



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

# ESTUDO DE MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA INTERFACE SÓLIDO-FLUIDO DURANTE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

**Julian Martínez**

Engenheiro de Alimentos, 1998 (UNICAMP)

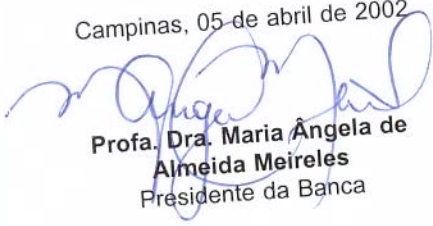
Orientadora: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

## PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Julian Martínez**, aprovada pela Comissão Julgadora em 05 de abril de 2002.

Proposta de pesquisa apresentada como parte integrante da tese ao curso de Mestrado do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP

Campinas, 05 de abril de 2002

  
Profa. Dra. Maria Ângela de  
Almeida Meireles  
Presidente da Banca

Campinas - 2002

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 30  
 Nº CHAMADA  
TIUNICAMP  
M366e  
 V 48799  
16-837102  
 PREÇO R\$11,00  
 DATA 07/05/02  
 Nº CPD

CM00166938-7

DIBID. 244111

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

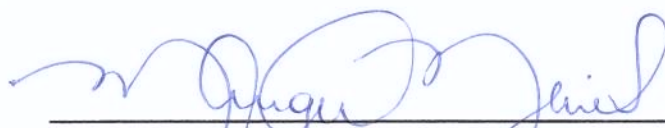
M365e  
 366

Martinez, Julian  
 Estudo de modelos de transferência de massa na interface  
 sólido-fluido durante processos de extração supercrítica /Julian  
 Martinez. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles  
 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
 Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos


1.Modelagem. 2.Essências e óleos essenciais.  
 3.Transferência de massa. 4.Extração com fluido supercrítico.  
 I.Meireles, Maria Angela de Almeida. II.Universidade Estadual  
 de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

## Membros da Banca Examinadora



---

Prof. Dra. Maria Angela de A. Meireles  
(orientadora)

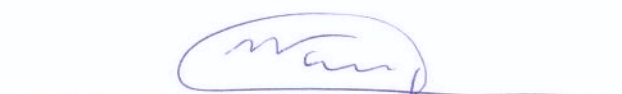


---

Prof. Dra. Sandra C. S. Rocha  
(DTF – FEQ – Unicamp)

---

Prof. Dra. Rosiane L. Cunha  
(DEA – FEA – Unicamp)



---

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga  
(DEA – FEA – Unicamp)  
(suplente)

7136400

## **Agradecimentos**

À Prof. Dra. Maria Angela de A. Meireles, pela orientação e incentivo à realização desta tese;

À FAPESP, pelo financiamento do projeto de pesquisa (99/11944-0);

Ao Dr. Paulo T. V. Rosa pela imensa colaboração para a conclusão deste trabalho;

Aos Drs. Alcilene R. Monteiro, Sandra R. S. Ferreira, Nancy P. Povh, Vera M. Rodrigues, Raul Portillo-Prieto e à Ms. Ana Paula Canela, pelo trabalho de obtenção dos dados experimentais usados nesta tese;

A todos os colegas do LASEFI pela colaboração e amizade ao longo dos últimos anos;

Aos meus pais, Ana e Mario, ao meu irmão Leandro e à Andrea, pelo apoio em todos os momentos.



# SUMÁRIO

NOMENCLATURA	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Um Modelo Empírico	3
2.2. Balanço de massa para um elemento de leito fixo	5
2.2.1. O modelo de Sovová (1994) para transferência de massa interfacial	10
2.2.2. O Modelo de Tan e Liou (1989)	17
2.2.3. O Modelo de Crank (1975)	20
2.2.4. O Modelo de Goto <i>et al</i> (1993)	22
2.2.5. O Modelo de França e Meireles (2000)	26
2.2.6. Outros Modelos	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. Aplicação dos modelos	31
3.2. Um novo modelo de transferência de massa interfacial	38
3.2.1. Apresentação do novo modelo	38
3.2.2. Aplicação do modelo	43
3.3. Aplicação do modelo de Sovová (1994) a dados de extração de óleo de cravo-da-índia e oleoresina de gengibre em CO <sub>2</sub> supercrítico	45
3.3.1. Alterações no modelo original	45

3.3.2. Aplicação do modelo	46
4. RESULTADOS	49
4.1. Parâmetros ajustados para os modelos	49
4.1.1. Modelagens para sistemas com um pseudocomponente	49
4.1.2. O modelo M3 para um sistema multicomponente	61
4.1.3. Comparação entre duas formas de aplicação do modelo de Sovová (1994)	63
4.2. Variação dos parâmetros ajustados com as condições experimentais	69
4.3. Análise de uma restrição do modelo de Sovová (1994)	73
4.4. Discussão dos resultados	77
5. CONCLUSÃO GERAL	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO A1. TENTATIVAS DE APLICAÇÃO DO MODELO DE SOVOVÁ (1994)	91
A1.1. Primeira tentativa	91
A1.2. Segunda tentativa	93
A1.3. Terceira tentativa	94
A1.4. Resultados das aplicações das três tentativas	97
A1.5. Discussão dos resultados das tentativas	105
A1.4.1. Primeira tentativa	105
A1.4.2. Segunda tentativa	106
A1.4.3. Terceira tentativa	107
A1.6. Curvas de extração obtidas com aplicação do modelo de Sovová (1994)	111



## NOMENCLATURA

- $Bi$  = Número adimensional de Biot;
- CER: Índice referente à etapa de taxa constante de extração;
- $D_{aX}$  = Coeficiente de difusão efetiva, ou difusividade, da mistura soluto-solvente na fase sólida ( $L^2/T$ );
- $D_{aY}$  = Coeficiente de dispersão axial do soluto no solvente ( $L^2/T$ );
- Exp = Dados experimentais;
- FER: Índice referente à etapa de taxa decrescente de extração;
- $H$  = Altura total do extrator (L);
- $h$  = Coordenada axial do extrator (L);
- $i$  = Índice referente a um componente do extrato;
- $j$  = Índice referente à medida experimental;
- $J(X,Y)$  = fluxo de transferência de massa na interface sólido-fluido ( $T^{-1}$ );
- $k_d$  = Coeficiente de desorção ( $T^{-1}$ );
- $k_{XA}$  = Coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $T^{-1}$ );
- $k_{YA}$  = Coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $T^{-1}$ );
- $m$  = Massa de extrato (M);
- $m_{SI}$  = Massa de estrutura celulósica (M);
- $m_t$  = Massa total inicial de sólido na coluna de extração (M);
- $\dot{m}$  = Taxa de extração (M/T);
- $p$  = Pressão (bar);



# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Autor** – *Julian Martinez*

**Título** – **Estudo de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólido-Fluido durante Processos de Extração Supercrítica**

**Orientadora** – Prof<sup>a</sup>. D<sup>ra</sup>. *Maria Angela de Almeida Meireles*

**Departamento de Engenharia de Alimentos – DEA, FEA, Unicamp, Março de 2002.**

---

## RESUMO

A extração de óleos voláteis com fluido supercrítico é uma tecnologia emergente nas últimas décadas, como alternativa à extração com métodos convencionais, como a destilação por arraste a vapor e a extração com solventes orgânicos. Embora grande parte dos óleos seja obtida por arraste a vapor, este processo apresenta algumas desvantagens, tais como baixos rendimentos, possível degradação térmica do produto, e dificuldade em se obter óleos ricos em compostos menos voláteis. A extração com solvente orgânico, por sua vez, está sofrendo crescentes restrições devido a possíveis contaminações ambientais e à presença de uma fração residual de solvente no produto. A tecnologia supercrítica, utilizando CO<sub>2</sub> como solvente, é reconhecida como limpa, e apresenta outras vantagens, tais como seletividade no processo de extração através da seleção da temperatura e pressão de operação, facilidade de separação do extrato do solvente, praticamente não deixando resíduos no produto. Apesar dessas vantagens, este processo apresenta um alto custo de investimento, o que restringe seu uso para produtos de altos valores agregados ou processos em alta escala. A ampliação do espectro de aplicação da extração supercrítica está relacionada à otimização das condições operacionais, que devem resultar em uma minimização do custo do processo, e, conseqüentemente, viabilizar o mesmo economicamente. A utilização de modelos matemáticos que representem a curva de extração é um meio que permite estimar a influência de parâmetros de processo sobre a eficiência da extração. Existem diversos modelos disponíveis na literatura que são utilizados para ajustar as curvas de extração experimentais. Em geral, esses modelos

consideram o óleo volátil como um único pseudocomponente, independentemente de sua composição química. Neste trabalho são estudados diversos modelos existentes na literatura, tais como: um modelo empírico baseado na cinética de reações químicas; o modelo de desorção de Tan e Liou; o modelo difusional de Crank; o modelo de Sovová, que separa o processo em etapas predominantemente convectiva e difusiva; o modelo de Goto *et al.*, que considera o sólido como um conjunto de partículas porosas. Além disso, é apresentado um modelo matemático obtido a partir do balanço de massa na coluna de extração, considerando o óleo volátil como uma mistura de classes de compostos químicos. As curvas de extração obtidas com este modelo, e com os demais modelos estudados, foram comparadas estatisticamente a curvas experimentais de extração de óleos voláteis com CO<sub>2</sub> supercrítico, e foi discutida a aplicabilidade dos modelos para a predição de resultados em outras condições operacionais. De modo geral, além do modelo proposto neste trabalho, os modelos de Sovová e Goto *et al.* proporcionaram os melhores ajustes aos dados experimentais. Portanto, estes modelos devem ter seu estudo aprofundado para verificar a possibilidade de predição de curvas em maior escala.

**Palavras-chave:** extração supercrítica, modelagem, transferência de massa



# MASTER THESIS

**Author** – *Julian Martinez*

**Title** – **A Study on Mass Transfer Models in the Solid-Fluid Interphase during Supercritical Extraction Processes**

**Major Professor** – Prof. Dr. *Maria Angela de Almeida Meireles*

**Department of Food Engineering (DEA), College of Food Engineering (FEA), Unicamp, March 2002.**

---

## ABSTRACT

Extraction of volatile oils with supercritical fluids has been an emergent technology in the last decades, as an alternative to extraction using conventional methods, like steam distillation and extraction with organic solvents. Although several oils can be obtained by steam distillation, this process has some disadvantages, such as low yields, possible thermal degradation of products and difficulty to obtain less volatile compounds. Extraction with organic solvents has been suffering restrictions due to possible environmental contaminations and presence of a residual fraction of the solvent in the product. Supercritical technology, using carbon dioxide as solvent, is recognized as a clean technology, and has other advantages, such as selectivity in the extraction process through the choice of the operating temperature and pressure and facility of separation of the extract from the solvent, leaving almost no residues in the product. Besides these advantages, this process still has a high cost of investment, which restricts its use to products with a high aggregate value or processes in high scale. The enlargement of the spectra of application of supercritical extraction depends of the optimization of the operational conditions that should result in a minimization of the manufacturing costs, turning it economically viable. The application of mathematical models to represent extraction curves is a mean that allows estimating the influence of process parameters on the efficiency of the extraction. There are many models in the literature that are used to adjust experimental extraction curves. Most of these models consider the volatile oil as a single pseudo-compound, independently of its chemical composition. In this work several models of the literature are studied, such as: an empirical model based on chemical reaction kinetics; the Tan and Liou desorption model;

the diffusional model of Crank; the Sovová model, that divides the process in mostly convective and diffusional periods; the Goto *et al.* model, that considers the particles of the solid as being porous. There is also presented a mathematical model obtained with the mass balance in the extraction column, considering the volatile oil as a mixture of groups of chemical compounds. The extraction curves obtained with the studied and proposed models were compared statistically to experimental data, and it was discussed the applicability of the models to predict results in other operational conditions. Generally, the model proposed in this work and the models of Sovová and Goto *et al.* provided the best fits to experimental data. Thus, studies on these models must continue, in order to verify the possibility of prediction of extraction curves in greater scale.

**Keywords:** supercritical extraction, modeling, mass transfer

## **1. INTRODUÇÃO**

O processo de extração supercrítica é baseado no contato de uma matriz sólida com um solvente no estado supercrítico, de forma que o solvente retira do sólido a(s) substância(s) que se deseja obter (óleos voláteis, pigmentos, por exemplo). Após a extração, com a redução da pressão do solvente, o extrato é separado, obtendo-se o produto final puro.

A modelagem matemática do processo de extração supercrítica é de suma importância para a determinação de parâmetros ligados ao processo, como as dimensões requeridas para a coluna de extração. A análise de uma curva de extração para um determinado processo pode ajudar a definir o volume do extrator, a vazão requerida de solvente para a taxa de extração desejada, entre outros.

Vários modelos matemáticos têm sido estudados para a representação de processos de extração supercrítica, e as curvas obtidas a partir desses modelos foram comparadas com dados experimentais. De forma geral, as curvas obtidas através de modelos matemáticos se ajustam adequadamente aos dados experimentais durante grande parte do processo. Porém, um dos termos da equação de balanço de massa para o processo ainda não foi definido com precisão. O termo em questão se refere à transferência de massa do soluto a ser extraído, da matriz sólida para o solvente. Alguns modelos para este termo já foram propostos, mas nenhum foi, ainda, capaz de reproduzir com precisão o que ocorre na interface sólido-solvente.

O objetivo deste trabalho é estudar o fenômeno da transferência de massa interfacial através do estudo e aplicação de alguns modelos que têm sido usados, e propor um modelo

matemático que explique este fenômeno. Este modelo deverá ser comparado a dados experimentais de composição, solubilidade e concentração de saída da coluna de cada composto no processo. Os dados necessários para a construção e aplicação do modelo estão disponíveis na literatura. A comparação das curvas de extração obtidas com o modelo com curvas experimentais, através de uma simulação e análise estatística, indicará se o modelo é apropriado ou não para interpretar o fenômeno em estudo.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: MODELAGEM DA EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

### 2.1. Um Modelo Empírico

A modelagem matemática de um processo de extração supercrítica pode ser feita, de forma extremamente simples, ajustando-se a curva experimental de extração a uma equação empírica, e determinando-se assim os parâmetros desta. Os ajustes de curvas com este método são satisfatórios, mas se limitam a condições específicas de um processo, de forma que não podem ser utilizados em outras condições operacionais. Um dos ajustes dos pontos experimentais de um processo de extração supercrítica pode ser feito pela equação (2.1.1) (Esquivel *et al*, 1999). A curva obtida a partir desse ajuste possui a forma apresentada na Figura 2.1.1. Prieto (1999) utilizou a mesma equação empírica para modelar dados de extração de óleo de khoa (*Satureja boliviana* Benth Briq), uma planta nativa da Bolívia.

$$e = e_{\text{lim}} \left( \frac{t}{b + t} \right) \quad (2.1.1)$$

onde:  $e$  = massa de soluto extraído/massa de solvente;

$t$  = tempo;

$e_{\text{lim}}$ ,  $b$ : parâmetros ajustáveis.

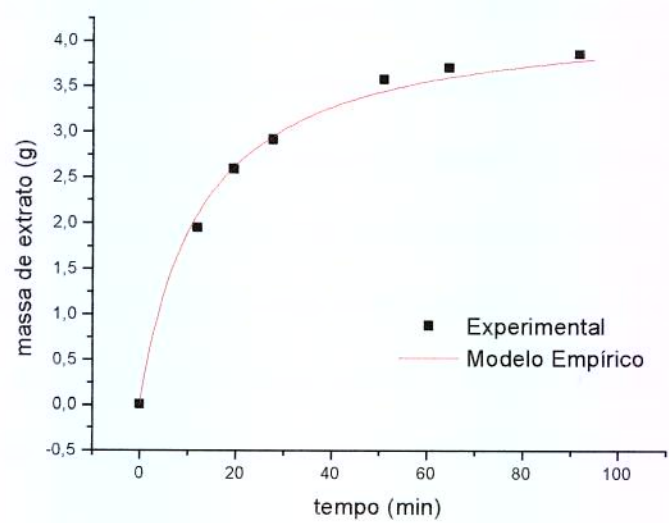


Figura 2.1.1: Curva de extração do óleo de khoa (Prieto, 1999)



## **2.2. Balanço de massa para um elemento de leito fixo**

Outro método de modelagem da extração supercrítica é baseado no balanço de massa do processo. A variação da quantidade de extrato com o tempo e com a posição no extrator pode ser expressa através de equações diferenciais de balanço de massa, que levam em conta os fenômenos de transporte que ocorrem no processo. **Brunner (1994)** apresenta formas simples de se modelar o processo, e outras mais complexas, comparando as soluções dos modelos a resultados experimentais.

A descrição dos fenômenos físicos que ocorrem durante o processo é importante para a compreensão dos modelos a serem apresentados. Definimos, então, o sistema de extração composto por duas fases (**Brunner, 1994**):

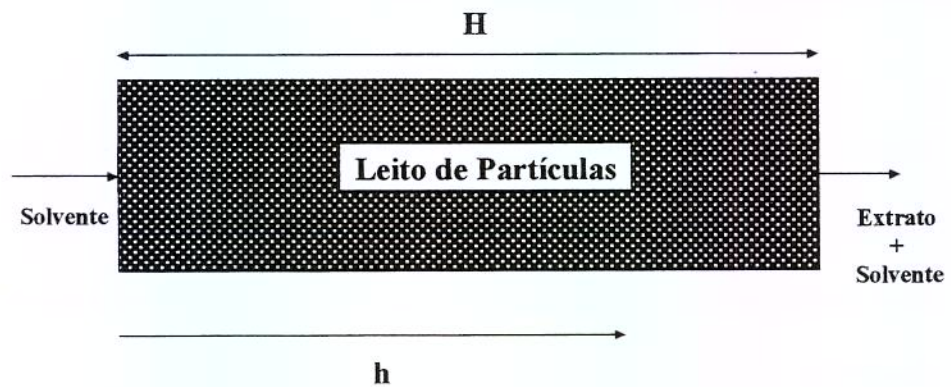
- Fase sólida, formada pela matriz da qual se pretende extrair o composto ou a mistura de compostos desejada;
- Fase fluida, composta pelo solvente no estado supercrítico com o extrato nele dissolvido.

A matriz sólida forma um leito fixo no interior da coluna de extração, enquanto o solvente flui axialmente através da coluna, entrando em contato com o sólido. Este contato proporciona o transporte de compostos da fase sólida para a fase fluida, por meio de uma série de fenômenos, tais como:

- Difusão na matriz sólida;
- Transferência de massa na interface sólido-fluido;

- Dispersão no fluido supercrítico;
- Convecção no fluido supercrítico.

O sistema de extração supercrítica é considerado como um leito cilíndrico formado por partículas de matéria vegetal seca (umidade em base úmida inferior a 15%), através do qual o solvente flui axialmente, retirando do substrato sólido o material solúvel. O extrato, diluído no solvente, portanto, é composto por uma mistura das substâncias extraídas. A Figura 2.2.1 mostra o esquema de um extrator:



**Figura 2.2.1. Sistema de extração supercrítica**

Para fazer o balanço de massa no leito de extração supercrítica leva-se em conta, primeiramente, todos os fenômenos que ocorrem no processo, e todas as direções em que possa haver transferência de massa. Desta forma tem-se, inicialmente, as seguintes equações de balanço de massa para as duas fases envolvidas (Meireles, 1999):

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla Y = \nabla \cdot (D_{aY} \nabla Y) + \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (\text{na fase fluida}) \quad (2.2.1)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{aX} \nabla X) - \frac{J(X, Y)}{(1 - \varepsilon)} \frac{\rho}{\rho_s} \quad (\text{na fase sólida}) \quad (2.2.2)$$

Cada termo apresentado nas equações (2.2.1) e (2.2.2) representa um fenômeno que ocorre durante o processo de extração supercrítica:  $\vec{u} \cdot \nabla Y$  é o termo referente à convecção na fase fluida, e  $\nabla \cdot (D_{aY} \nabla Y)$  se refere à dispersão do soluto na mesma fase. Na equação (2.2.2) o termo  $\nabla \cdot (D_{aX} \nabla X)$  representa a difusão da mistura soluto-solvente no interior da matriz sólida.  $J(X, Y)$  é o termo da equação de balanço de massa referente à transferência de massa na interface sólido-fluido.

Em um leito cilíndrico com velocidade na direção axial e comprimento bem maior que o diâmetro podemos desprezar toda forma de transferência de massa que possa ocorrer nas direções radial e tangencial, já que estas se tornam insignificantes diante da transferência de massa axial (**Meireles, 1999**).

