3300	0,1732	95,62	10200	0,5293	253,45
3600	0,1907	101,54	10800	0,5453	264,14
3900	0,2247	111,22			

TABELA 4-11: TESTE 11: P = 6,9 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0600	13,91	4200	0,3870	81,79
600	0,1508	29,34	4500	0,3979	84,83
900	0,2273	45,33	4800	0,4138	89,48
1200	0,2187	36,47	5400	0,4312	96,18
1500	0,2529	42,49	6000	0,4494	107,55
1800	0,2794	51,01	6600	0,4719	123,92
2100	0,3003	56,59	7200	0,4887	141,02
2400	0,3179	62,87	7800	0,5045	154,07
2700	0,3333	67,97	8400	0,5218	178,50
3000	0,3434	70,51	9000	0,5339	201,41
3300	0,3534	73,05	9600	0,5453	225,01
3600	0,3656	76,72	10200	0,5581	251,58
3900	0,3752	79,44	10800	0,5699	279,59

TABELA 4-12: TESTE 12: P = 6,9 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0869	16,45	1500	0,3293	72,44
600	0,1745	32,75	1800	0,3657	86,82
900	0,2377	45,95	2100	0,3971	103,44
1200	0,2868	59,01	2400	0,4251	122,25

TABELA 4-13: TESTE 13: P = 6,9 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0767	12,05	3000	0,4498	109,82
600	0,1702	25,43	3300	0,4572	111,99
900	0,2645	38,88	3600	0,4645	113,89
1200	0,3267	52,56	4200	0,4731	116,44
1500	0,3745	66,51	4800	0,4818	117,62
1800	0,4046	80,41	5400	0,4896	118,64
2100	0,4238	93,83	6000	0,4975	119,83
2400	0,4355	102,77	6600	0,5054	121,02
2700	0,4432	106,90	7200	0,5134	133,92

TABELA 4-15: TESTE 15: P = 6,9 MPa; T = 297,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0741	12,29	4200	0,4804	183,66
600	0,1528	26,27	4500	0,4896	192,34
900	0,2198	40,55	4800	0,4961	200,11
1200	0,2751	54,65	5400	0,5064	214,71
1500	0,3340	68,98	6000	0,5177	228,31
1800	0,3748	83,54	6540	0,5270	240,95
2100	0,4011	97,99	7200	0,5360	249,78
2400	0,4197	112,29	7800	0,5415	254,74
2700	0,4344	126,38	8400	0,5494	259,10
3000	0,4443	139,82	9000	0,5554	261,03
3300	0,4544	152,27	9600	0,5618	263,47
3600	0,4630	163,71	10200	0,5674	265,24
3900	0,4722	174,10	10800	0,5745	266,05

TABELA 4-14: TESTE 14: P = 6,9 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0474	11,74	4800	0,4104	91,67
600	0,1145	24,86	5400	0,4259	97,03
900	0,1844	37,36	6000	0,4399	101,73
1200	0,2373	47,59	6600	0,4595	110,52
1500	0,2727	56,40	7200	0,4730	117,45
1800	0,2951	62,42	7800	0,4863	123,66
2100	0,3144	66,99	8400	0,4975	128,89
2400	0,3292	69,82	9000	0,5089	133,56
2700	0,3419	72,79	9600	0,5199	137,99
3300	0,3540	74,68	10200	0,5304	142,91
3600	0,3729	79,52	10800	0,5413	148,03
4200	0,3925	85,77			

TABELA 4-16: TESTE 16: P = 6,9 MPa; T = 297,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0916	3000	0,5178	6000	0,6057
600	0,1797	3300	0,5276	6600	0,6193
906	0,2716	3600	0,5390	7200	0,6316
1200	0,3525	3900	0,5492	7800	0,6413
1500	0,4094	4200	0,5577	8400	0,6534
1812	0,4497	4500	0,5662	9000	0,6629
2100	0,4737	4800	0,5761	9600	0,6715
2400	0,4915	5100	0,5856	10200	0,6801
2700	0,5058	5400	0,5942		

TABELA 4-17: TESTE 7: P = 6,9 MPa; T = 297,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0660	2700	0,4566	4800	0,5192
600	0,1649	3000	0,4682	5400	0,5333
906	0,2673	3300	0,4764	6000	0,5434
1200	0,3325	3600	0,4877	6600	0,5534
1500	0,3723	3900	0,4944	7200	0,5622
1812	0,4025	4200	0,5043	7800	0,5717
2100	0,4249	4500	0,5114	8424	0,5778
2400	0,4431				