Tomando então um elemento de volume do leito, como mostra a Figura 2.2.2, pode-se fazer um balanço de massa em apenas uma dimensão:

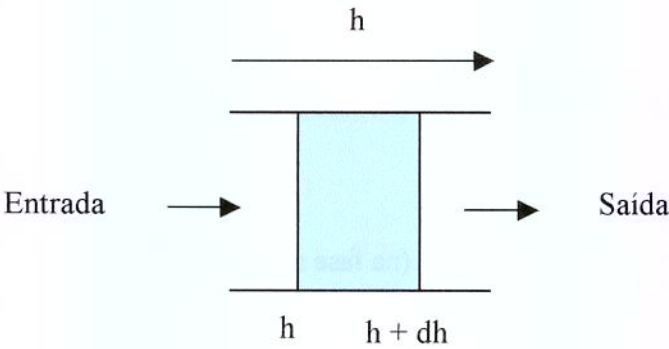


Figura 2.2.2. Elemento de volume do leito de extração

Levando em conta os fenômenos que ocorrem no processo, tem-se, na fase fluida:

$$\left( \begin{matrix} \text{Acúmulo no} \\ \text{elemento de} \\ \text{volume} \end{matrix} \right) = \left( \begin{matrix} \text{Quantidade} \\ \text{que entra por} \\ \text{convecção} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{Quantidade} \\ \text{que sai por} \\ \text{convecção} \end{matrix} \right) + \left( \begin{matrix} \text{Quantidade} \\ \text{que entra por} \\ \text{dispensão} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{Quantidade} \\ \text{que sai por} \\ \text{dispensão} \end{matrix} \right) + \left( \begin{matrix} \text{Quantidade} \\ \text{que entra pela} \\ \text{int erface} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{Quantidade} \\ \text{que sai pela} \\ \text{int erface} \end{matrix} \right)$$

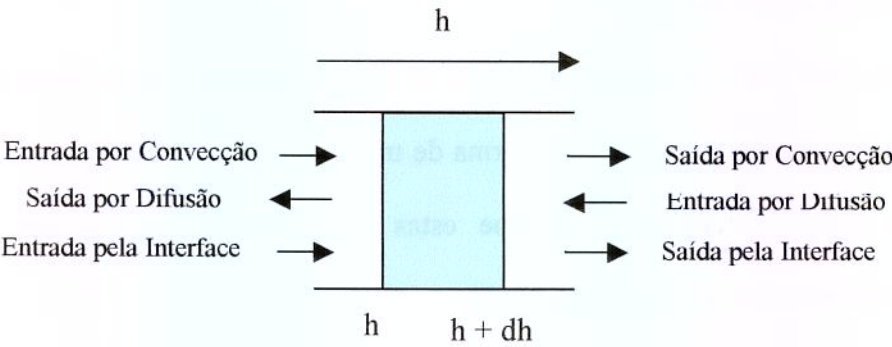


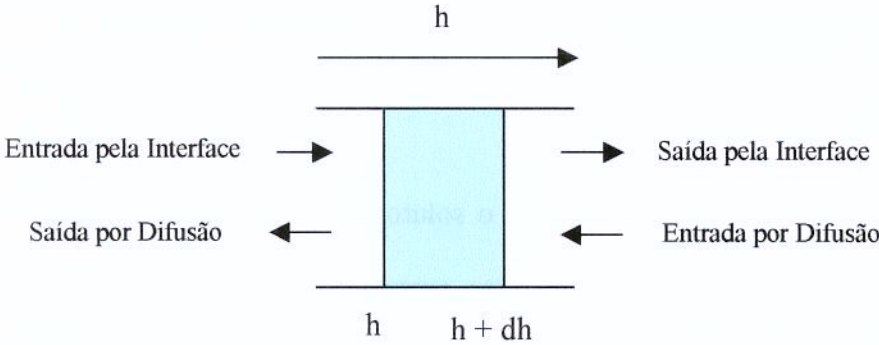
Figura 2.2.3. Balanço de massa de soluto na fase fluida

$$\frac{\partial Y}{\partial t} S = [Y u S]_h - [Y u S]_{h+dh} - \left[ D_{aY} \frac{\partial Y}{\partial h} S \right]_h + \left[ D_{aY} \frac{\partial Y}{\partial h} S \right]_{h+dh} + J(X, Y) S$$
$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left( D_{aY} \frac{\partial Y}{\partial h} \right) + \frac{J(X, Y)}{\epsilon} \tag{2.2.3}$$



E, na fase sólida:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Acúmulo no} \\ \text{elemento de} \\ \text{volume} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Quantidade} \\ \text{que entra por} \\ \text{difusão} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Quantidade} \\ \text{que sai por} \\ \text{difusão} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Quantidade} \\ \text{que entra pela} \\ \text{interface} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Quantidade} \\ \text{que sai pela} \\ \text{interface} \end{array} \right)$$



**Figura 2.2.4. Balanço de massa de soluto na fase sólida**

$$\frac{\partial X}{\partial t} S = - \left[ D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} S \right]_h + \left[ D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} S \right]_{h+dh} + J(X, Y) S$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial h} \left( D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} \right) - \frac{J(X, Y)}{(1 - \epsilon)} \frac{\rho}{\rho_s} \tag{2.2.4}$$

As equações (2.2.3) e (2.2.4) representam, portanto, o balanço de massa para as fases fluida e sólida, levando-se em conta apenas a transferência de massa na direção axial do leito, representada pela coordenada  $h$ .

### 2.2.1. O modelo de Sovová (1994) para transferência de massa interfacial

O modelo de **Sovová (1994)** descreve um leito cilíndrico de extração supercrítica, através do qual um solvente escoar na direção axial, com velocidade  $u$ . O solvente entra puro no extrator, e sua temperatura e pressão são mantidas constantes ao longo do processo. O leito é homogêneo quanto ao tamanho das partículas sólidas e à distribuição inicial do soluto.

Nas plantas em sua forma original, o soluto, como um óleo volátil, por exemplo, está contido no interior das células, e, portanto, protegido pela parede celular. Porém, o pré-tratamento do material envolve, entre outros processos, uma moagem ou trituração que visa aumentar a superfície de contato entre o sólido e o solvente. Este tratamento resulta também no rompimento de parte das paredes celulares, deixando o soluto livre para o contato direto com o solvente. No entanto, não é a totalidade das paredes celulares que se rompe, de forma que parte do soluto permanece protegido, sendo de difícil acesso ao solvente. Podemos, portanto, dividir a quantidade total de soluto disponível em duas partes, sendo uma de fácil e outra de difícil acesso. Esta interpretação interfere na forma do termo que se refere à transferência de massa interfacial da equação de balanço de massa.

**Sovová (1994)** despreza, nas equações de balanço de massa, os termos referentes à dispersão na fase fluida e à difusão na fase sólida, além da variação de  $Y$  com o tempo, por considerar que estes fenômenos pouco influem no processo, quando comparados à convecção na fase fluida causada pelo escoamento do solvente a uma dada velocidade. Portanto, as equações de balanço de massa simplificadas são as seguintes:



$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (\text{na fase fluida}) \quad (2.2.1.1)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-J(X, Y)}{1 - \varepsilon} \frac{\rho}{\rho_s} \quad (\text{na fase sólida}) \quad (2.2.1.2)$$

O termo  $J(X, Y)$ , referente à transferência de massa interfacial, é interpretado pelo modelo de **Sovová (1994)** da seguinte forma:

$$J(X, Y) = k_{YA} (Y^* - Y) \quad \text{para } X > X_k \quad (2.2.1.3)$$

$$J(X, Y) = k_{XA} X \left( 1 - \frac{Y}{Y^*} \right) \quad \text{para } X \leq X_k \quad (2.2.1.4)$$

As condições inicial e de contorno para as equações diferenciais de balanço de massa são as seguintes:

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad (\text{CC1}) \quad (\text{Condição inicial para a equação (2.2.1.2)}) \quad (2.2.1.5)$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (\text{CC2}) \quad (\text{Condição de contorno para a equação (2.2.1.1)}) \quad (2.2.1.6)$$

Para resolver as equações (2.2.1.1) e (2.2.1.2), **Sovová (1994)** adotou algumas variáveis adimensionais:

$$r = \frac{X}{X_k} \quad (2.2.1.7)$$

$$y = 1 - \frac{Y}{Y^*} \quad (2.2.1.8)$$

$$z = \frac{k_{YA}}{u} h \quad (2.2.1.9)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon k_{YA} \rho Y^*}{(1 - \varepsilon) \rho_s X_k} t \quad (2.2.1.10)$$

Com estas mudanças de variáveis, as equações diferenciais podem ser expressas da seguinte maneira:

$$\frac{\partial \tau}{\partial \tau} = \frac{\partial y}{\partial z} = -J^*(r, y) \quad (2.2.1.11)$$

onde:

$$J^*(r, y) = \frac{J(X, Y)}{k_{YA} Y^*} \quad (2.2.1.12)$$

As condições inicial e de contorno para as novas equações são estas:

$$r(z, \tau = 0) = r_0 \quad (CC3) \quad (2.2.1.13)$$

$$y(z = 0, \tau) = 1 \quad (CC4) \quad (2.2.1.14)$$

**Sovová (1994)** resolveu, primeiramente, a equação para o período de taxa de extração constante (CER), no qual é extraído o soluto de fácil acesso ao solvente, e, portanto,  $X > X_k$ . Para esta etapa do processo:

$$J^*(r > 1, y) = \frac{J(X, Y)}{k_{YA} Y^*} = \frac{k_{YA} (Y^* - Y)}{k_{YA} Y^*} = 1 - \frac{Y}{Y^*} = y \quad (2.2.1.15)$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \tau} = \frac{\partial y}{\partial z} = -y \quad (2.2.1.16)$$

Eliminando o termo  $y$  na equação (2.2.1.16) através da integração, obteve:

$$\frac{\partial \tau}{\partial z} + r = r_0 \quad (2.2.1.17)$$

com a condição de contorno:

$$\frac{\partial \tau(z = 0, \tau)}{\partial \tau} = -1 \quad (CC5) \quad (2.2.1.18)$$

Resolvendo a equação (2.2.1.17), e aplicando a condição (2.2.1.18), **Sovová (1994)** obteve a seguinte solução, que representa a variação da concentração de soluto na fase sólida:

$$r = r_0 - \tau \exp(-z) \quad (2.2.1.19)$$

A equação (2.2.1.19) é válida para o período de taxa de extração constante, no qual é extraído o soluto de fácil acesso, e portanto:

$$X > X_k, \text{ logo } r > 1$$

Para a etapa seguinte da extração **Sovová (1994)** assumiu o adimensional de transferência de massa interfacial como sendo o produto de  $y$  e uma função  $f(r)$ :

$$f(r \leq 1) = kr, \text{ onde } k \leq 1 \quad (2.2.1.20)$$

$$J^*(r, y) = f(r)y \quad (2.2.1.21)$$

Logo,

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = \frac{\partial y}{\partial z} = -f(r)y \quad (2.2.1.22)$$

Repetindo o procedimento que levou da equação (2.2.1.16) à (2.2.1.17), obteve:

$$\frac{1}{f(r)} \frac{\partial r}{\partial z} + r = r_0 \quad (2.2.1.23)$$

com a condição de contorno:

$$\frac{\partial r(z = 0, \tau)}{\partial \tau} = -f(r) \quad (CC6) \quad (2.2.1.24)$$

**Sovová (1994)** divide a etapa lenta de extração em duas partes: na primeira, considera que o soluto de fácil acesso vai se esgotando ao longo do leito, até que resta apenas soluto no interior das partículas do sólido, que é de difícil acesso. A partir deste momento se inicia a etapa final da extração, na qual é retirado apenas soluto de difícil

acesso. Para a resolução da equação (2.2.1.23) nestas duas etapas, **Sovová (1994)** define os seguintes parâmetros:

$$\tau_m = r_0 - 1 \quad (2.2.1.25)$$

$$\tau_n = \tau_m = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{1 + \tau_m \exp(kr_0 Z)}{1 + \tau_m} \right) \quad (2.2.1.26)$$

$$Z = \frac{k_{YA} H}{u} \quad (2.2.1.27)$$

$$z_w = \frac{1}{kr_0} \ln \left( \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1}{r_0 - 1} \right) \text{ para } \tau_m \leq \tau \leq \tau_n \quad (2.2.1.28)$$

Assim sendo, com a resolução da equação (2.2.1.23), a concentração de soluto na fase sólida durante as etapas intermediária e lenta de extração pode ser expressa da seguinte forma:

$$r = r_0 - \tau_m \exp(-(z - z_w)) \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z > z_w \quad (2.2.1.29)$$

$$r = \frac{r_0}{(1 + \{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1\} \exp(-r_0 k z))} \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z \leq z_w \text{ e } \tau \geq \tau_n \quad (2.2.1.30)$$

Com a resolução da equação (2.2.1.22) para o adimensional  $y$ , pode-se determinar também o perfil de concentração de soluto na fase fluida:

$$y = \exp(-z) \text{ para } \tau < \tau_m \quad (2.2.1.31)$$

$$y = \frac{\tau_m \exp(z_w - z)}{\{r_0 - \exp[k(\tau - \tau_m)]\}} \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z > z_w \quad (2.2.1.32)$$

$$y = \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)]}{\{\exp(kr_0 z) + r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1\}} \text{ para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z \leq z_w \text{ e para } \tau \geq \tau_n \quad (2.2.1.33)$$

O parâmetro  $k$ , apresentado pela primeira vez na equação (2.2.1.20), tem como propósito introduzir no modelo o coeficiente de transferência de massa na fase sólida,  $k_{XA}$ , através da seguinte relação:

$$k = \frac{k_{XA}\rho_s X_k}{k_{YA}\rho Y^*} \quad (2.2.1.34)$$

Utilizando a equação (2.2.1.34) para as duas últimas etapas do processo, pode-se obter a curva de extração supercrítica modelada, em termos de rendimento (massa de extrato relativa à massa de sólido inerte) ou de massa total de extrato, em função do tempo ou da quantidade de solvente usado. As equações que se seguem representam a curva de extração obtida pelo modelo de **Sovová (1994)**, com a massa total de extrato, na saída do extrator, em função do tempo de extração:

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)]t \text{ para } t \leq t_{CER} \quad (2.2.1.35)$$

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [t - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \text{ para } t_{CER} \leq t \leq t_{FER} \quad (2.2.1.36)$$

$$m(h = H, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[ 1 + \left[ \exp \left( \frac{WX_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[ \frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] \left( \frac{X_p}{X_0} \right) \right] \right\} \text{ para } t \geq t_{FER} \quad (2.2.1.37)$$

onde:

$$Z = \frac{m_{SI} k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \epsilon) \rho_s} \quad (2.2.1.38)$$

$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \epsilon)} \quad (2.2.1.39)$$

$$Z_w = \frac{ZY^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left[ \frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad (2.2.1.40)$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} X_p}{Y^* Z Q_{CO_2}} \quad (2.2.1.41)$$



$$t_{\text{FER}} = t_{\text{CER}} + \frac{m_{\text{SI}}}{Q_{\text{CO}_2} W} \ln \left[ \frac{X_k + X_p \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right)}{X_0} \right] \quad (2.2.1.42)$$

O modelo de **Sovová (1994)** tem sido aplicado a dados experimentais de extração supercrítica de alguns óleos. **Sovová et al (1994)** modelaram o processo de extração de óleo de uva. **Ferreira (1996)** utilizou o modelo de **Sovová (1994)** para ajustar os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino. Os ajustes, neste caso, foram feitos através da simulação de curvas de extração com diferentes valores para o parâmetro  $k$ , definido pela equação (2.2.1.34).

**Wu e Hou (2001)** aplicaram o modelo de **Sovová (1994)** ao processo de extração de óleo da gema de ovo com  $\text{CO}_2$  supercrítico, mas fizeram uma modificação para o termo  $J(X,Y)$  na etapa lenta de extração, ou seja, a partir do momento em que  $X$  se torna menor que  $X_k$ . O termo em questão, definido por **Sovová (1994)** pela equação (2.2.1.4), é dado neste caso pela equação (2.2.1.43):

$$J(X,Y) = k_{YA} \left( \frac{X}{k_p} - Y \right) \quad (2.2.1.43)$$

onde  $k_p$  é a constante de adsorção do óleo no equilíbrio entre as fases. O valor de  $k_p$  é dependente da temperatura e da pressão do solvente.



### 2.2.2. O Modelo de Tan e Liou (1989)

A extração de compostos de uma matriz sólida com fluido supercrítico pode ser modelada da forma proposta por **Tan e Liou (1989)**. Este modelo, assim como o de **Sovová (1994)**, considera a unidade de extração como um leito cilíndrico no qual o sólido, devidamente pré-tratado, é acomodado. O solvente com pressão e temperatura fixadas flui axialmente através do leito, retirando do sólido os compostos de interesse. Desta forma, na saída do leito tem-se o extrato, formado pelos compostos solubilizados no CO<sub>2</sub> supercrítico.

O modelo de **Tan e Liou (1989)** representa a transferência de massa interfacial com um modelo cinético de primeira ordem, apresentado no balanço de massa no leito de extração, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u \rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad (\text{na fase fluida}) \quad (2.2.2.1)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad (\text{na fase sólida}) \quad (2.2.2.2)$$

Na equação (2.2.2.2), que representa o balanço de massa na fase sólida,  $k_d$  é a constante de desorção. Esta constante é o único parâmetro que deve ser ajustado no modelo de **Tan e Liou (1989)** para a adequação do mesmo aos dados experimentais, como veremos após a resolução das equações (2.2.2.1) e (2.2.2.2).

Para a resolução destas equações, as condições iniciais e de contorno são as seguintes:

$$Y(h, t = 0) = 0 \quad (\text{Condição inicial}) \quad (\text{CC1}) \quad (2.2.2.3)$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (\text{CC2}) \quad (2.2.2.4)$$

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad (\text{Condição inicial}) \quad (\text{CC3}) \quad (2.2.2.5)$$

Resolvendo as equações (2.2.2.1) e (2.2.2.2), com as condições (2.2.2.4) e (2.2.2.5), obtém-se a equação (2.2.2.6), que expressa a razão mássica de óleo no solvente na saída do extrator, em função do tempo de processo:

$$Y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[ \exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad (2.2.2.6)$$

A condição inicial (2.2.2.3), embora seja apresentada por **Tan e Liou (1989)**, não é obedecida na equação (2.2.2.6), o que indica um possível erro na resolução das equações de balanço de massa.

A curva de extração a ser obtida pelo modelo deve apresentar a massa de óleo na saída do extrator em função do tempo de extração. Esta massa pode ser obtida resolvendo-se a integral:

$$m(h = H, t) = \int_0^t Y(h = H, t) Q_{\text{CO}_2} dt \quad (2.2.2.7)$$

Substituindo a equação (2.2.2.6) na equação (2.2.2.7) e integrando, tem-se:

$$m(h = H, t) = \frac{A}{k} [1 - \exp(k_d B)] [\exp(-k_d t) - 1] \quad (2.2.2.8)$$

onde:

$$A = Q_{\text{CO}_2} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad (2.2.2.9)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho}{Q_{\text{CO}_2}} \quad (2.2.2.10)$$

**Tan e Liou (1989)** analisaram o efeito da temperatura de processo no valor da constante de desorção  $k_d$ , e observaram que a equação de Arrhenius pode ser usada para expressar esta relação:

$$k_d = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.2.2.11)$$

onde:

- $k_0$  = fator pré-exponencial;
- $E$  = energia aparente de ativação da desorção;
- $R$  = constante universal dos gases.

**Araújo et al (2000)** aplicaram o modelo de **Tan e Liou (1989)** a dados de extração de óleo de pupunha, o fruto da palmeira, com dióxido de carbono supercrítico, obtendo curvas que se ajustaram aos dados experimentais, e observaram que a constante de desorção  $k_d$  é dependente da solubilidade do óleo no solvente, da temperatura do processo e do pré-tratamento da matéria-prima.

### 2.2.3. O Modelo de Crank (1975)

**Reverchon (1997)** apresentou o modelo de **Crank (1975)** para transferência de calor de uma partícula sólida esférica para um meio uniforme, fazendo uma analogia para a extração com fluido supercrítico. Neste caso, a partícula esférica é o sólido que contém o óleo a ser extraído, uniformemente distribuído, e o meio é o solvente. Aplicando a segunda lei de Fick para difusão, e resolvendo analiticamente o balanço de massa na superfície interna da partícula, tem-se a seguinte equação, que expressa a quantidade de óleo remanescente no sólido em função do tempo de extração:

$$\frac{X}{X_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) \quad (2.2.3.1)$$

Na equação (2.2.3.1)  $r$  é o raio da partícula de sólido e  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto na partícula. O modelo de **Crank (1975)** possui um único parâmetro ajustável, que é o coeficiente de difusão  $D$ .

A curva de extração, que expressa a massa de óleo extraída em função do tempo, pode ser expressa, portanto, pela equação (2.2.3.2):

$$m(h = H, t) = \left(1 - \frac{X}{X_0}\right) X_0 m_t \quad (2.2.3.2)$$



O modelo difusivo de **Crank (1975)** apresentou bons resultados no ajuste a dados de extração de óleos essenciais de alecrim, manjerição e manjerona (**Reverchon *et al.*, 1993**).

#### 2.2.4. O Modelo de Goto *et al* (1993)

Alguns tipos de matriz sólida, devido à sua forma natural, não podem ser tratados como partículas esféricas, como se faz na maior parte dos casos. Um claro exemplo é a extração de óleo volátil de folhas, que, mesmo após serem moídas em um pré-tratamento, têm um formato distante do esférico. **Goto *et al* (1993)** tratam a matriz sólida, na extração de óleo volátil de menta, como uma partícula plana de espessura definida, mas desprezível em relação às demais dimensões. Considera-se, portanto, que só ocorre transferência de massa através das duas maiores superfícies da partícula. A folha de menta foi tratada como um sólido poroso, de forma que há duas razões mássicas a serem levadas em conta na matriz sólida: a razão na folha e a razão nos poros. A equação (2.2.1.3), mais uma vez, é usada para descrever o fluxo de massa interfacial, enquanto o balanço de massa na fase sólida é expresso nas equações (2.2.4.1) e (2.2.4.2):

$$\beta \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \beta) \frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \quad (2.2.4.1)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_{des} \left( C_i - \frac{C_s}{K} \right) \quad (2.2.4.2)$$

onde:  $y$  = coordenada da partícula;

$C_i$  = razão mássica de soluto nos poros da folha;

$C_s$  = razão mássica de soluto na folha;

$\beta$  = porosidade da folha;

$K$  = constante de equilíbrio de desorção;

$k_{des}$  = coeficiente de desorção;

$D$  = difusividade efetiva intrapartículas.

Como se vê, a transferência de massa da folha para os poros é tratada neste modelo como um processo de desorção, representado pela equação (2.2.4.2). Para a fase fluida do sistema o balanço de massa é dado pela equação (2.2.4.3):

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{C}{\tau} = -(1 - \varepsilon) k_f a_p (C - C_i|_{y=e}) \quad (2.2.4.3)$$

onde:  $\tau$  = tempo de residência do solvente no leito;

$k_f a_p$  = coeficiente volumétrico de transferência de massa;

$e$  = meia espessura da folha;

$a_p$  = área específica de transferência de massa.

As condições inicial e de contorno para a resolução das equações de balanço de massa são as seguintes:

$$C(y, t = 0) = C_{s0} \quad (CI1) \quad (2.2.4.4)$$

$$C_s(y, t = 0) = C_i(y, t = 0) = 0 \quad (CI2) \quad (2.2.4.5)$$

$$D \left( \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_{y=e} = k_f a_p (C - C_i|_{y=e}) \quad (CC1) \quad (2.2.4.6)$$

A solução analítica do balanço de massa está expressa na equação (2.2.4.7), que representa a curva de extração obtida pelo modelo de **Goto *et al* (1993)**:

$$m(h = H, t) = \frac{A[\beta/K + (1 - \beta)]X_0\rho_s Q_{CO_2}}{\rho} \left\{ \frac{\tau}{a_1} \left[ \exp\left(a_1 \frac{t}{\tau}\right) - 1 \right] + \frac{\tau}{a_2} \left[ 1 - \exp\left(a_2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \right\} \quad (2.2.4.7)$$

onde:

$$a_1 = \frac{1}{2} \left( -b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad (2.2.4.8)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left( -b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad (2.2.4.9)$$

$$A = \frac{(1 - \varepsilon)\phi}{[\beta + (1 - \beta)K]\varepsilon(a_1 - a_2)} \quad (2.2.4.10)$$

$$b = \frac{\phi}{\beta + (1 - \beta)K} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (2.2.4.11)$$

$$c = \frac{\phi}{[\beta + (1 - \beta)K]\varepsilon} \quad (2.2.4.12)$$

$$\phi = k_p a_p \tau \quad (2.2.4.13)$$



O coeficiente  $k_p$ , que expressa a transferência de massa global, é dado em função do coeficiente de transferência de massa na fase fluida, pela equação (2.2.4.14):

$$k_p = \frac{3k_f}{3 + Bi} \quad (2.4.2.14)$$

O modelo de **Goto et al (1993)**, portanto, pode ser aplicado a dados experimentais de extração com fluido supercrítico com dois parâmetros ajustáveis,  $K$  e  $\phi$ , com o auxílio das equações (2.2.4.7) a (2.4.2.14).

Os resultados da aplicação deste modelo a dados de extração de óleo de folhas de menta (**Goto et al, 1993**) foram bons, pois o modelo foi capaz de descrever tanto o fenômeno da desorção como a transferência de massa, representados pelos parâmetros  $\phi$  e  $K$ , respectivamente.

### 3.2.5. O Modelo de França e Meireles (2000)

Uma outra abordagem é apresentada por **França e Meireles (2000)** que, estudando a cinética da extração de óleos, ácidos graxos e carotenóides da fibra residual da prensagem da amêndoa de dendê, propuseram um modelo no qual o fluxo de massa na interface sólido-fluido é função da solubilidade de cada componente do extrato no solvente. Desta forma, o fluxo de transferência de massa interfacial é dado por:

$$J(X, Y) = S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (2.2.5.1)$$

$S_i$  (kg/m<sup>3</sup>s) é uma função relativa à solubilidade do componente  $i$ . **França e Meireles (2000)** consideram os valores de  $S_i$  e, portanto, de  $S$ , constantes no período de taxa constante de extração. Para as etapas seguintes os valores de  $S_i$  são considerados variáveis. A variação das funções de solubilidade, neste caso, é baseada na cinética de reações químicas de ordem a ser definida para cada componente (ordem zero ou primeira ordem). Este modelo é o único, entre os modelos da literatura, que trata o soluto, ou óleo volátil como uma mistura, e não como um único pseudocomponente.

O termo de transferência de massa interfacial, na forma apresentada na equação (2.2.5.1), é incorporado ao balanço de massa na fase fluida do leito de extração, que é idêntico à equação (2.2.1.1), usada para o modelo de **Sovová (1994)**. A solução desta equação, com a condição (2.2.1.6), representa a variação de  $Y$  com o tempo de processo:

$$Y(h = H, t) = \frac{HS}{u\varepsilon} \quad (2.2.5.2)$$

S é constante para a etapa CER, de forma que a razão mássica de óleo na fase fluida também é constante nesse período. Após a etapa de taxa de extração constante, S é função do tempo de processo. Assim, a curva de extração pode ser obtida integrando a equação (2.2.5.2) com relação ao tempo:

$$m(h = H, t) = \int_0^t Q_{CO_2} Y(h = H, t) dt = \frac{Q_{CO_2} H}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n S_i(t) dt \quad (2.2.5.3)$$

**França e Meireles (2000)** trataram o extrato como uma mistura de três componentes: ácido oleico, trioleína e caroteno. Na modelagem, os autores descreveram a variação da concentração de ácido oleico e trioleína no extrato com cinéticas de reação de primeira ordem, e a variação da concentração de caroteno com cinética de reação de ordem zero, obtendo ajustes razoáveis do modelo às curvas experimentais.

### 3.2.6. Outros Modelos

Há situações em que a difusão do solvente com o soluto no interior da matriz sólida é o principal fator que controla a transferência de massa no processo. Para estes casos **Reverchon *et al* (1993)** sugerem que se analise a transferência de massa entre uma partícula simples e o solvente, estendendo os resultados para todo o leito.

**Reverchon *et al* (1993)** consideram todas as partículas esféricas e com o mesmo tamanho, além da inexistência de qualquer tipo de interação entre os processos de extração de diferentes compostos existentes no sólido. O processo de extração proposto por estes autores, e ilustrado na figura 2.2.6.1, é descrito pelas seguintes etapas:

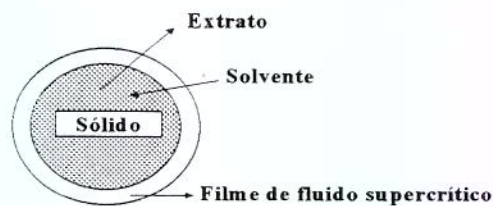
Etapa 1: Difusão do solvente no filme de fluido supercrítico que envolve a partícula;

Etapa 2: Difusão do solvente na partícula;

Etapa 3: Solubilização dos compostos a serem extraídos (solutos);

Etapa 4: Difusão do produto (solvente mais solutos) na partícula;

Etapa 5: Difusão do produto no filme de fluido supercrítico que envolve a partícula.



**Figura 2.2.6.1: Extração Supercrítica em uma Partícula Esférica**



Desta forma, pode-se descrever o fluxo de massa através da superfície da partícula pela seguinte equação (**Reverchon et al, 1993**):

$$J(X, Y) = -\frac{X_0 D}{R} \left( \frac{1}{R^2} \frac{\partial \left( r^2 \left( \frac{X}{X_0} \right) \right)}{\partial r} \right) \Bigg|_{r=R} \quad (2.2.6.1)$$

onde:  $R$  = raio da partícula (m);

$D$  = coeficiente de difusão efetivo no interior da partícula ( $m^2/s$ );

$r$  = coordenada radial.

Na superfície externa da partícula a transferência de massa é representada pela equação (2.2.1.3). Nota-se que a grande diferença entre este modelo e os demais é o fato de que **Reverchon et al (1993)** fazem o balanço de massa em uma partícula, e não em um elemento do leito.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Aplicação dos modelos

Os modelos empírico, de **Sovová (1994)**, **Tan e Liou (1989)**, **Crank (1975)** e **Goto et al. (1993)** foram aplicados a dados experimentais de extração, com CO<sub>2</sub> supercrítico, de óleo de cravo-da-índia (**Rodrigues, 2001**), oleoresina de gengibre (**Monteiro, 1999**), óleo de pimenta-do-reino (**Ferreira, 1996**), óleo de camomila (**Povh, 2000**), óleo de khoa (**Prieto, 1999**) e lipídios da microalga *Spirulina maxima* (**Canela, 2001**) em diferentes condições experimentais (temperatura, pressão, vazão de solvente, tamanho de partícula, período estático e presença de co-solvente).

O modelo de **Sovová (1994)**, por exigir a solubilidade do óleo no solvente como parâmetro experimental, só foi aplicado aos dados de extração de oleoresina de gengibre, óleo de cravo-da-índia e óleo de pimenta-do-reino, para os quais a solubilidade foi medida.

O modelo de **Goto et al. (1993)** exige, para a sua aplicação, a porosidade da partícula de sólido na coluna. No entanto, esta informação não foi coletada em nenhum caso, de forma que o valor utilizado nas modelagens foi o da porosidade da folha de menta, que é de 0,54 (**Goto et al., 1993**). Os demais dados característicos da matéria-prima e do leito de extração estão na Tabela 3.1.7.

Os parâmetros ajustáveis de cada modelo foram calculados pelo software “Tratamento de Dados Experimentais”, desenvolvido no LASEFI, através da minimização da soma de quadrados da diferença entre pontos experimentais e pontos das curvas modeladas. Os parâmetros ajustáveis para cada modelo são os seguintes:

- modelo empírico:  $k$ ;
- modelo de Tan e Liou:  $k_d$ ;
- modelo de Sovová:  $t_{CER}$ ;
- modelo de Crank:  $D$ ;
- modelo de Goto *et al.*:  $\phi$  e  $k$ .

As tabelas seguintes mostram as condições experimentais para as quais os modelos foram aplicados:



**Tabela 3.1.1. Condições experimentais para extração de óleo de khoa (Prieto, 1999)**

Experimento	TP (mesh)	p (bar)	T (°C)	PE (h)	Q (g/min)	Co-solvente
1	35 a 65	65	16	0	4,5	sem
2	35 a 65	65	16	0	7,2	com
3	35 a 65	65	16	1	4,5	com
4	35 a 65	65	16	1	7,2	sem
5	35 a 65	70	16	0	4,5	com
6	35 a 65	70	16	0	7,2	sem
7	35 a 65	70	16	1	4,5	sem
8	35 a 65	70	16	1	7,2	com
9	35 a 65	65	21	0	4,5	com
10	35 a 65	65	21	0	7,2	sem
11	35 a 65	65	21	1	4,5	sem
12	35 a 65	65	21	1	7,2	com
13	35 a 65	70	21	0	4,5	sem
14	35 a 65	70	21	0	7,2	com
15	35 a 65	70	21	1	4,5	com
16	35 a 65	70	21	1	7,2	sem
17	16 a 35	65	16	0	4,5	com
18	16 a 35	65	16	0	7,2	sem
19	16 a 35	65	16	1	4,5	sem
20	16 a 35	65	16	1	7,2	com
21	16 a 35	70	16	0	4,5	sem
22	16 a 35	70	16	0	7,2	com
23	16 a 35	70	16	1	4,5	com
24	16 a 35	70	16	1	7,2	sem
25	16 a 35	65	21	0	4,5	sem
26	16 a 35	65	21	0	7,2	com
27	16 a 35	65	21	1	4,5	com
28	16 a 35	65	21	1	7,2	sem
29	16 a 35	70	21	0	4,5	com
30	16 a 35	70	21	0	7,2	sem
31	16 a 35	70	21	1	4,5	sem
32	16 a 35	70	21	1	7,2	com

TP = Tamanho de partícula;

PE = Período estático;

Co-solvente: etanol a 1%.

**Tabela 3.1.2. Condições experimentais para extração de óleo de camomila (Povh, 2000)**

Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)
1	100	30	1	13	160	30	1
2	100	30	2	14	160	30	2
3	100	30	4	15	160	30	4
4	100	40	1	16	160	40	1
5	100	40	2	17	160	40	2
6	100	40	4	18	160	40	4
7	120	30	1	19	200	30	1
8	120	30	2	20	200	30	2
9	120	30	4	21	200	30	4
10	120	40	1	22	200	40	1
11	120	40	2	23	200	40	2
12	120	40	4	24	200	40	4

**Tabela 3.1.3. Condições experimentais para extração de oleoresina de gengibre (Monteiro, 1999)**

Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)
1	70	16	3,5	16	200	40	3,5
2	150	16	3,2	17	200	40	3,6
3	150	16	3,6	18	250	16	3,5
4	150	20	3,1	19	250	16	3,5
5	150	20	3,5	20	250	16	3,7
6	150	30	3,4	21	250	20	3,4
7	150	30	3,4	22	250	20	3,4
8	150	40	3,5	23	250	20	3,3
9	150	40	3,6	24	250	30	3,2
10	200	16	3,6	25	250	30	3,2
11	200	16	3,6	26	250	30	3,4
12	200	20	3,5	27	250	40	3,2
13	200	20	3,5	28	250	40	3,2
14	200	30	3,6	29	250	40	3,2
15	200	30	3,4				

**Tabela 3.1.4. Condições experimentais para extração de óleo de pimenta-do-reino (Ferreira, 1996)**

Experimento	Pimenta	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	Experimento	Pimenta	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)
28	1	150	30	0,244	59	2	150	30	0,513
29	1	150	30	0,219	68	2	150	30	0,463
30	1	150	40	0,186	72	2	150	30	0,0903
31	1	150	50	0,163	73	2	150	30	0,1112
32	1	150	40	0,158	74	2	150	30	0,529
33	1	150	50	0,1198	75	2	200	30	0,099
34	1	150	50	0,0668	76	2	200	30	0,1027
35	1	150	40	0,0775	77	2	150	30	0,715
37	1	150	30	0,0806	78	2	150	40	0,539
39	1	150	40	0,0643	79	2	150	40	0,0976
40	1	200	40	0,0725	80	2	200	40	0,589
41	1	200	30	0,0633	82	2	300	40	0,608
44	1	300	50	0,0547	85	2	300	40	0,0901
45	1	300	40	0,0514	86	2	200	40	0,0787
47	1	300	40	0,0651	87	2	150	40	0,0785
48	1	300	50	0,0729	92	2	300	30	0,0851
49	1	200	40	0,0792	93	2	200	30	0,566
50	1	300	50	0,0639	94	2	200	50	0,0683
51	1	200	40	0,6015	96	2	300	30	0,709
52	1	150	40	0,593	99	2	200	50	0,0663
53	1	200	40	0,0821	104	2	150	50	0,64
54	1	300	40	0,71	110	2	150	50	0,0551
55	1	200	40	0,0823	111	2	200	50	0,0508
58	1	150	50	0,0876					



**Tabela 3.1.5. Condições experimentais para extração de óleo de cravo-da-índia (Rodrigues, 1999)**

Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)
7	100	25	1,15	31	100	35	1,05
10	100	25	1,29	32	72	15	0,3
13	100	25	0,88	33A	72	15	0,62
16	80	15	0,8	33B	72	15	0,87
17	80	15	1,13	35	72	15	1,07
19	80	15	1,47	36	70	15	0,48
20	80	15	1,83	37	66	15	1,05
21	80	15	0,38	38	66	15	0,79
24	100	15	0,74	39A	66	15	1,21
25	100	15	1,44	39B	66	15	1,43
26	100	15	0,36	40	66	15	0,38
27	100	15	0,52	42B	70	15	1,2
28	100	35	0,77	44	70	15	1,44
29	100	35	1,71	48	70	15	0,75
30	100	35	0,41	54	72	15	1,23

**Tabela 3.1.6. Condições experimentais para extração de lipídios da *Spirulina maxima* (Rodrigues, 1999)**

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão de CO <sub>2</sub> (g/min)
1	30	180	2
2	30	150	2
3	20	180	2
4	20	150	2
5	25	165	2
6	25	165	2
7	20	150	2
8	50	150	2
9	70	150	2
10	60	150	2
11	50	150	2

Tabela 3.1.7. Outros parâmetros experimentais usados nas modelagens

Material	Porosidade do Leito	Densidade do Sólido (g/cm <sup>3</sup> )	Altura do Leito (cm)	Diâmetro do Leito (cm)	Diâmetro da Partícula
Khoa	0,597	1,294	65,00	2,16	0,071 cm 0,031 cm
Camomila	0,7287	1,3637	16,55	3,95	0,029 cm
Gengibre	0,626	1,3	37,50	2,83	0,102 cm
Pimenta Tipo 1	0,24	1,4477	30,50	1,05	0,011 cm
Pimenta Tipo 2	0,24	1,4416	30,50	1,05	0,008 cm
Cravo-da-Índia	0,597	1,29	13,00	6,40	0,054 cm
<i>Spirulina maxima</i>	0,442	1,684	13,00	6,40	0,032 cm



### **3.2. Um novo modelo de transferência de massa interfacial**

A elaboração de um novo modelo para interpretar o fenômeno de transferência de massa na interface sólido-fluido teve como motivação a necessidade de se tratar os óleos voláteis, ou o soluto, como uma mistura de substâncias, e não mais como um único pseudocomposto, como é feito nos modelos estudados, com exceção do modelo de **França e Meireles (2000)**. Foram aproveitados, então, dados de composição de óleos voláteis ao longo do processo de extração com fluido supercrítico, disponíveis na literatura. A análise destes dados permitiu a idealização do modelo.

#### **3.1.1. Apresentação do novo modelo**

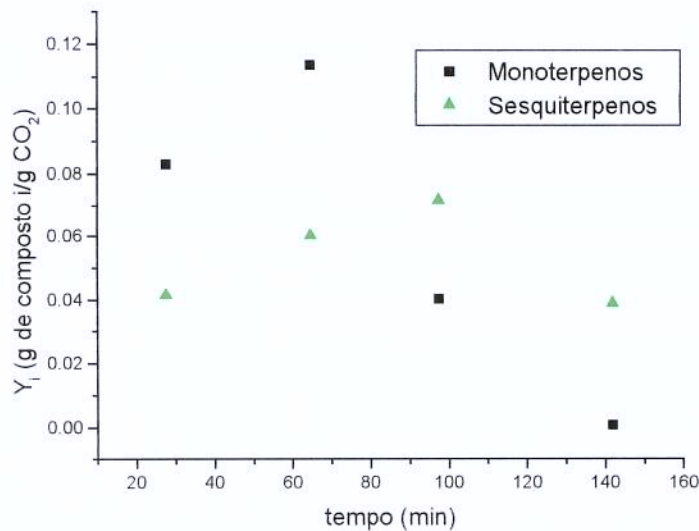
O modelo proposto neste trabalho apresenta uma nova opção de ajuste para a função  $S_i(t)$ , presente no modelo de **França e Meireles (2000)**. Assim como nos modelos da literatura que se baseiam do balanço de massa no leito de extração, este modelo considera um leito cilíndrico com comprimento  $H$  muito maior que o diâmetro, no qual o solvente escoia na direção axial com velocidade  $u$ . A matéria-prima está disposta uniformemente no leito, que desta forma apresenta uma porosidade  $\varepsilon$  uniforme em toda sua extensão.

A concepção da função  $S_i$  do modelo baseou-se nos dados de composição do óleo de pimenta-do-reino ao longo do tempo de extração (**Ferreira, 1996**). O óleo foi dividido em quatro grupos de compostos (monoterpenos, sesquiterpenos, monoterpenos oxidados e sesquiterpenos oxidados), cujas composições em diferentes etapas do processo foram medidas.

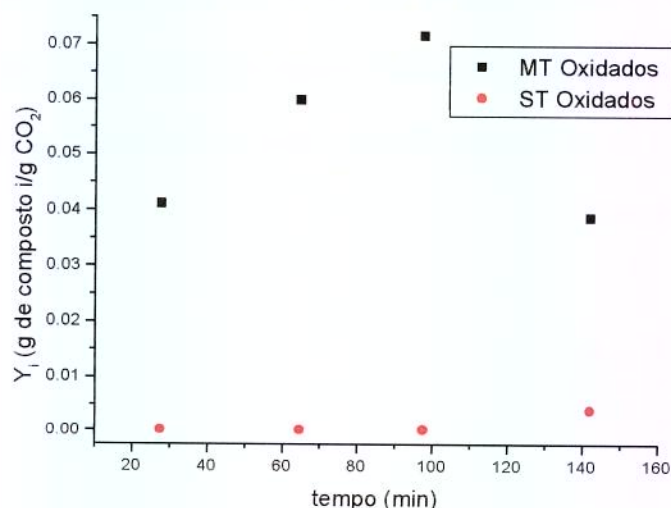
Com os dados de composição do óleo ao longo do tempo de extração, da vazão de solvente e da massa total de óleo extraído ao longo do tempo, foram calculados os valores de  $Y_i$ , a razão mássica de cada grupo de compostos na fase fluida, ao longo do tempo de extração, da seguinte forma:

$$Y_i(t_j) = \frac{m(t_j) - m(t_{j-1})}{Q_{CO_2} [t_j - t_{j-1}]} \left[ \frac{m_i(t_j)}{m(t_j)} \right] \quad (3.2.1.1)$$

Desta forma, foram plotados os valores de  $Y$  para os quatro grupos de compostos presentes no óleo de pimenta, como mostram as figuras 3.2.1.1 e 3.2.1.2:



**Figura 3.2.1.1. Razão mássica de monoterpenos e sesquiterpenos na fase fluida ao longo da extração de óleo de pimenta-do-reino com  $CO_2$  supercrítico**



**Figura 3.2.1.2. Razão mássica de monoterpenos e sesquiterpenos oxidados na fase fluida ao longo da extração de óleo de pimenta-do-reino com  $CO_2$  supercrítico**

A análise dos gráficos das figuras 3.2.1.1 e 3.2.1.2 nos mostra que, aparentemente, os valores de  $Y$  para cada grupo de compostos aumentam com o tempo, atingem um valor máximo, para depois diminuírem, tendendo a zero para um longo período de tempo, o que ocorreria em uma extração exaustiva. Assim sendo, a variação dos valores de  $Y_i$  com o tempo de extração é modelada pela seguinte equação:

$$Y_i(t) = f\left(\frac{A_i b_i \exp[b_i(t_{mi} - t)]}{\{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]\}^2}\right) \quad (3.2.1.2)$$

onde  $A_i$ ,  $b_i$  e  $t_{mi}$  são parâmetros específicos para cada grupo de compostos.

A função apresentada na equação (3.2.1.2) foi incorporada ao balanço de massa no leito de extração, na fase fluida, da seguinte forma, semelhante ao balanço feito por **França e Meireles (2000)**:

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (3.2.1.3)$$

onde:

$$J(X, Y) = S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (3.2.1.4)$$

$$S_i(t) = \frac{A_i b_i \exp[b_i(t_{mi} - t)]}{\{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]\}^2} \quad (3.2.1.5)$$

Integrando a equação (3.2.1.3), e usando  $Y(h=0) = 0$  como condição inicial, tem-se, para a saída do extrator:

$$Y(h = H) = \frac{H}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n S_i \quad (3.2.1.6)$$

ou

$$Y_i = \frac{H}{u\varepsilon} S_i \quad (3.2.1.7)$$

com  $S_i$  dado pela equação (3.2.1.5).

A curva de extração total, representando a massa de óleo em função do tempo, pode ser obtida através da integração da equação (3.2.1.6):

$$m(h = H, t) = \int_0^t Y Q_{CO_2} dt = \frac{Q_{CO_2} H}{u\varepsilon} \sum_{i=1}^n \int_0^t S_i dt \quad (3.2.1.8)$$

com a condição inicial:

$$m(h = H, t = 0) = 0 \quad (3.2.1.9)$$

A curva obtida pela resolução da equação (3.2.1.8) é a soma das curvas de extração de cada grupo de compostos, que pode ser representada pela equação (3.2.1.10):

$$m_i(h = H, t) = \frac{Q_{CO_2} HA_i}{u\varepsilon} \left\{ \frac{1}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - \frac{1}{1 + \exp[b_i t_{mi}]} \right\} \quad (3.2.1.10)$$

A princípio o modelo proposto possui, para cada grupo de compostos, três parâmetros ajustáveis:  $A_i$ ,  $b_i$  e  $t_{mi}$ . Se a composição do óleo tiver sido determinada experimentalmente, é possível obter o valor aproximado da massa total de cada grupo de compostos:

$$m_{totali} = \frac{\%_i m_t}{100} = X_{oi} m_t \quad (3.2.1.11)$$

onde  $m_t$  é a massa total de sólidos na coluna de extração.