TABELA 4-18: TESTE 18: P = 7,4 MPa; T = 288,15.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0777	14,02	4200	0,3870	81,79
600	0,1378	21,20	4500	0,3979	84,83
900	0,1928	29,37	4800	0,4138	89,48
1200	0,2187	36,47	5400	0,4312	96,18
1500	0,2529	42,49	6000	0,4494	107,55
1800	0,2794	51,01	6600	0,4719	123,92
2100	0,3003	56,59	7200	0,4887	141,02
2400	0,3179	62,87	7800	0,5045	154,07
2700	0,3333	67,97	8400	0,5218	178,50
3000	0,3434	70,51	9000	0,5339	201,41
3300	0,3534	73,05	9600	0,5453	225,01
3600	0,3656	76,72	10200	0,5581	251,58
3900	0,3752	79,44	10800	0,5699	279,59

TABELA 4-19: TESTE 19: P = 7,4 MPa; T = 288,15.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0267	10,98	4200	0,3631	114,83
600	0,0844	24,53	4500	0,3708	115,60
900	0,1401	37,99	4800	0,3776	116,37
1200	0,2008	51,08	5400	0,3845	117,83
1500	0,2398	62,15	6000	0,3925	119,39
1800	0,2672	72,15	6540	0,4014	120,49
2100	0,2885	81,95	7200	0,4097	122,67
2400	0,3091	91,40	7800	0,4220	128,37
2700	0,3215	99,99	8400	0,4323	133,34
3000	0,3323	108,05	9000	0,4438	139,24
3300	0,3434	110,95	9600	0,4549	144,43
3600	0,3505	112,92	10200	0,4643	148,04
3900	0,3564	113,95	10800	0,4739	151,32

TABELA 4-20: TESTE 20: P = 7,4 MPa; T = 291,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0560	14,87	4200	0,4487	85,22
600	0,1507	29,39	4500	0,4618	88,92
900	0,2325	42,33	4800	0,4738	91,85
1200	0,2712	48,99	5400	0,4903	97,14
1500	0,2909	51,77	6000	0,5086	105,55
1800	0,3084	53,74	6600	0,5226	111,88
2100	0,3260	56,35	7200	0,5336	117,66
2400	0,3513	60,93	7800	0,5435	124,31
2700	0,3680	63,73	8400	0,5568	131,23
3000	0,3854	67,68	9000	0,5678	136,43
3300	0,4027	71,55	9600	0,5775	141,08
3600	0,4182	74,80	10200	0,5863	146,46
3900	0,4334	79,43	10800	0,5963	149,61

TABELA 4-21: TESTE 21: P = 7,4 MPa; T = 291,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0831	13,94	4200	0,3826	88,52
600	0,1431	23,11	4500	0,3939	95,92
900	0,1838	29,71	4800	0,4029	104,10
1200	0,2286	38,50	5400	0,4163	117,88
1500	0,2542	46,01	6000	0,4248	126,41
1800	0,2790	52,64	6540	0,4323	132,76
2100	0,2961	57,59	7200	0,4400	138,17
2400	0,3122	62,14	7800	0,4514	142,93
2700	0,3221	63,91	8400	0,4635	149,59
3000	0,3296	65,59	9000	0,4793	161,71
3300	0,3368	67,51	9600	0,4937	175,28
3600	0,3471	70,80	10200	0,5062	193,86
3900	0,3673	79,92	10800	0,5144	210,168

TABELA 4-22: TESTE 22: P = 7,4 MPa; T = 291,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0559	2700	0,2845	6000	0,4182
600	0,1243	3000	0,3117	6600	0,4294
900	0,1509	3300	0,3269	7200	0,4405
1200	0,1807	3600	0,338	7800	0,4495
1500	0,1994	3900	0,3515	8400	0,4573
1800	0,2263	4200	0,3624	9000	0,4657
2100	0,2528	4800	0,3848	9600	0,4746
2400	0,2691	5400	0,4034		

TABELA 4-23: TESTE 23: P = 7,4 MPa; T = 293,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0457	11,49	3300	0,3682	83,73
600	0,0858	23,79	3600	0,3920	91,69
900	0,1167	32,87	3900	0,4096	97,02
1200	0,1526	42,73	4200	0,4293	104,57
1500	0,1902	51,16	4500	0,4413	108,57
1800	0,2320	58,96	5100	0,4607	115,17
2100	0,2637	62,84	5700	0,4831	131,63
2400	0,2853	65,88	6300	0,4982	143,71
2700	0,3101	69,04	6900	0,5077	152,31
3000	0,3383	75,11	7500	0,5311	165,57