Desta forma, o modelo pode ser reduzido a dois parâmetros ajustáveis, e a massa de cada grupo de compostos representada pela equação (3.2.1.12):

$$m_i(h = H, t) = \frac{X_{oi} m_t}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp[b_i t_{mi}]}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad (3.2.1.12)$$



### 3.1.2. Aplicação do modelo

Embora tenha sido elaborado tendo em vista o tratamento dos óleos voláteis como misturas de compostos, o modelo proposto pode ser aplicado a quaisquer dados experimentais, considerando o óleo como um único pseudocomponente. Neste caso, o valor de  $m_i$  calculado na equação (3.2.1.12) corresponde à massa de óleo volátil extraído ao longo do processo. A aplicação do modelo consistiu então no ajuste da equação (3.2.1.12) aos dados experimentais, com o cálculo dos valores dos parâmetros  $b_i$  e  $t_{mi}$  para cada curva de extração. Foram modeladas curvas de extração de óleo de cravo-da-índia, oleoresina de gengibre, óleo de pimenta-do-reino, óleo de camomila e óleo de khoa, cujos dados foram obtidos no LASEFI. Como os valores de  $X_0$  e de  $m_t$  são conhecidos em todos estes casos, foi sempre possível o ajuste do modelo com dois parâmetros. Os ajustes foram feitos usando o software “Tratamento de Dados Experimentais”, elaborado no LASEFI, através da minimização da soma de quadrados das diferenças entre os pontos obtidos com a curva modelada e os dados experimentais. Para a modelagem da curva de extração com três parâmetros ajustáveis, pela equação (3.2.1.10), foi utilizado o software “Microcal Origin 5.0”.

O tratamento do óleo volátil como uma mistura de grupos de compostos foi possível para dados de extração de óleo de pimenta-do-reino, oleoresina de gengibre e óleo de khoa, para os quais há no LASEFI dados disponíveis de composição do extrato ao longo do tempo de processo. Assim, os valores experimentais de  $Y$  para cada grupo de compostos foram obtidos pela equação (3.2.1.1), e a equação (3.2.1.7) foi ajustada a estes valores, com o cálculo dos parâmetros  $A_i$ ,  $b_i$  e  $t_{mi}$ . Uma vez feito o ajuste, as curvas de extração foram calculadas pela equação (3.2.1.8).

O valor da massa total de cada grupo de compostos foi calculado em função dos parâmetros ajustados, pela equação (3.2.2.1), sabendo que a massa total corresponde ao valor de  $m_i$  ( $h = H$ ,  $t$ ) quando, na equação (3.2.1.10), o tempo tende a infinito:

$$X_{0i}m_t = \frac{HA_i}{u\epsilon} \left[ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{\exp(b_i t_{mi})} \right] \quad (3.2.2.1)$$

Assim, os parâmetros ajustados para o modelo passam a ser  $X_{0i}m_t$ ,  $b_i$  e  $t_{mi}$ .

Para posterior identificação neste trabalho, o modelo aqui proposto será denominado **M2**, quando com dois parâmetros ajustáveis, e **M3**, quando com três parâmetros.

### **3.3. Aplicação do modelo de Sovová (1994) a dados de extração de óleo de cravo-da-Índia e oleoresina de gengibre em CO<sub>2</sub> supercrítico**

O modelo de **Sovová (1994)** para a transferência de massa interfacial foi testado para dados cinéticos de extração de oleoresina de gengibre (**Monteiro, 1999**), óleo de pimenta-do-reino (**Ferreira, 1999**) e de óleo de cravo-da-Índia (**Rodrigues, 2001**) em CO<sub>2</sub> supercrítico. As condições experimentais selecionadas para a aplicação do modelo estão listadas nas tabelas 3.1.3 a 3.1.5.

#### **3.3.1. Alterações no modelo original**

A solubilidade dos óleos essenciais no CO<sub>2</sub> supercrítico, parâmetro usado na aplicação do modelo de **Sovová (1994)**, teve o seu método de determinação modificado no LASEFI, com relação ao método usado por **Sovová (1994)**. Neste, promove-se o contato do soluto com o CO<sub>2</sub>, em uma condição suficiente para a saturação do solvente. Mede-se então, ao final do procedimento, a quantidade de soluto no CO<sub>2</sub>, que corresponde à solubilidade. Já no método desenvolvido no LASEFI, a solubilidade é medida retirando-se o óleo da matéria-prima, como em um experimento cinético, mas aplicando-se uma vazão ótima de solvente, que possibilite a retirada de soluto na maior quantidade possível. A diferença fundamental entre os dois métodos é o sistema usado para a medida da solubilidade: enquanto **Sovová (1994)** usa o sistema soluto/solvente, o LASEFI mede a solubilidade com um sistema pseudo-ternário, composto por sólido inerte/soluto/solvente.

Os valores de solubilidades dos quais se dispôs para a aplicação do modelo foram determinados pelo método do LASEFI.

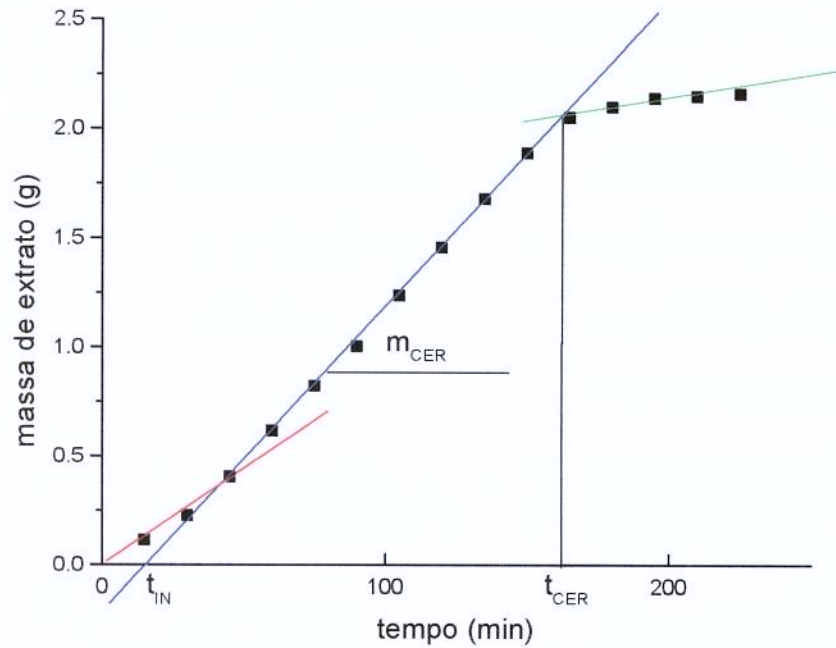
### 3.3.2. Aplicação do modelo

O modelo de **Sovová (1994)** foi testado aplicando as equações (2.2.1.35), (2.2.1.36) e (2.2.1.37) às curvas experimentais selecionadas. A partir destas curvas, foram calculados alguns parâmetros necessários para a obtenção de todos os dados utilizados para a construção das curvas modeladas. Os parâmetros, calculados através do procedimento *Spline*, com auxílio do software *SAS* versão 6.12, são os seguintes (**Monteiro, 1999**):

- $\dot{m}_{CER}$ , a taxa de extração no período CER;
- $t_{CER}$ , uma estimativa do tempo de duração do período CER;
- $Y_{CER}$ , razão entre massa obtida de extrato e massa de solvente usado, no período CER.

O gráfico da Figura 3.3.1 mostra como são determinados os parâmetros  $\dot{m}_{CER}$  e  $t_{CER}$  pelo procedimento *Spline*, que consiste no ajuste de retas para os diferentes períodos da extração.





**Figura 3.3.1. Determinação dos parâmetros experimentais pelo procedimento *Spline***

Além destes dados, a massa de sólido inerte, a porosidade do leito de extração, a densidade do sólido, a área da seção transversal do leito e a altura do mesmo, a vazão de  $CO_2$ , e a solubilidade do óleo no solvente, medidas experimentalmente, também foram usadas para a construção das curvas do modelo. A densidade do  $CO_2$  nas condições de temperatura e pressão de cada experimento também foi determinada com o auxílio de tabelas de propriedades termodinâmicas do  $CO_2$  (Angus *et al*, 1976), e usada na modelagem.

Foram realizadas quatro tentativas de aplicação do modelo de Sovová (1994), variando a forma de determinação dos parâmetros necessários para a construção das curvas. As três primeiras tentativas estão descritas no anexo A1. A quarta tentativa, aplicada a dados de extração de oleoresina de gengibre, difere da terceira na forma de determinação



dos parâmetros referentes à etapa de taxa decrescente de extração e ao período difusional, nos quais a transferência de massa na fase sólida é o fenômeno de importância mais relevante para o processo. Neste caso, o parâmetro  $W$  foi ajustado independentemente de  $t_{\text{CER}}$ , e a partir deste ajuste foram calculados os valores de  $k_{\text{XA}}$ ,  $\Delta X_m$  e  $t_{\text{FER}}$ , com as equações (2.2.1.39), (A1.2) e (2.2.1.42), respectivamente. O modelo de **Sovová (1994)**, neste caso, passa a ter dois parâmetros ajustáveis, sendo um para a etapa onde predomina a convecção do soluto na fase fluida, e o outro para a etapa difusional.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Parâmetros ajustados para os modelos

#### 4.1.1. Modelagens para sistemas com um pseudocomponente

O anexo A2 apresenta as tabelas com os parâmetros ajustados pelo software “Tratamento de Dados Experimentais” nas modelagens das curvas de extração de óleo de cravo-da-índia (**Rodrigues, 2001**), oleoresina de gengibre (**Monteiro, 1999**), óleo de pimenta-do-reino (**Ferreira, 1999**), óleo de camomila (**Povh, 2000**), óleo de khoa (**Prieto, 1999**) e lipídios da microalga *Spirulina maxima* (**Canela, 2001**), com os modelos empírico, de **Tan e Liou (1989)**, **Crank (1975)**, **Sovová (1994)**, **Goto et al (1993)**, **M2** e **M3**. Os erros obtidos em cada modelagem também estão apresentados nesse anexo.

Nos gráficos das Figuras 4.1.1.1 a 4.1.1.22 estão ilustradas algumas curvas modeladas para os sistemas citados. As curvas apresentadas mostram o comportamento típico dos modelos em cada caso.

Os modelos de **Crank (1975)** e **M3** não convergiram em alguns casos, por isso não há parâmetros ajustados em todos os experimentos para estes modelos. O modelo de **Sovová (1994)**, por sua vez, só pôde ser aplicado para experimentos com altas vazões, em condições nas quais a solubilidade do óleo no solvente fosse um dado experimental disponível na literatura.

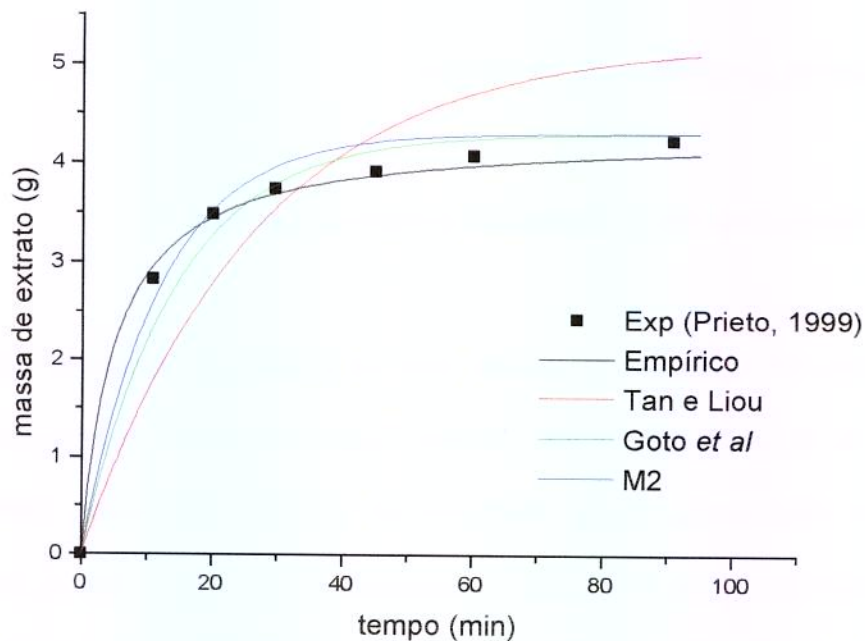


Figura 4.1.1.1. Curva de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado (Experimento 4)

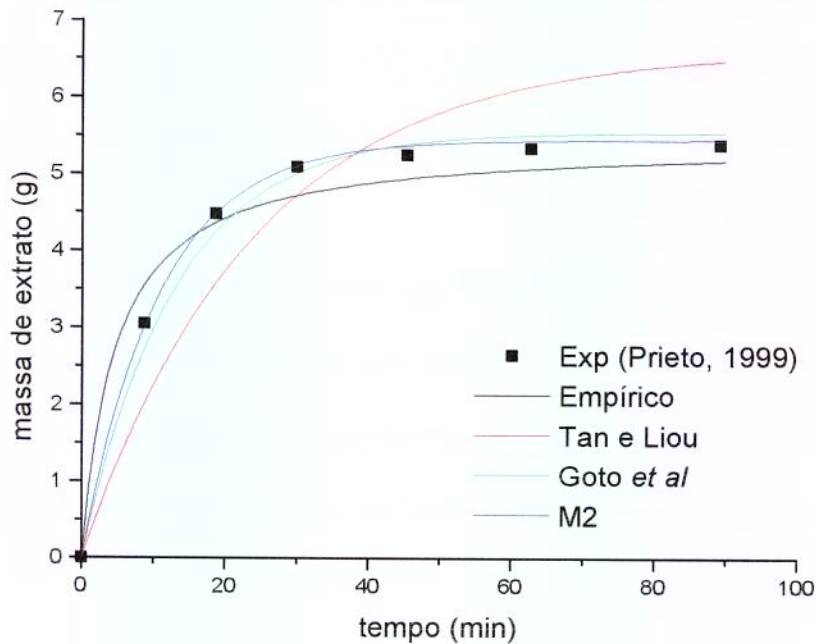


Figura 4.1.1.2. Curva de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado (Experimento 14)

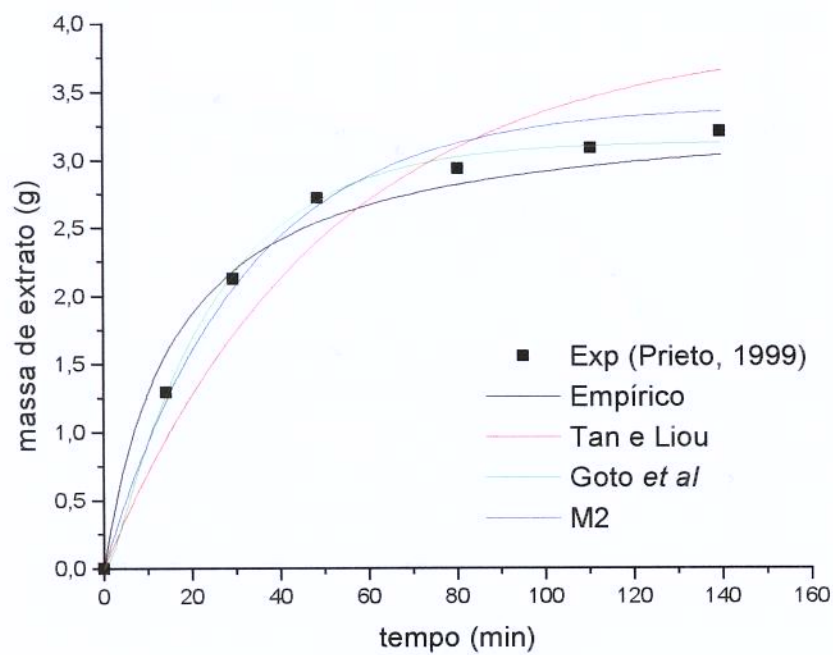


Figura 4.1.1.3. Curva de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado (Experimento 21)

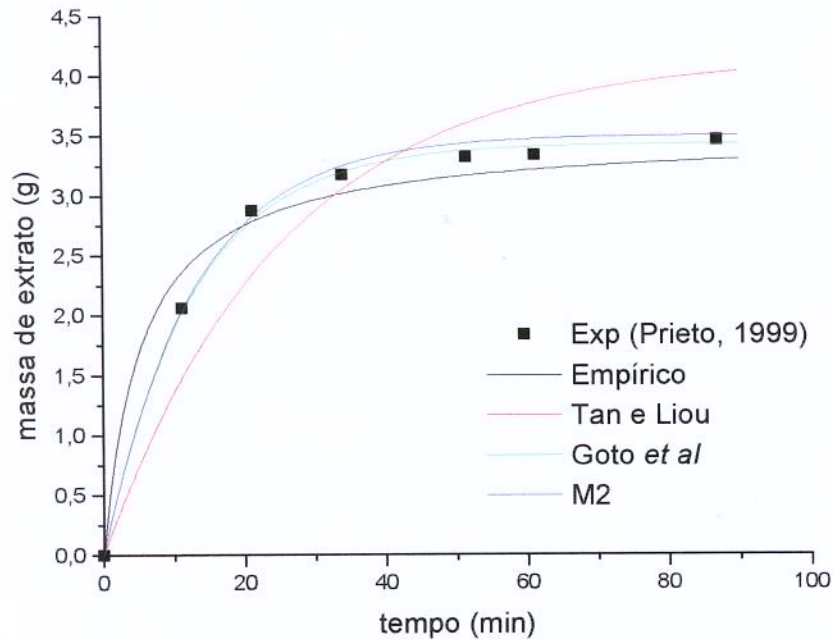
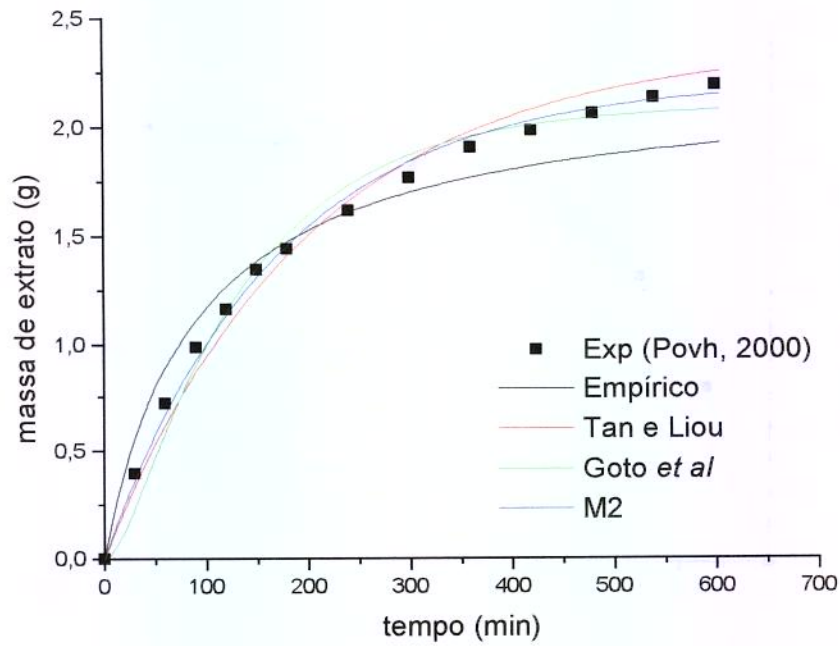
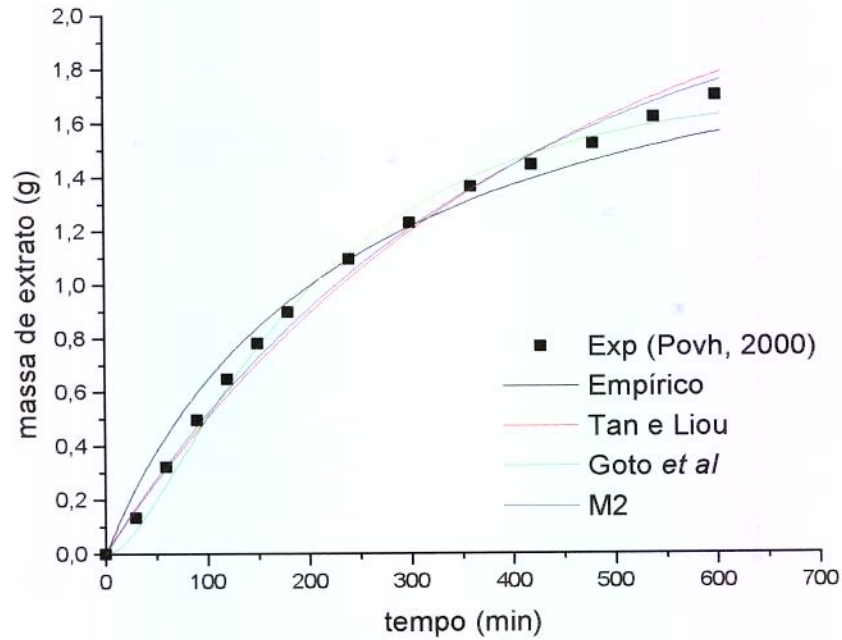


Figura 4.1.1.4. Curva de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado (Experimento 28)



**Figura 4.1.1.5. Curva de extração de óleo de camomila com  $\text{CO}_2$  supercrítico a 100 bar, 30°C e 4 g/min de solvente**



**Figura 4.1.1.6. Curva de extração de óleo de camomila com  $\text{CO}_2$  supercrítico a 120 bar, 40°C e 2 g/min de solvente**



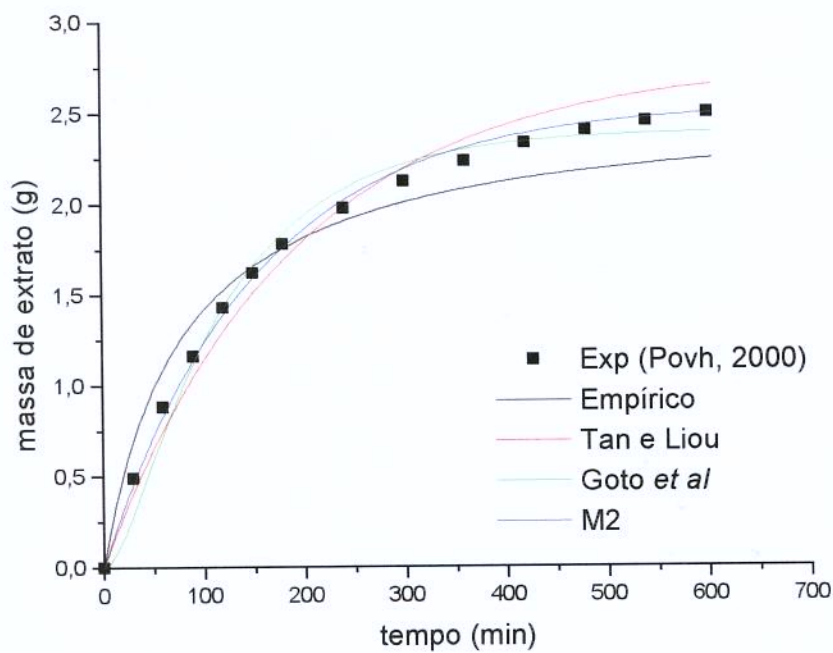


Figura 4.1.1.7. Curva de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico a 160 bar, 30°C e 4 g/min de solvente

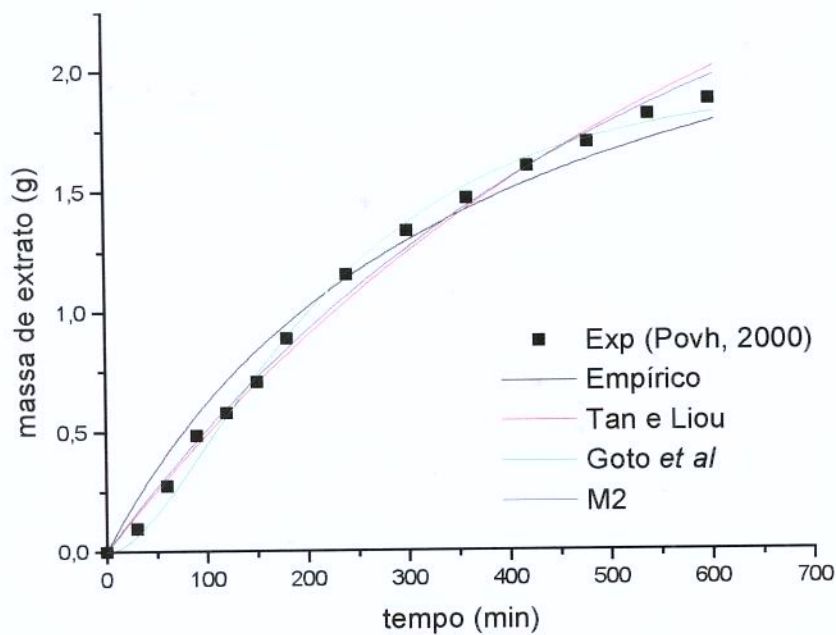
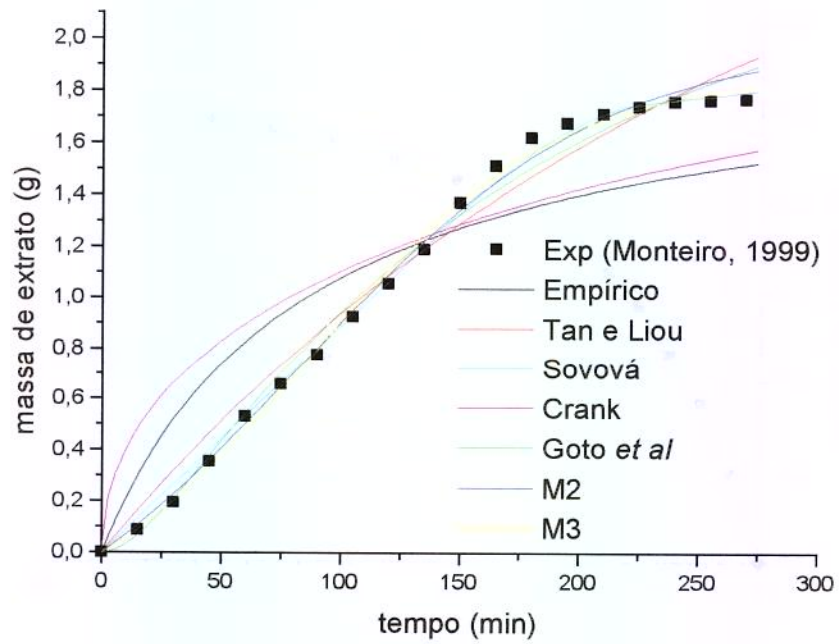
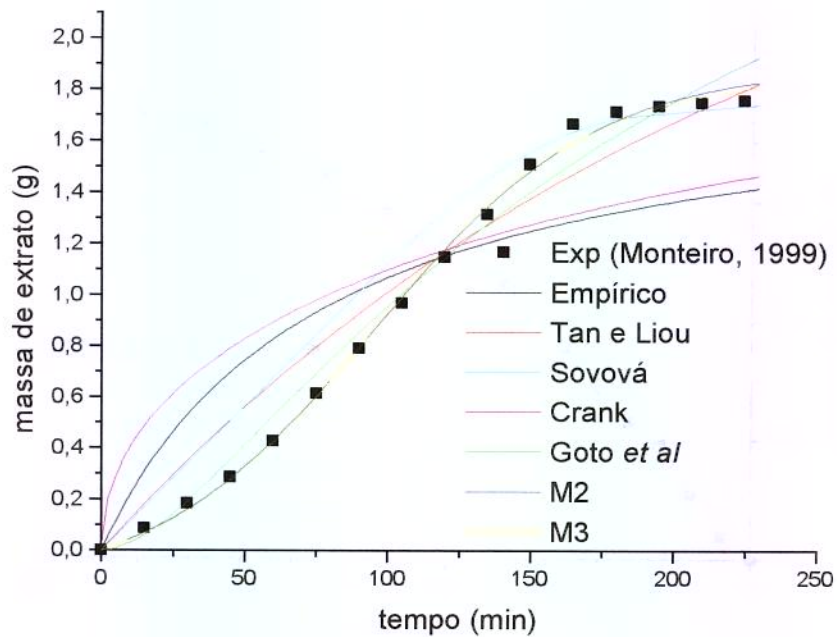


Figura 4.1.1.8. Curva de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar, 40°C e 1 g/min de solvente



**Figura 4.1.1.9. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar, 40°C e 3,5 g/min de solvente**



**Figura 4.1.1.10. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar, 30°C e 3,6 g/min de solvente**

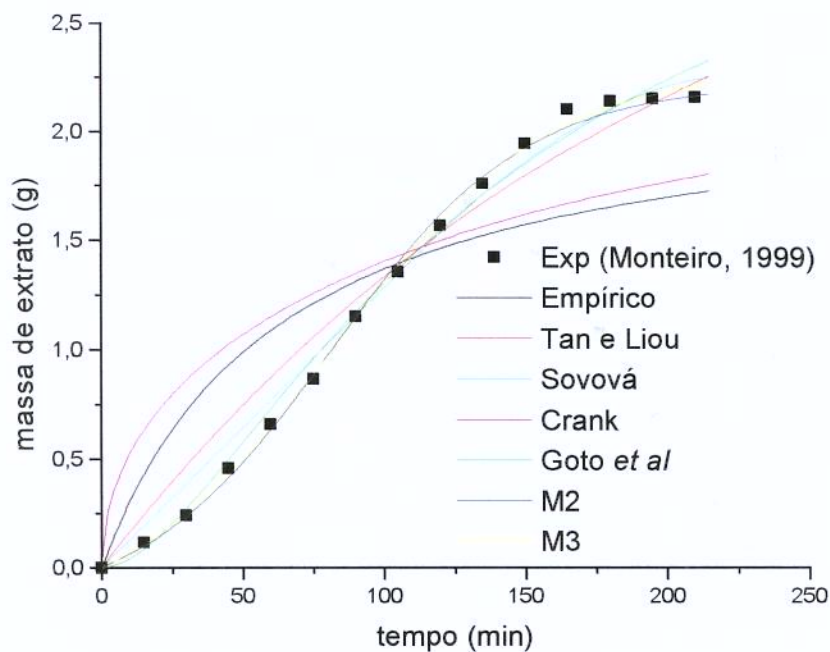


Figura 4.1.1.11. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 250 bar, 30°C e 3,2 g/min de solvente

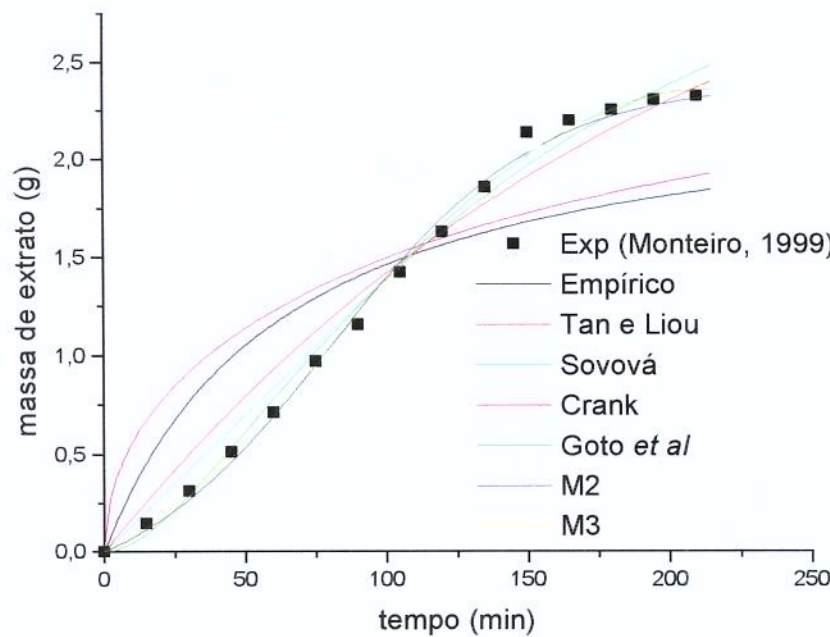


Figura 4.1.1.12. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 250 bar, 40°C e 3,2 g/min de solvente

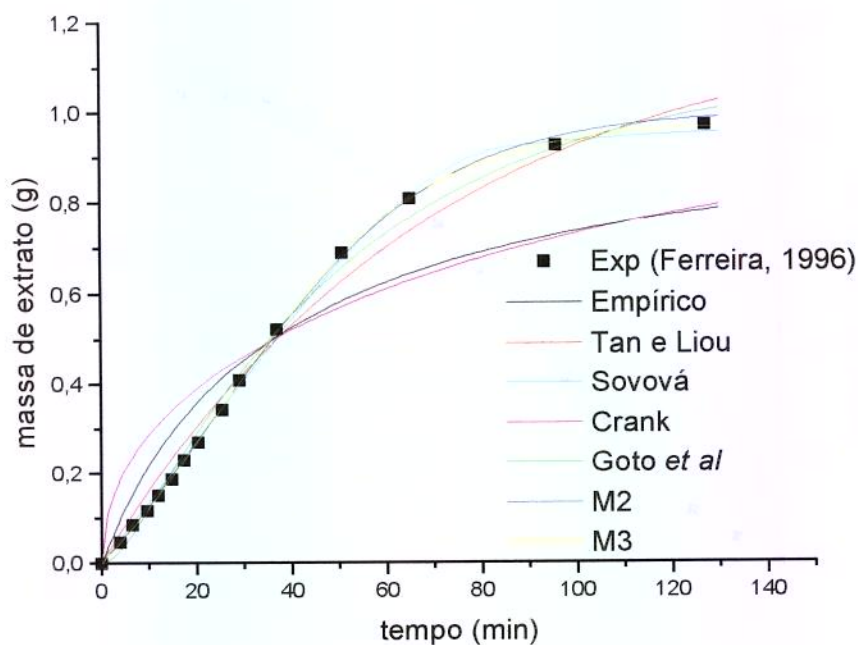


Figura 4.1.1.13. Curva de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 30)

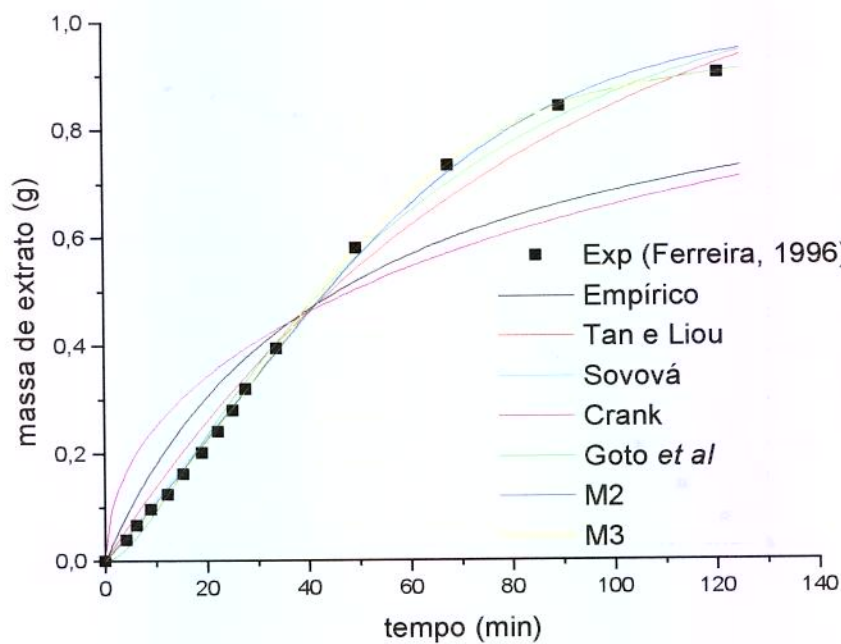


Figura 4.1.1.14. Curva de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 32)



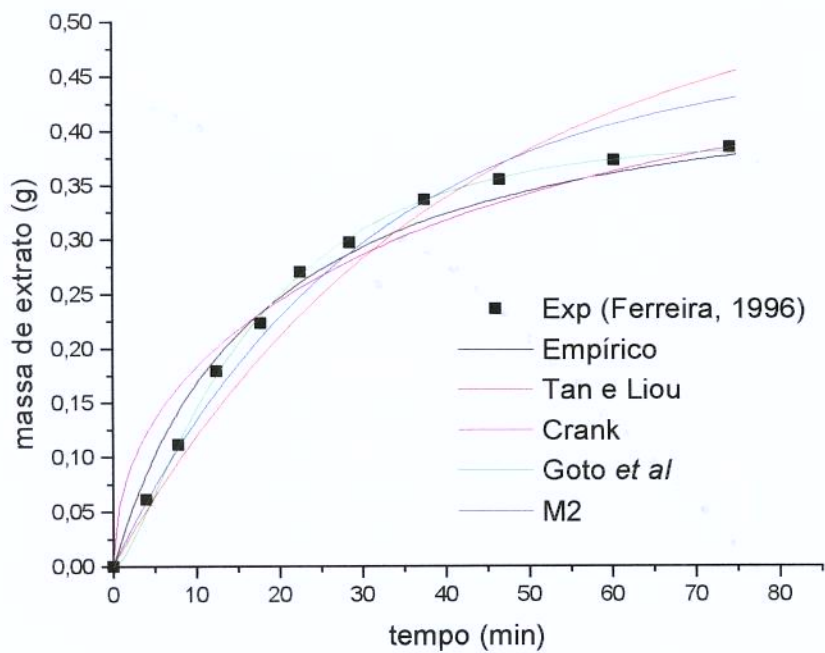


Figura 4.1.1.15. Curva de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 68)

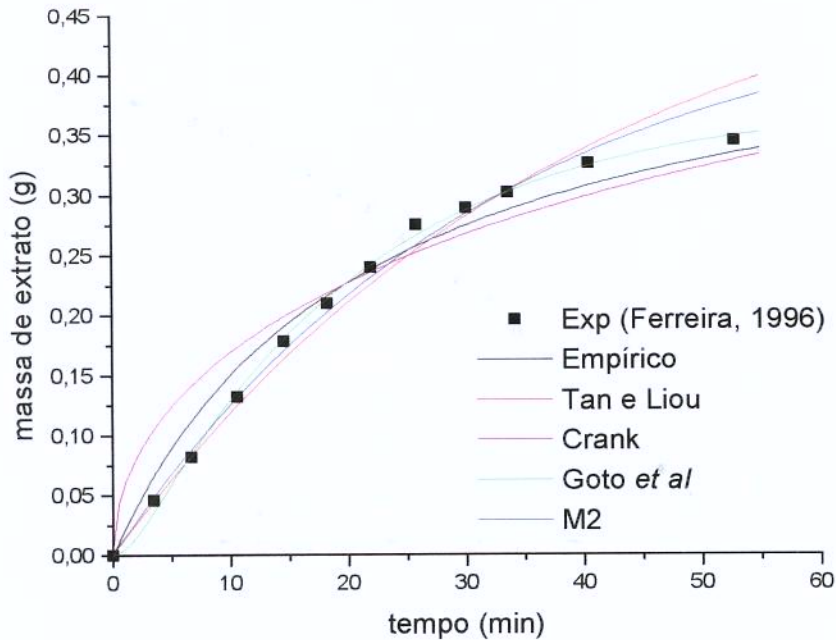


Figura 4.1.1.16. Curva de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 74)

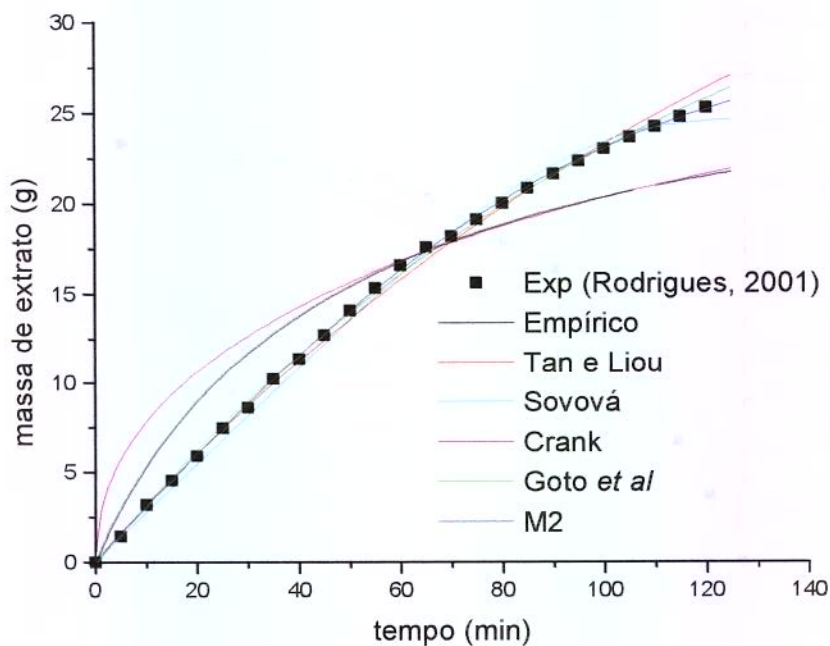


Figura 4.1.1.17. Curva de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 19)

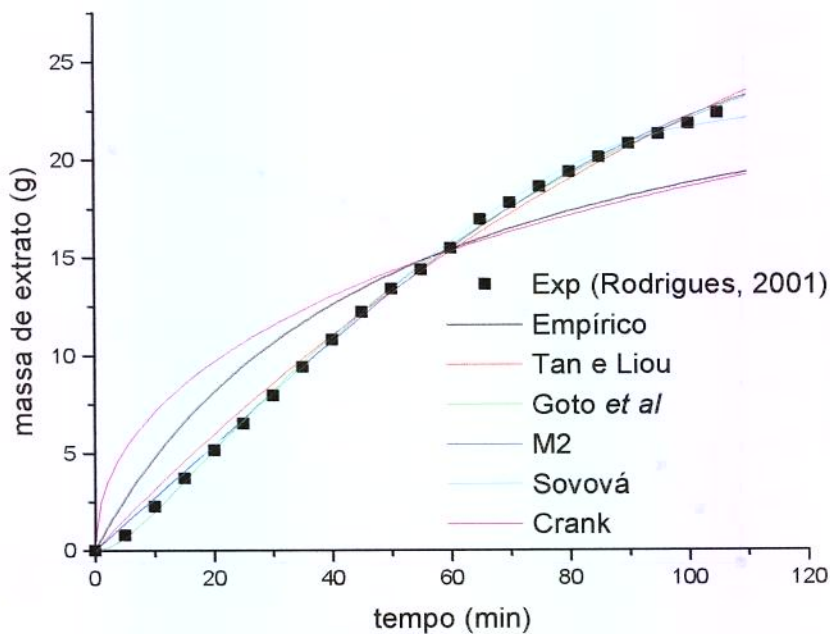


Figura 4.1.1.18. Curva de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 29)

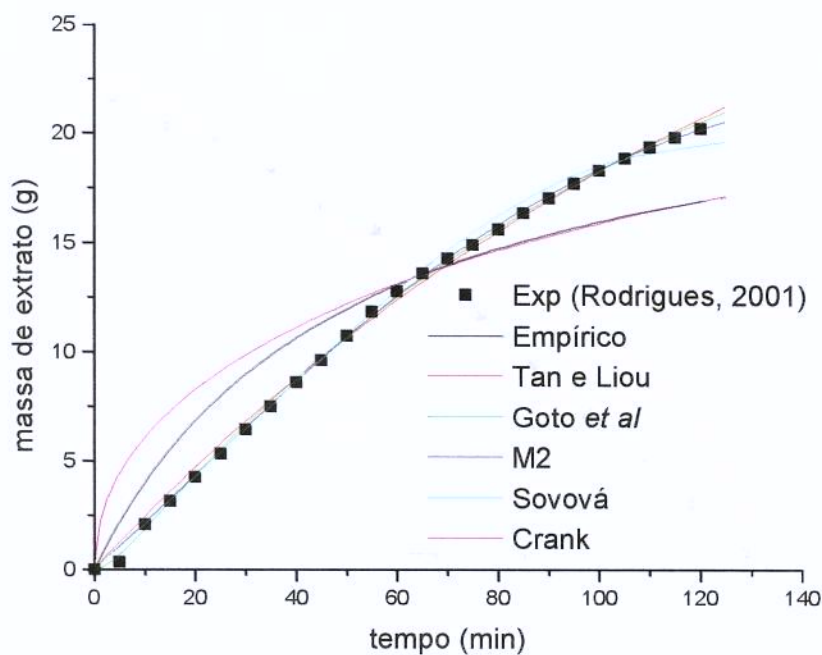


Figura 4.1.1.19. Curva de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 39B)