TABELA 4-24: TESTE 24: P = 7,4 MPa; T = 293,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0364	3000	0,3907	7200	0,527
600	0,0811	3300	0,4106	7800	0,5385
900	0,1097	3600	0,4248	8400	0,5497
1200	0,1505	3900	0,4372	9000	0,5616
1500	0,2027	4200	0,4497	9600	0,5706
1800	0,2476	4800	0,4686	10200	0,5811
2100	0,2916	5400	0,4857	10800	0,5912
2400	0,3283	6000	0,4998	12000	0,6195
2700	0,3636	6600	0,5165	14400	0,6307

TABELA 4-25: TESTE 25: P = 7,4 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0558	13,26	4500	0,4818	100,25
600	0,1299	27,71	4800	0,4890	102,46
900	0,2111	40,17	5400	0,5113	114,76
1200	0,2672	49,42	6000	0,5261	126,44
1500	0,2984	54,47	6600	0,5401	134,39
1800	0,3290	60,81	7200	0,5501	140,97
2100	0,3480	63,68	7800	0,5622	148,33
2400	0,3832	72,31	8400	0,5788	154,85
2700	0,4039	79,56	9000	0,5889	159,74
3000	0,4179	83,86	9600	0,5962	163,15
3300	0,4292	87,88	10200	0,6033	164,22
3600	0,4411	90,26	10800	0,6141	169,46
3900	0,4520	92,17			
4200	0,4674	96,66			

TABELA 4-26: TESTE 26: P = 7,4 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0503	13,23	4200	0,3657	95,47
600	0,1255	26,37	4800	0,3754	101,47
900	0,1505	30,78	5400	0,3891	108,02
1200	0,1742	34,41	6000	0,4027	114,74
1500	0,1978	39,26	6600	0,4155	121,35
1800	0,2292	47,33	7200	0,4303	130,55
2100	0,2581	56,09	7800	0,4403	137,16
2400	0,2720	60,36	8400	0,4566	151,75
2700	0,2860	63,20	9000	0,4674	161,74
3000	0,3069	69,34	9600	0,4757	167,95
3300	0,3183	73,93	10200	0,4845	172,43
3600	0,3431	84,66	10800	0,4921	176,60
3900	0,3562	91,99			

TABELA 4-27: TESTE 27: P = 7,4 MPa; T = 295,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0529	13,16	3000	0,2202	89,74
600	0,1005	25,75	3300	0,2301	94,98
900	0,1212	31,92	3600	0,2377	97,84
1200	0,1374	36,37	3900	0,2452	99,51
1500	0,1532	41,06	4200	0,2515	100,00
1800	0,1761	51,49	4800	0,2591	100,54
2100	0,1906	63,24	5400	0,2653	100,93
2400	0,2023	73,70	6000	0,272	101,27
2700	0,2113	82,51			

TABELA 4-28: TESTE 28: P = 7,4 MPa; T = 297,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	MASSA DE CO ₂ (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0601	21,90	4200	0,4305	169,80
600	0,1330	46,87	4800	0,4400	187,98
900	0,1987	64,24	5400	0,4491	197,02
1200	0,2381	73,62	6000	0,4678	221,17
1500	0,2620	78,36	6600	0,4817	244,59
1800	0,2808	82,36	7200	0,4925	261,75
2100	0,3110	91,78	7800	0,5025	272,86
2400	0,3334	101,63	8400	0,5106	282,45
2700	0,3549	113,11	9000	0,5171	288,45
3000	0,3722	124,08	9600	0,5233	293,40
3300	0,3883	134,32	10200	0,5310	297,47
3600	0,4040	145,38	10800	0,5380	301,93
3900	0,4192	157,76			

TABELA 4-29: TESTE 29: P = 7,4 MPa; T = 297,15 K.

TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)	TEMPO (S)	MASSA DE ÓLEO (Kg ÓLEO $\times 10^{-3}$)
300	0,0699	3000	0,4017	7200	0,532
600	0,1611	3300	0,415	7800	0,5407
900	0,24	3600	0,4324	8400	0,5505
1200	0,2777	3900	0,4435	9000	0,5602
1500	0,3083	4200	0,4572	9600	0,5712
1800	0,3293	4800	0,4729	10200	0,5806
2100	0,3474	5400	0,4903	10800	0,5911
2400	0,3619	6000	0,5064		
2700	0,3841	6600	0,52		