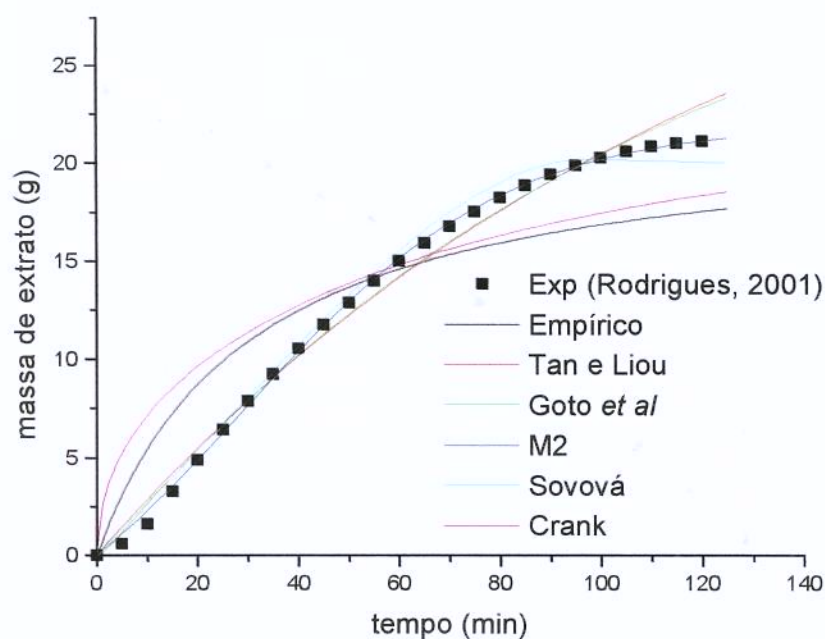


Figura 4.1.1.20. Curva de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 44)

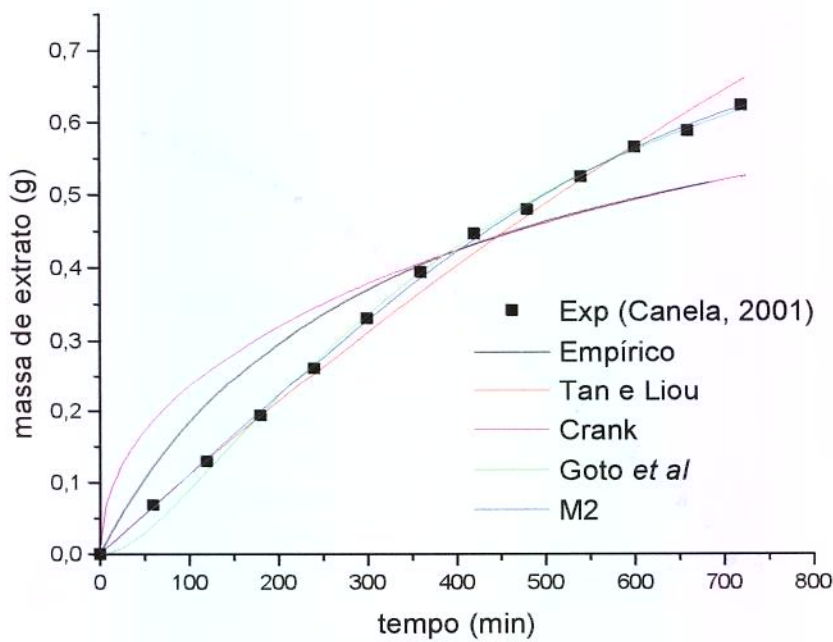


Figura 4.1.1.21. Curva de extração de lipídios de *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 03)

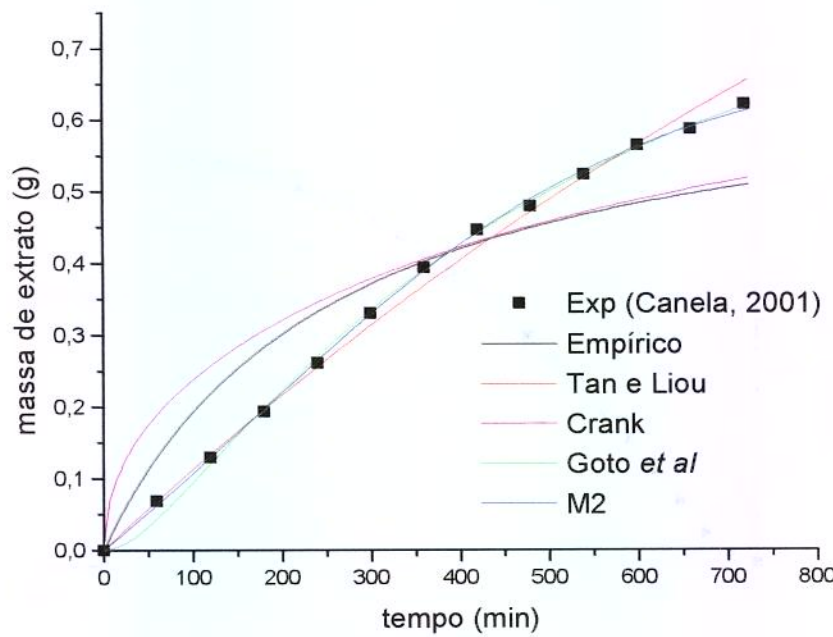


Figura 4.1.1.22. Curva de extração de lipídios de *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico (Experimento 11)



#### 4.1.2. O modelo M3 para um sistema multicomponente

Os gráficos a seguir mostram as curvas modeladas por **M3**, considerando os óleos extraídos como misturas de grupos de compostos, e não como um único pseudocomponente, como foi feito nas demais modelagens. As tabelas com os parâmetros ajustados para cada grupo de compostos em cada modelagem se encontram no anexo A3. Na modelagem da extração de óleo de khoa o ajuste com três parâmetros não convergiu. Então, o valor de  $t_m$  foi fixado em zero para todos os grupos, e a curva foi construída ajustando os parâmetros  $b$  e  $m_i$  para cada grupo de compostos.

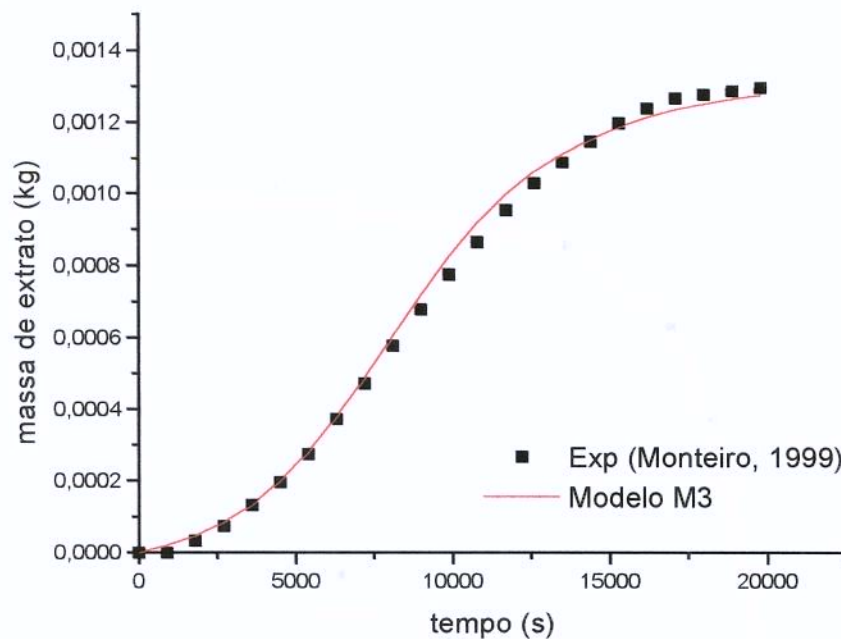


Figura 4.1.2.1. Curva de extração de oleoresina de gengibre a 200 bar e 40°C

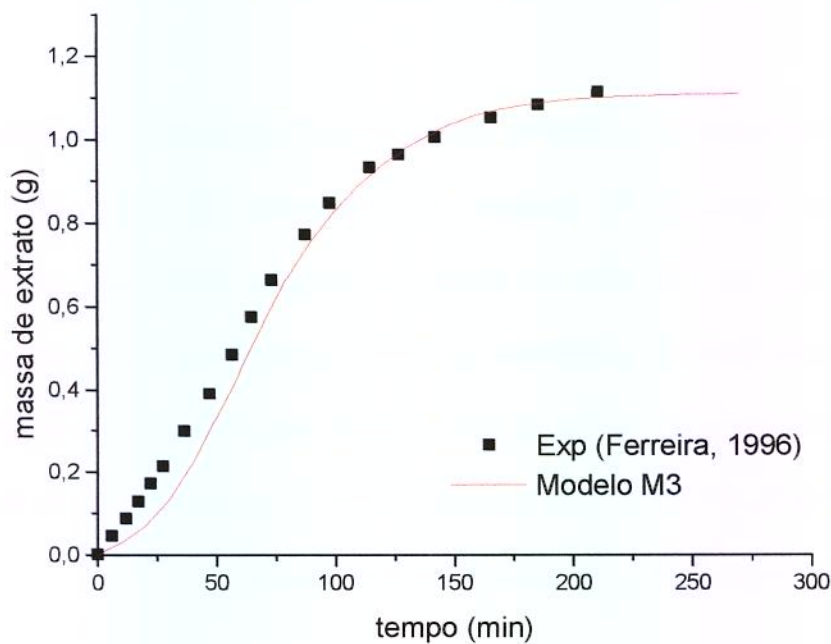


Figura 4.1.2.2. Curva de extração de óleo de pimenta-do-reino a 300 bar e 40°C

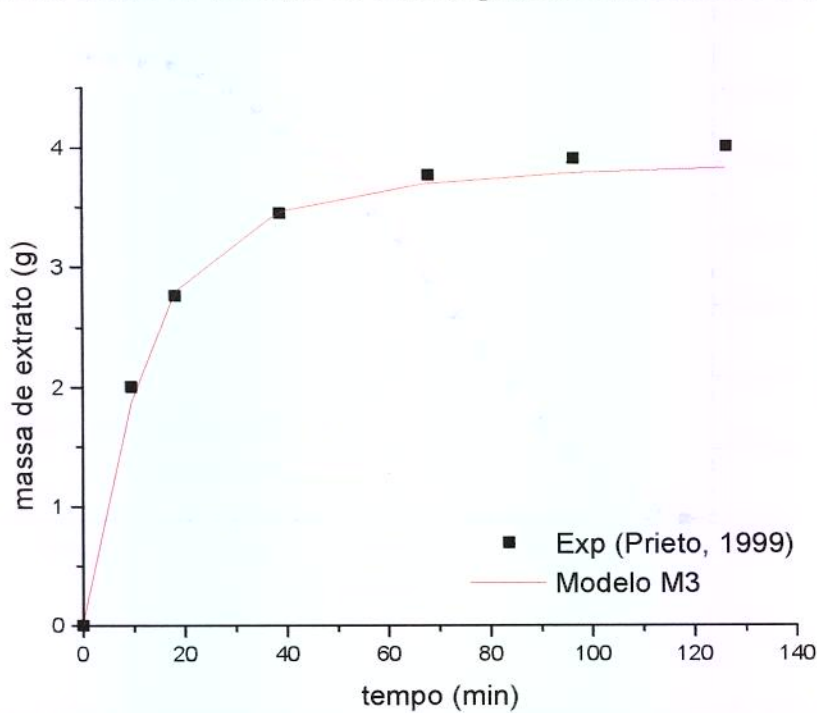


Figura 4.1.2.3. Curva de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado a 65 bar e 21°C, com vazão de 4.5 g/min

### 4.1.3. Comparação entre duas formas de aplicação do modelo de Sovová (1994)

Os gráficos das figuras 4.1.3.1 a 4.1.3.4 mostram as curvas ajustadas pelo modelo de Sovová (1994) pela terceira tentativa, com um parâmetro ajustável, e pela quarta tentativa, com dois parâmetros. Os valores dos parâmetros ajustados pela quarta tentativa e os erros quadráticos obtidos nos ajustes estão apresentados nas tabelas 4.1.3.1 e 4.1.3.2.

As Figuras 4.1.3.5 a 4.1.3.8 mostram os resíduos obtidos na modelagem com dois parâmetros.

**Tabela 4.1.3.1. Parâmetros ajustados pelo modelo de Sovová (1994) para dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q <sub>CO2</sub> (g/min)	t <sub>CER</sub> (min)	W
150	30	3,4	151	0,088
150	40	3,5	152	0,078
200	30	3,6	98	0,112
200	40	3,5	108	0,283

**Tabela 4.1.3.2. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q <sub>CO2</sub> (g/min)	Erro Quadrático Médio	
			1 parâmetro	2 parâmetros
150	30	3,4	0,0689	0,0041
150	40	3,5	0,0203	0,0011
200	30	3,6	0,3405	0,0229
200	40	3,5	0,2307	0,0148

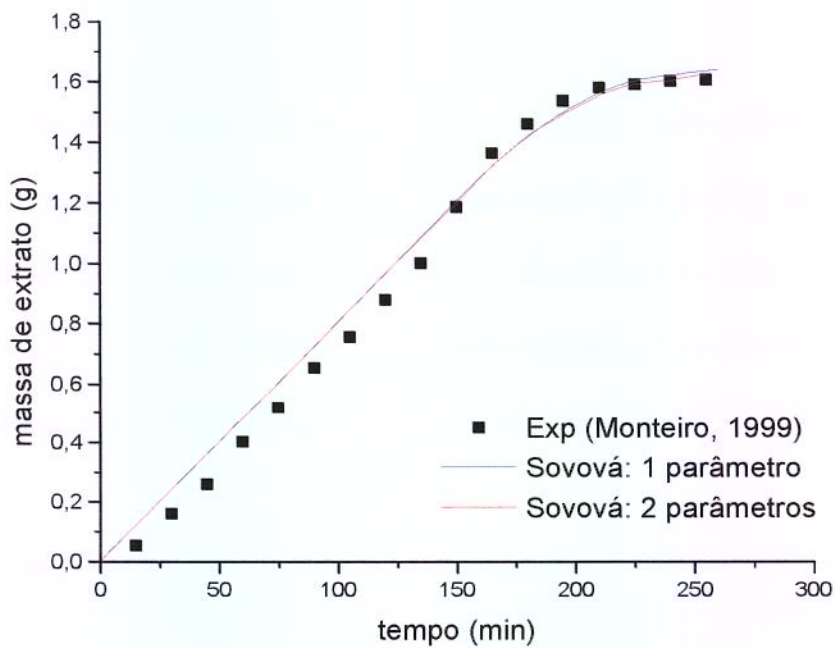


Figura 4.1.3.1. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar, 30°C e 3,4 g/min de solvente

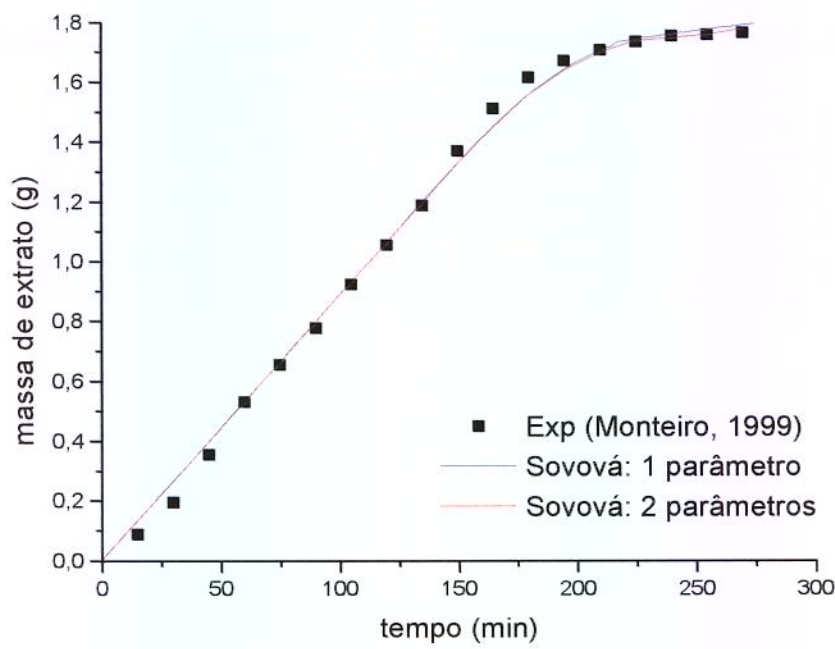
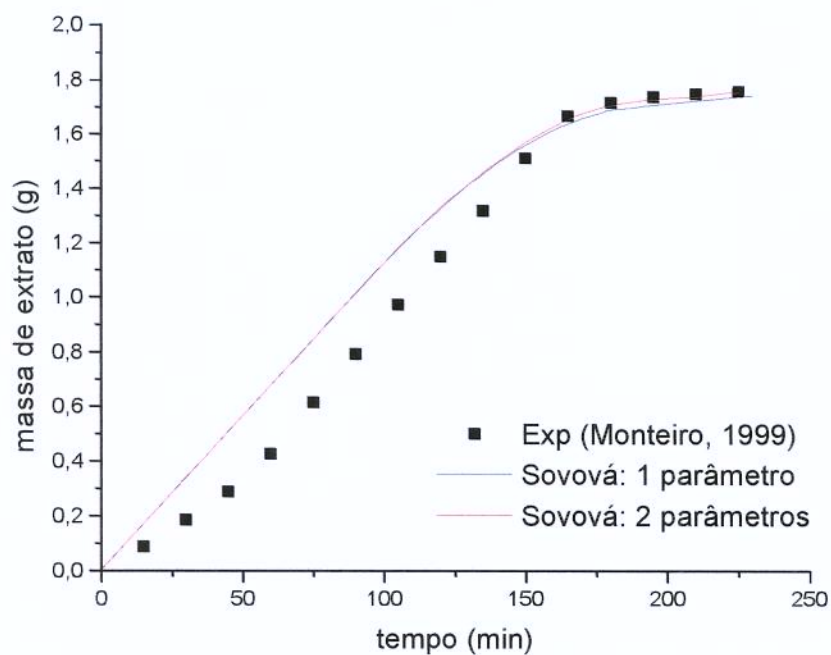
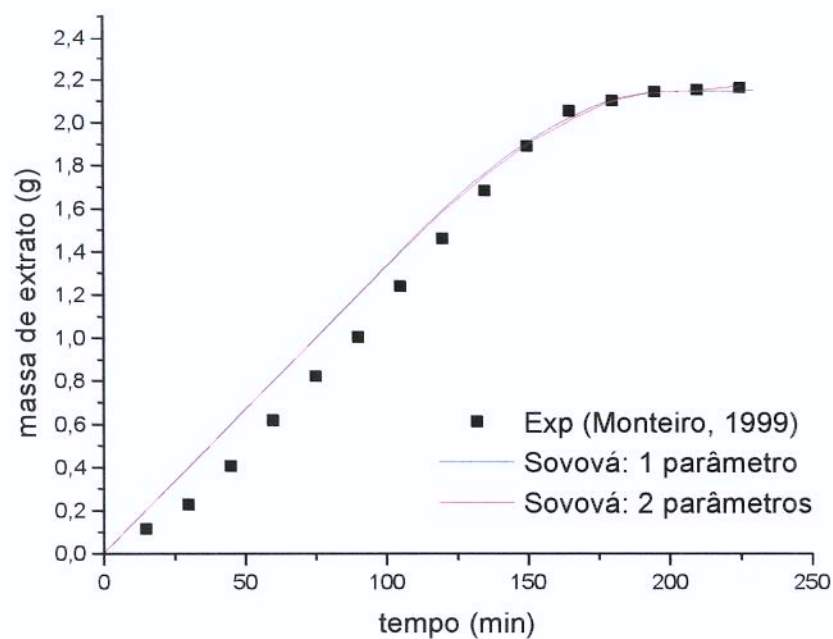


Figura 4.1.3.2. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar, 40°C e 3,5 g/min de solvente





**Figura 4.1.3.3. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar, 30°C e 3,6 g/min de solvente**



**Figura 4.1.3.4. Curva de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar, 40°C e 3,5 g/min de solvente**

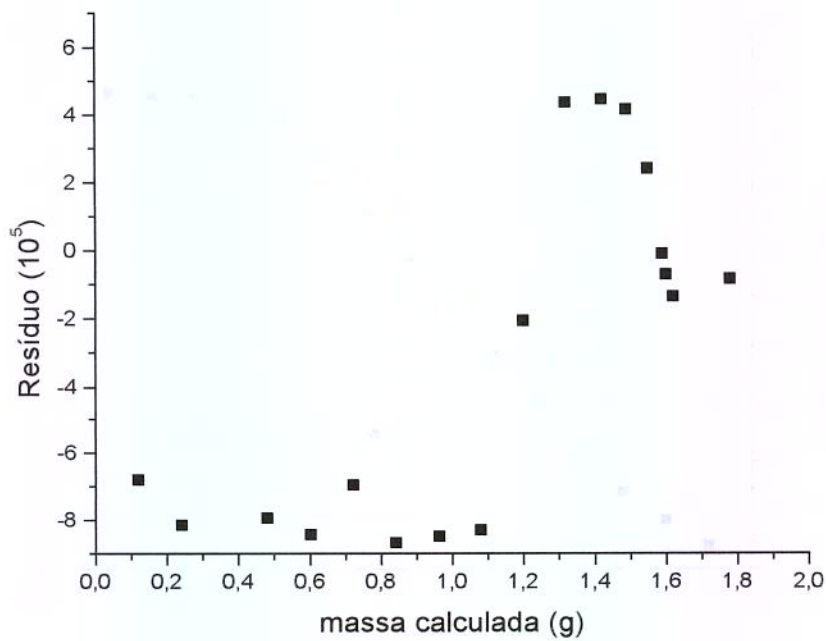


Figura 4.1.3.5. Resíduos calculados na modelagem da extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar, 30°C e 3,4 g/min de solvente

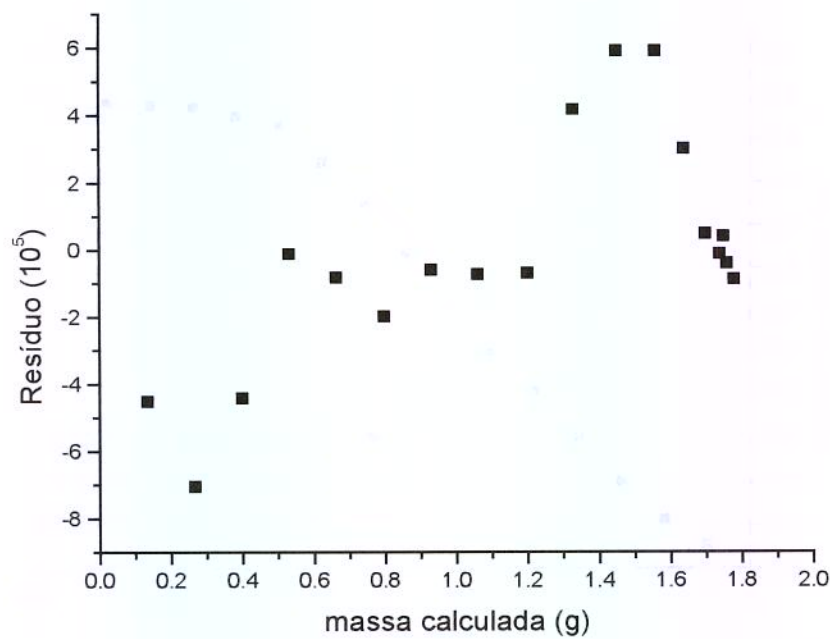
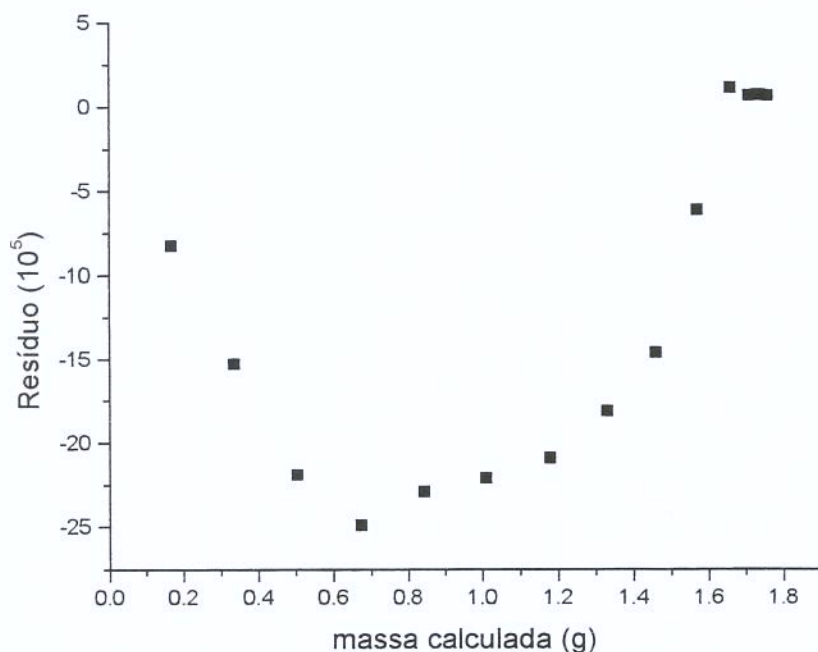
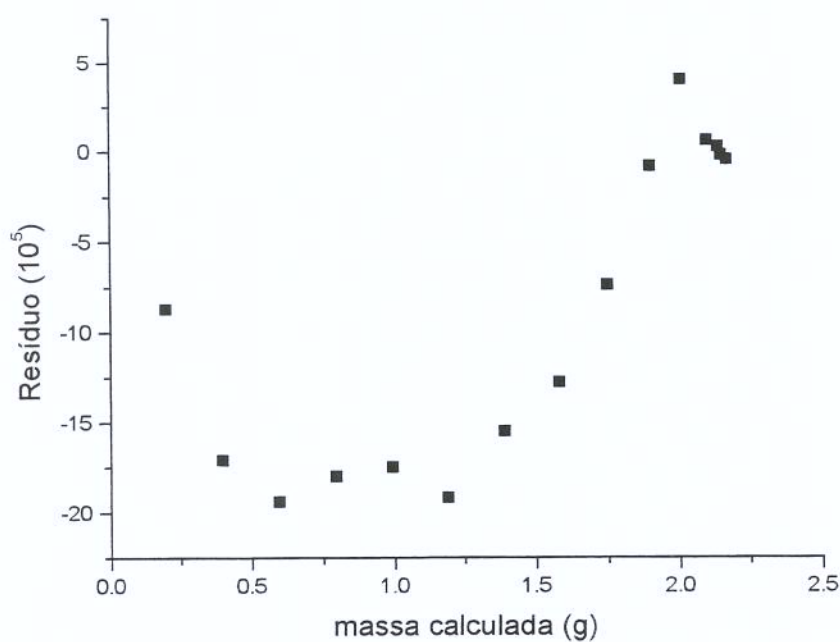


Figura 4.1.3.6. Resíduos calculados na modelagem da extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 150 bar, 40°C e 3,5 g/min de solvente



**Figura 4.1.3.7. Resíduos calculados na modelagem da extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar, 30°C e 3,6 g/min de solvente**



**Figura 4.1.3.8. Resíduos calculados na modelagem da extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico a 200 bar, 40°C e 3,5 g/min de solvente**





#### 4.2. Variação dos parâmetros ajustados com as condições experimentais

A variação dos valores dos parâmetros ajustados para os modelos de **Goto et al (1993)** e **M2** foi analisada em função da densidade e do tempo de residência do solvente na coluna durante a extração de óleo de camomila (**Povh, 2000**). Esta análise teve como objetivo verificar a existência ou não de tendências para a variação dos parâmetros ajustados com as condições operacionais. As Figuras 4.2.1 a 4.2.4 ilustram a variação dos parâmetros com o tempo de residência.

Os dados de extração de óleo de camomila foram selecionados para esta avaliação, pois a disponibilidade de curvas com três vazões diferentes de solvente nas mesmas condições de temperatura e pressão possibilita a análise da influência da vazão de CO<sub>2</sub>, expressa na variável tempo de residência, no valor dos parâmetros ajustados. Os modelos de **Goto et al (1993)** e **M2** foram escolhidos para esta avaliação por terem apresentado os menores erros no ajuste às curvas experimentais de extração de óleo de camomila.

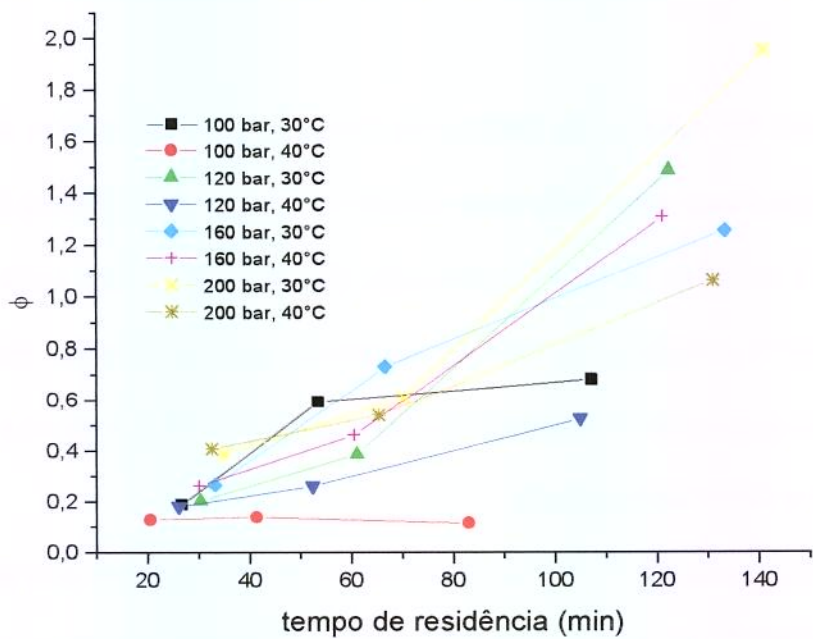


Figura 4.2.1. Gráfico do parâmetro  $\Phi$  (Goto *et al*, 1993) em função do tempo de residência na extração de óleo de camomila

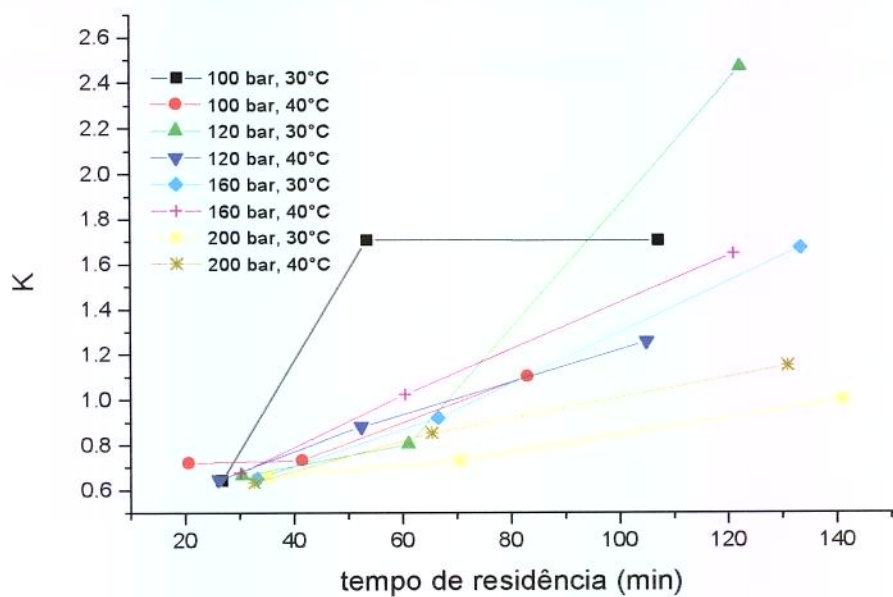


Figura 4.2.2. Gráfico do parâmetro  $k$  (Goto *et al*, 1993) em função do tempo de residência na extração de óleo de camomila

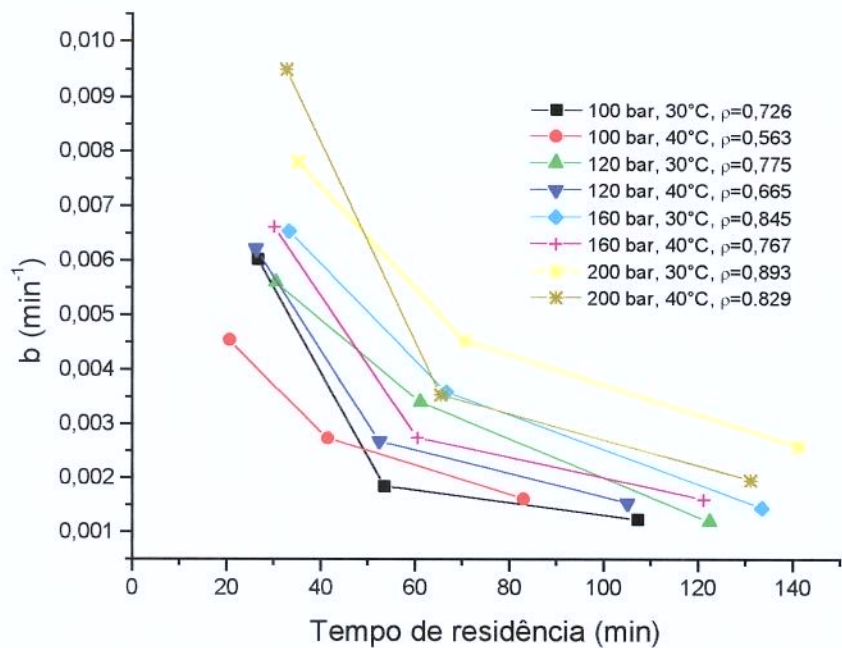


Figura 4.2.3. Gráfico do parâmetro  $b$  do modelo M2 em função do tempo de residência na extração de óleo de camomila

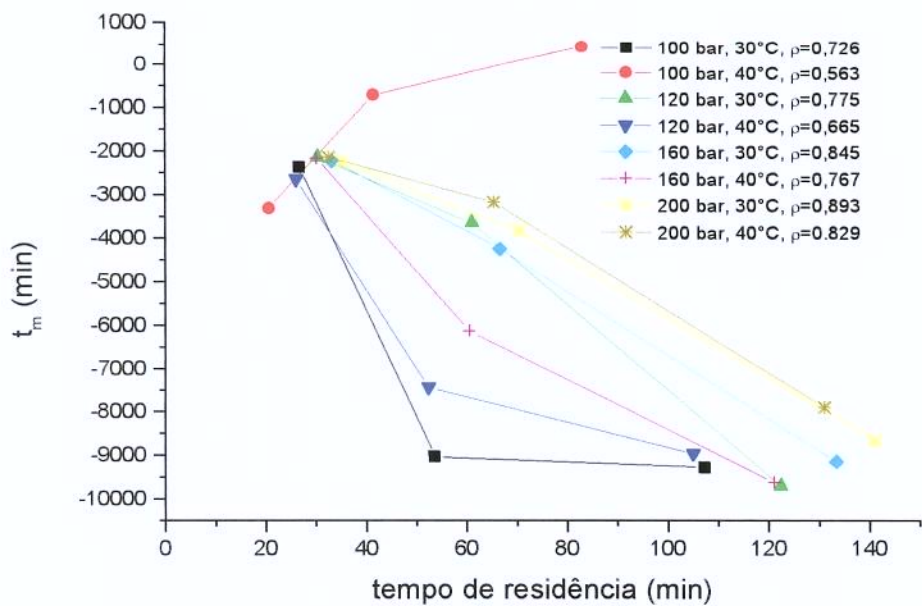


Figura 4.2.4. Gráfico do parâmetro  $t_m$  do modelo M2 em função do tempo de residência na extração de óleo de camomila



#### 4.3. Análise de uma restrição do modelo de Sovová (1994)

Uma das considerações feitas por **Sovová (1994)** para a confecção de um modelo de transferência de massa interfacial é que a variação de  $Y$  com o tempo é desprezível se comparada ao termo referente à convecção na fase fluida. A validade desta restrição foi verificada através da comparação entre os valores experimentais de  $\frac{\partial Y}{\partial t}$  e  $u \frac{\partial Y}{\partial h}$ , os termos presentes no balanço de massa na fase fluida, expresso na equação (2.2.3).

Os valores de  $\frac{\partial Y}{\partial t}$  foram calculados a partir da massa de óleo extraída em cada intervalo de tempo entre pontos experimentais, e da massa de  $\text{CO}_2$  utilizada no mesmo intervalo:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\Delta Y}{\Delta t} \quad (4.3.1)$$

onde:

$$Y = \frac{\Delta m_{\text{óleo}}}{\Delta m_{\text{CO}_2}} \quad (4.3.2)$$

Os valores de  $u \frac{\partial Y}{\partial h}$ , foram calculados fazendo-se a aproximação deste termo para  $u \frac{Y}{H}$ , uma vez que só há valores experimentais de  $Y$  disponíveis na saída do extrator, onde



$h=H$ , e sabe-se que, na entrada do extrator, onde  $h=0$ , o solvente se encontra puro, de forma que  $Y=0$ , condição apresentada na equação (2.2.1.6).

As comparações entre os termos em questão foram feitas para dados de extração de oleoresina de gengibre (Monteiro, 1999) e óleo de cravo-da-índia (Rodrigues, 1999), para os quais o modelo de Sovová (1994) foi aplicado. A comparação entre os termos foi feita apenas para a etapa CER da extração, já que, para as etapas seguintes, o termo  $\frac{\partial Y}{\partial t}$  não é desprezado embora não apareça no balanço de massa, pois ele é incorporado ao termo de transferência de massa interfacial, na equação (2.2.1.4).

**Tabela 4.3.1. Valores médios dos termos do balanço de massa, calculados para a etapa de taxa de extração constante**

Experimento	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	dY/dt x1000	udY/dh x 1000
gengibre	150	30	3,372	0,0191	0,0428
gengibre	150	40	3,486	0,0085	0,0522
gengibre	200	30	3,564	0,0225	0,0446
gengibre	200	40	3,522	0,0261	0,0640
gengibre	250	30	3,228	0,0178	0,0534
gengibre	250	40	3,222	0,0278	0,0679
cravo	100	25	1,15	-0,2066	0,7237
cravo	100	25	1,29	-0,7777	1,0573
cravo	80	15	1,13	-2,9579	0,7209
cravo	80	15	1,47	-1,5751	0,8375
cravo	80	15	1,83	-0,6949	0,8514
cravo	100	15	1,44	-0,7208	1,0901
cravo	100	35	1,71	-0,0585	1,1388
cravo	100	35	1,05	-0,8295	0,9409
cravo	66	15	1,21	-2,3289	0,7340
cravo	66	15	1,43	-2,8484	0,6874
cravo	70	15	1,2	-2,2758	0,8125
cravo	70	15	1,44	-1,9542	0,9391
cravo	72	15	1,23	-2,8358	0,8308

Os valores de  $\frac{\partial Y}{\partial t}$ , tanto na extração de óleo de cravo-da-índia quanto na extração

de oleoresina de gengibre, apresentaram oscilações acentuadas em torno de zero, que era o

valor predito pelo modelo de **Sovová (1994)** para este termo na etapa CER. Comparados aos valores de  $u \frac{\partial Y}{\partial h}$ ,  $\frac{\partial Y}{\partial t}$  tem a mesma ordem de grandeza que o termo convectivo, sendo menor para a extração de oleoresina de gengibre, e geralmente maior para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia. Estes resultados indicam que a vazão de solvente no experimento é importante para a validade da consideração feita no modelo, já que o termo convectivo aumenta com a velocidade do solvente na coluna, e, portanto, com a vazão, para os casos analisados. Porém, em vazões muito altas pode haver uma diminuição da razão mássica de soluto na saída do extrator, o que resultaria em um valor menor para o termo convectivo.

É importante salientar que os valores dos termos que foram comparados são obtidos através da segunda derivada da curva de extração, procedimento que tende a acentuar os erros experimentais devido ao ruído gerado. A análise das curvas modeladas por **Sovová (1994)** mostra que a diferença entre os termos aqui comparados não influi significativamente na eficiência do modelo para ajustar curvas experimentais.



#### 4.4. Discussão dos resultados

As curvas experimentais de extração com fluido supercrítico podem apresentar formatos variados, dependendo do substrato e das condições operacionais da extração. A existência de uma diversidade na aparência das curvas é um indicativo de que não há um único modelo que possa expressar apropriadamente todas as curvas de extração com fluido supercrítico. As características do substrato sólido, assim como as condições de um experimento, podem determinar quais fenômenos são importantes em cada caso e, portanto, indicar qual modelo é mais eficiente para representar o processo.

De modo geral, o modelo de **Goto *et al* (1993)** e os modelos **M2** e **M3** apresentaram os menores erros quadráticos médios no ajuste aos dados experimentais, e poderiam ser, a priori, considerados os modelos mais eficazes. Porém, estes modelos possuem dois parâmetros ajustáveis, o que certamente torna o ajuste mais preciso. Isto pode ser constatado na comparação entre os erros obtidos nas modelagens com **M2** e **M3**, que são fundamentados de formas iguais. O primeiro, por ter um número menor de parâmetros ajustáveis, sempre apresenta um erro maior que o último. O modelo de **Sovová (1994)**, mesmo possuindo apenas um parâmetro ajustável, apresentou bons ajustes às curvas experimentais, o que pode ser observado nos gráficos das Figuras 4.1.1.9 a 4.1.1.20. A quarta tentativa de aplicação do modelo, com dois parâmetros ajustáveis, proporcionou uma redução significativa nos erros quadráticos médios. Porém, esta melhora foi pouco notada na comparação entre as curvas modeladas com a terceira e quarta tentativas, para a extração de oleoresina de gengibre. Esta constatação indica que, ao menos para este sistema, o cálculo de  $\Delta X_m$  pela equação (A1.6) pode ser considerado uma aproximação adequada.



Por outro lado, a variação do resíduo nas curvas ajustadas pelo modelo de **Sovová (1994)** mostrou-se altamente tendenciosa, indicando que as falhas no ajuste da etapa CER foram compensadas no ajuste dos períodos subsequentes da extração.

O embasamento teórico, que engloba a definição do significado físico de cada parâmetro a ser ajustado, é um fator relevante para a avaliação dos modelos. Neste aspecto o modelo de **Sovová (1994)** pode ser considerado excelente para os casos em que a curva experimental apresenta uma etapa de taxa constante de extração bem definida, uma vez que os fenômenos que ocorrem ao longo do processo, assim como as características do substrato sólido, estão muito bem explicitados pelo modelo. Em geral as curvas de extração apresentam uma etapa CER bem definida em experimentos onde a vazão de solvente é alta, se comparada à vazão com a qual o solvente é saturado com o soluto. Isto pode ser notado em algumas modelagens de extração de óleo de pimenta-do-reino, cravo-da-índia e oleoresina de gengibre. Além disso, todos os parâmetros envolvidos na modelagem, tanto ajustáveis como operacionais, têm um claro significado físico no processo de extração. A maior desvantagem do modelo de **Sovová (1994)** é a sua aplicabilidade restrita a curvas de extração em condições em que a solubilidade do óleo no solvente esteja disponível.

O modelo empírico apresenta bons resultados para o ajuste de curvas com formato hiperbólico, como na extração do óleo de khoa, na qual praticamente todo o óleo presente na folha é extraído nos primeiros minutos do experimento. Neste caso a forma da curva de extração pode ser atribuída à estrutura do substrato sólido: o óleo de khoa está presente em glóbulos localizados na superfície da folha, ou seja, diretamente acessível ao solvente. Para os demais casos, em que a barreira imposta ao contato entre o solvente e o óleo é maior, o modelo empírico não se ajustou bem aos dados experimentais.



O modelo de **Tan e Liou (1989)**, que trata a extração como um processo de desorção, não obteve bons resultados no ajuste aos dados experimentais. Porém, foi constatada uma discordância da equação da curva de extração deste modelo com uma das condições: a equação (2.2.2.6) não obedece à condição inicial (2.2.2.3), com a qual deveria ter sido obtida. Talvez devido a esta discordância o modelo de **Tan e Liou (1989)** possui uma limitação: pelas curvas modeladas, a massa de óleo extraído aumenta com o tempo e atinge valores muito superiores aos valores da massa total de óleo existente na matriz sólida. Não há, na maioria dos casos, pontos experimentais medidos a partir do instante em que a curva modelada atinge valores muito superiores aos previstos, mas a diferença observada entre o modelo e os pontos experimentais no final de alguns experimentos é um indício desta deficiência do modelo. Outro ponto negativo no modelo de **Tan e Liou (1989)** é o tratamento da constante  $k$ , como uma constante de desorção, dependente apenas da temperatura do processo. Uma interpretação válida para esta constante poderia ser dada, atribuindo-se à mesma uma dependência em relação aos parâmetros termodinâmicos do sistema, como  $Y^*$ , e às restrições de transferência de massa.

O modelo de **Crank (1975)**, que em sua concepção interpreta o processo de extração como unicamente devido à difusão, não proporcionou bons ajustes em nenhum caso, o que leva a crer que o processo não é controlado pela difusão em todo o período. Bons ajustes obtidos pelo modelo de **Sovová (1994)** indicam que a difusão pode ser o fenômeno predominante apenas na etapa final da extração, na qual todo o óleo de fácil acesso ao solvente está esgotado no substrato sólido, e resta apenas óleo no interior de partículas do mesmo. Esta fração de óleo, para ser extraída, exige a difusão do solvente no substrato sólido, de forma que, apenas nesta situação, tal fenômeno pode ser considerado determinante para o andamento da extração.

Muitas curvas experimentais apresentam uma breve etapa, no seu início, em que a taxa de extração cresce lentamente até atingir um valor constante, que caracteriza um estado pseudo-estacionário. A presença desta etapa é mais freqüente em experimentos realizados com baixas vazões de solvente, e a existência deste período ainda não está seguramente explicada. Uma das explicações possíveis é a necessidade de um período inicial para que o solvente presente na coluna de extração se impregne no substrato, atingindo o máximo contato possível com o óleo. Esta necessidade, no entanto, pode ser solucionada com a adoção de um período estático, em que o solvente permanece dentro da coluna, em contato com o substrato e nas condições estabelecidas de temperatura e pressão, mas com a válvula de saída fechada. Este método, no entanto, foi adotado em alguns experimentos e nem sempre eliminou a etapa citada. A presença deste período em virtude do manuseio do equipamento pelo operador é uma hipótese também válida, uma vez que **Zancan (2001)** obteve curvas de extração de oleoresina de gengibre sem o patamar citado, enquanto **Monteiro (1999)**, com o mesmo substrato, apresenta curvas experimentais com um pequeno período de ajuste inicial antes da etapa CER. O modelo de **Goto et al (1993)** é o que melhor descreve curvas de extração com a característica mencionada, embora os modelos **M2** e **M3** também sejam capazes de reproduzir curvas com tal comportamento. Entre os modelos com apenas um parâmetro ajustável, nenhum descreve adequadamente esta etapa da extração. No entanto, há uma variação no modelo de **Sovová (1994)** que permite melhorar os ajustes de curvas experimentais que apresentam esta etapa: o tempo experimental é deslocado, subtraindo-se dele o valor de  $t_{IN}$  obtido pela intersecção da reta que determina  $\dot{m}_{CER}$  com o eixo horizontal, conforme ilustrado na Figura 3.3.1. Com esta



correção, o período de ajuste inicial é eliminado, e a curva de extração passa a apresentar a etapa CER desde seu início, como prevê o modelo de **Sovová (1994)**.

As curvas dos parâmetros ajustados pelos modelos de **Goto et al (1993)** e **M2** em função do tempo de residência na extração de óleo de camomila mostram que há tendências para a variação destes parâmetros, e indicam que o valor dos mesmos também deve depender da densidade do solvente: o parâmetro  $\Phi$  do modelo de **Goto et al (1993)** claramente cresce com o tempo de residência, tendência observada em sete das oito curvas. Da mesma forma, foi notado um aumento do parâmetro  $k$  com o tempo de residência neste modelo. Entre os parâmetros ajustados para o modelo **M2**, pode ser observado um decréscimo em  $b$ , proporcional ao aumento do tempo de residência em todas as curvas, e também a diminuição do parâmetro  $t_m$ , em sete das oito curvas analisadas. As tendências observadas para a variação dos parâmetros ajustáveis podem permitir o ajuste de funções para a estimativa do valor de cada parâmetro em função do tempo de residência e também da densidade do solvente. Outras condições operacionais importantes, como as dimensões e forma da coluna de extração, porosidade do leito, viscosidade do solvente, entre outras, não tiveram sua influência no valor dos parâmetros avaliada devido à indisponibilidade de dados experimentais.

A quantidade máxima de óleo extraível em cada substrato sólido é uma condição operacional que tem um efeito significativo no valor dos parâmetros ajustados, em todos os modelos estudados. Esta quantidade é expressa pelo valor de  $X_0$  nos modelos, e sua determinação precisa é de fundamental importância para a obtenção de bons ajustes dos modelos aos dados experimentais. Apenas no modelo **M3** esta quantidade não é determinada, pois ela é um dos parâmetros ajustáveis.

A aplicação do modelo **M3** para a extração de óleo de pimenta-do-reino, óleo de khoa e oleoresina de gengibre, considerando os óleos extraídos como misturas de vários compostos apresentou excelentes resultados no ajuste aos dados experimentais. A aplicação do modelo **M2** aos mesmos experimentos seria possível se a composição final dos óleos estivesse disponível. Este dado, no entanto, pode ser obtido experimentalmente, de forma que o modelo **M2** possa ser sempre empregado.

A interpretação do significado físico-químico dos parâmetros ajustáveis de um modelo é um fator importante para a compreensão e discussão da aplicabilidade do mesmo a outras condições operacionais. Nos modelos **M2** e **M3** há dois parâmetros cujo significado deve ser definido:  $b_i$  e  $t_{mi}$ .

É evidente, pela equação (3.2.1.5), que o valor do parâmetro  $t_{mi}$  corresponde ao instante no qual a taxa de extração do grupo de compostos em questão atinge seu valor máximo. Esta definição, presente na concepção matemática do modelo, admite a inexistência de uma etapa de taxa de extração constante, a etapa CER bem definida pelo modelo de **Sovová (1994)**. Há situações, no entanto, em que os ajustes dos modelos **M2** e **M3** resultam em valores negativos para  $t_{mi}$ , de forma que este parâmetro perde seu sentido físico. O que ocorre, na prática, nestas curvas, é que a taxa de extração é sempre decrescente, e, portanto seu valor máximo é atingido no instante inicial, ou seja, quando o tempo é igual a zero. A partir desta constatação, uma das possibilidades para modelagens futuras é fixar em zero o valor de  $t_{mi}$  para os casos em que o mesmo tender a valores negativos. Isto foi feito na modelagem da extração do óleo de khoa como um sistema de seis componentes, devido à não convergência da modelagem com **M3**. Desta forma, o modelo poderia ter seu número de parâmetros reduzido a apenas um, que seria  $b_i$ .

A análise da variação do parâmetro  $b$  do modelo **M2** com o tempo de residência mostra que, claramente, o aumento da vazão de solvente resulta em maiores valores ajustados para este parâmetro. A análise da equação (3.2.1.5) mostra que a taxa de extração do óleo, ou de um dos seus componentes, aumenta com o valor de  $b$ , ou  $b_i$ . Este parâmetro pode então ser interpretado como um coeficiente de transferência de massa global para o processo.





## 5. CONCLUSÃO GERAL

Os modelos de **Tan e Liou (1989)** e **Crank (1975)** mostraram não ser capazes de descrever adequadamente o processo de extração supercrítica, embora o modelo de **Tan e Liou (1989)** ainda possa ser modificado para obedecer à condição inicial imposta. Esta modificação poderá ser realizada através da resolução analítica do balanço de massa, ou da resolução numérica do mesmo, caso a primeira alternativa não seja possível.

Os modelos **M2** e **M3** são eficientes no ajuste de curvas de extração com fluido supercrítico, considerando o óleo volátil como uma mistura de substâncias ou de grupos de compostos. Desta forma, é possível com estes modelos selecionar a importância de cada etapa da extração para a obtenção de diferentes tipos de composto. O modelo **M3** pode ter seu uso descartado, pois o valor de  $X_0$  sempre poderá ser obtido experimentalmente, deixando de ser um parâmetro ajustável.

Os modelos empírico, de **Sovová (1994)**, **Goto et al (1993)** e **M2** devem continuar sendo estudados, com a verificação da possibilidade de scale-up nos casos em que os resultados das modelagens sejam bons. O próximo passo deste trabalho deverá ser o estabelecimento de correlações de dependência dos parâmetros ajustáveis dos modelos em relação às condições operacionais. Para tanto, será fundamental a realização de experimentos com esse propósito, variando as condições experimentais de acordo com a necessidade de dados para as modelagens. Os resultados destas modelagens e a análise de

seus parâmetros ajustados permitirão verificar a possibilidade de predição de curvas de extração e, portanto, de unidades de extração em escala industrial.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K.M. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide**. Pergamon Press, 1ª edição, 1976.
- [2] ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; FRANÇA, L.F.F.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical extraction of pupunha (*Guililema speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 17. nº 3, p. 297-306, 2000.
- [3] BRUNNER, G. **Gas Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and applications to separation processes**, 1ª Edição, Steinkopff Darmstadt, New York, Springer, 1994.
- [4] CANELA, A.P.R.F. **Estudo da Cinética de Extração Supercrítica das Substâncias Presentes na Microalga *Spirulina maxima***. Campinas, 2001. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [5] CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 85.
- [6] ESQUÍVEL, M.M.; BERNARDO-GIL, M.G. & KING, M.B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.16, no.1, p. 43-58, 1999.

- [7] FERREIRA, S.R.S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de oleoresina essencial de pimenta-do-reino.** Campinas, 1996. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [8] FRANÇA, L.F. & MEIRELES, M.A.A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 18, n° 1, p. 35 – 47, 2000.
- [9] GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, n° 26, p. 401 – 407, 1993.
- [10] MEIRELES, M.A.A. **Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de produtos naturais em leito fixo.** Campinas, 1999. Monografia – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [11] MONTEIRO, A.R. **Extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO<sub>2</sub> supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo.** Campinas, 1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.



- [12] PRIETO, R.P. **Extração do óleo essencial de khoa (*Satureja boliviana* Benth Briq) por diferentes processos: destilação por arraste a vapor, solventes orgânicos e dióxido de carbono pressurizado**. Campinas, 1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [13] POVH, N.P.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Essential Oil and Oleoresin from Chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert), **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 21, p. 245 – 256, 2001.
- [14] REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 10, nº 1, p. 1 – 37, 1997.
- [15] REVERCHON, E.; DONSI, G. & OSSÉO, L.S. Modelling of supecritical fluid extraction from herbaceous matrices, **Industrial Engineering Chemical Research**, vol. 32, p. 2721-2726, 1993.
- [16] RODRIGUES, V.M. **Determinação da solubilidade em sistemas pseudo-ternários: cravo-da-Índia (*Eugenia caryophyllus*) + CO<sub>2</sub>, gengibre (*Zingiber officinale*) + CO<sub>2</sub> e erva-doce (*Pimpinella anisium*) + CO<sub>2</sub>**. Campinas, 2001. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- [17] SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – modeling of extraction curves, **Chemical Engineering Science**, vol. 49, no. 3, p. 409-414, 1994.
- [18] SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – II. Extraction of grape oil, **Chemical Engineering Science**, vol. 49, no. 3, p. 415-420, 1994.
- [19] TAN, C.; LIOU, D. Modeling of desorption at supercritical conditions, **AiChE Journal**, vol. 35, no. 6, p. 1029-1031, 1989.
- [20] WU, W.; HOU, Y. Mathematical modeling of extraction of egg yolk oil with supercritical CO<sub>2</sub>, **The Journal of Supercritical Fluids**, nº 19, p. 149-159, 2001.
- [21] ZANCAN, K.C. Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber Officinale* Roscoe) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes: um estudo da atividade biológica dos extratos. Campinas, 2001. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

## ANEXO A1. TENTATIVAS DE APLICAÇÃO DO MODELO DE SOVOVÁ (1994)

### A1.1. Primeira tentativa

Neste procedimento, todos os parâmetros foram obtidos a partir exclusivamente dos dados experimentais. O cálculo dos parâmetros para a aplicação do modelo foi efetuado usando-se as seguintes definições:

$$k_{YA} = \frac{\dot{m}_{CER}}{\rho S H \Delta Y_m} \quad (A1.1)$$

$$k_{XA} = \frac{k_{YA} \rho \Delta Y_m}{\rho_s \Delta X_m} \quad (A1.2)$$

$$\Delta Y_m = \frac{Y_{CER}}{\ln \left( \frac{Y^*}{Y^* - Y_{CER}} \right)} \quad (A1.3)$$

$$\Delta X_m = \frac{(X^* - X_p) - (X^* - X_k)}{\ln \left( \frac{X^* - X_p}{X^* - X_k} \right)} \quad (A1.4)$$

O valor de  $X^*$  pode ser calculado a partir do coeficiente de partição entre as duas fases do sistema, através da equação (A1.4):

$$K_p = \left( \frac{\frac{\Delta m(h = H, t)}{\Delta m_{CO_2}(h = H, t)}}{\frac{m_t - m(h = H, t)}{m_{SI}}} \right)_{\max} = \frac{Y^*}{X^*} \quad (A1.5)$$

O procedimento utilizado para a obtenção dos parâmetros do modelo foi o seguinte:

- Definiu-se o valor da razão mássica inicial de soluto na fase sólida,  $X_0$ , como sendo a divisão da massa total de óleo extraído em cada experimento pela massa de sólido inerte;
- Definiu-se  $X_p$ , a razão mássica de soluto de fácil acesso, pela divisão da massa de óleo extraído na etapa CER pela massa de sólido inerte;
- Calculou-se a razão mássica de óleo de difícil acesso,  $X_k$ , pela diferença entre  $X_0$  e  $X_p$ , determinados nos passos anteriores;
- Determinou-se o valor de  $X^*$  através da equação (A1.5);
- Com os valores de  $X^*$ ,  $X_k$  e  $X_p$ , calculou-se o valor de  $\Delta X_m$ , através da equação (A1.4);
- Com os valores de  $Y_{CER}$  e de  $Y^*$ , pela equação (A1.3), obteve-se o valor de  $\Delta Y_m$ ;
- A partir dos valores de  $\dot{m}_{CER}$  e de  $\Delta Y_m$  (obtido no passo anterior), calculou-se o valor de  $k_{YA}$ , pela equação (A1.1);
- Com o valor de  $k_{YA}$ , pela equação (2.2.1.38), calculou-se o parâmetro  $Z$ ;
- Com o mesmo valor de  $k_{YA}$ , usando a equação (A1.2), e com  $\Delta X_m$ , obteve-se o coeficiente de transferência de massa na fase sólida,  $k_{XA}$ ;
- A partir do valor de  $k_{XA}$ , calculou-se o parâmetro  $W$  pela equação (2.2.1.39);
- Com os valores de  $Z$  e  $W$  determinados, calculou-se os valores do parâmetro  $Z_w$  ao longo do tempo de processo, usando-se a equação (2.2.1.40).

Com todos os parâmetros necessários calculados pela sequência descrita, foram construídas as curvas de extração, determinadas pelas equações (2.2.1.35), (2.2.1.36) e (2.2.1.37). Cada uma destas equações é válida para uma etapa do processo, de forma que as



intersecções entre as curvas ajudaram a determinar o intervalo de aplicação de cada equação.

Os pontos determinados experimentalmente foram plotados no mesmo gráfico das curvas modeladas, possibilitando uma comparação entre ambos, e uma conseqüente avaliação da modelagem.

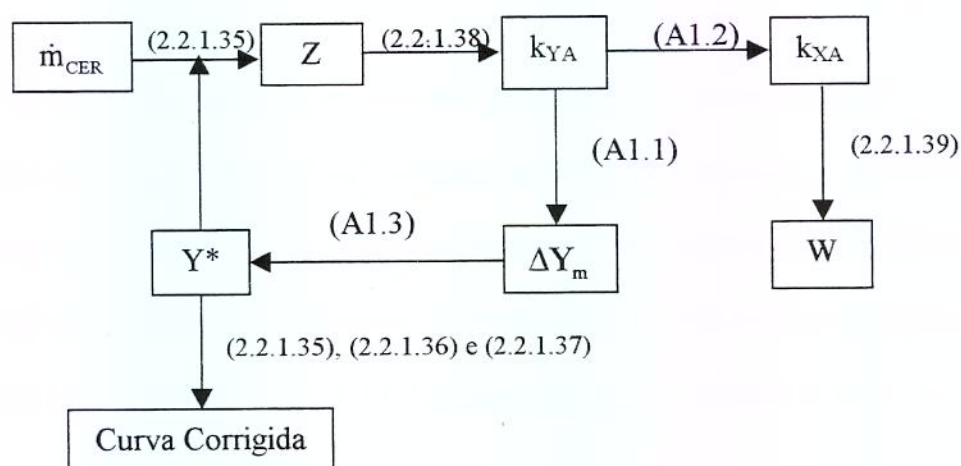
### A1.2. Segunda tentativa

Esta tentativa de modelagem consiste na correção dos valores dos parâmetros envolvidos através de um processo iterativo, que tem como ponto de partida os valores obtidos para os parâmetros na primeira tentativa de modelagem. A sequência de cálculos deste procedimento está descrita a seguir, e resumida no fluxograma da Figura A1.1:

- Com o valor de  $\dot{m}_{\text{CER}}$ , pela equação (2.2.1.35), calculou-se um novo valor para  $Z$ ;
- Com o novo valor de  $Z$ , usando a equação (2.2.1.36), determinou-se um novo coeficiente de transferência de massa na fase fluida,  $k_{YA}$ ;
- A partir de  $k_{YA}$  obteve-se, pela equação (A1.2), um novo valor para  $k_{XA}$ , e pela equação (A1.1), um novo  $\Delta Y_m$ ;
- Com o valor de  $k_{XA}$ , através da equação (2.2.1.39), definiu-se o novo valor do parâmetro  $W$ ;
- Os valores de  $Z_w$  ao longo do tempo de extração foram recalculados pela equação (2.2.1.40), usando os novos valores de  $Z$  e de  $W$ ;
- Com o novo valor de  $\Delta Y_m$ , foi recalculada a solubilidade  $Y^*$ , por meio da equação (A1.3);



- Uma vez recalculados todos os parâmetros pela sequência descrita, foram construídas novas curvas de extração a partir das equações (2.2.1.35), (2.2.1.36) e (2.2.1.37);
- Com o novo valor de  $Y^*$  e o valor de  $\dot{m}_{CER}$ , calculou-se pela equação (2.2.1.35) um novo valor para o parâmetro  $Z$ , e retornou-se ao primeiro passo da iteração. O processo foi repetido até a estabilização dos parâmetros envolvidos em um determinado valor.



**Figura A1.1. Método iterativo para correção do modelo de Sovová (1994)**

Este procedimento foi aplicado apenas aos dados experimentais de extração de oleoresina de gengibre (Monteiro, 1999).

### A1.3. Terceira tentativa

Neste procedimento os parâmetros envolvidos no modelo foram calculados fazendo-se um ajuste das curvas modeladas aos dados experimentais. Desta forma, o modelo tornou-se dependente apenas de um parâmetro.

Para a aplicação desta tentativa devemos, primeiramente, apresentar novas equações que foram usadas no cálculo dos parâmetros envolvidos na modelagem: a equação (2.2.1.41), apresentada por **Sovová (1994)**, que calcula a duração da primeira etapa do processo em função da quantidade de soluto facilmente acessível; e a equação (A1.6), que estima um valor de  $\Delta X_m$  de forma diferente à apresentada na equação (A1.4).

$$\Delta X_m = \frac{X_k + X_p}{2} = \frac{X_0}{2} \quad (A1.6)$$

Foram feitas também duas correções em parâmetros envolvidos no modelo, antes da aplicação do mesmo:

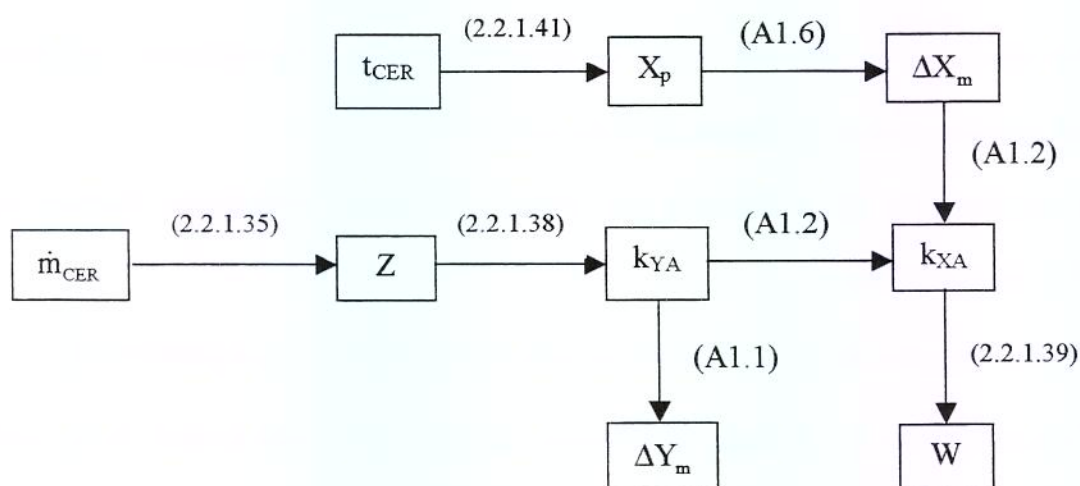
- O valor de  $t_{CER}$  foi multiplicado por um fator  $f < 1$  para cada modelagem, para um melhor ajuste do modelo aos pontos experimentais;
- Ao valor de  $X_0$ , definido como na primeira tentativa, foi acrescido um fator percentual, também variável para cada condição modelada.

A sequência de operações para esta última tentativa de modelagem, ilustrada na figura A1.2, foi a seguinte:

- A partir do valor de  $\dot{m}_{CER}$ , calculou-se, pela equação (2.2.1.35), o parâmetro  $Z$ ;
- Com o valor de  $Z$  e de  $t_{CER}$ , devidamente corrigido, foi obtido o valor de  $X_p$ , pela equação (2.2.1.41);
- O valor de  $X_k$  foi definido pela diferença entre  $X_0$ , também corrigido, e  $X_p$ ;
- Com os valores de  $X_p$  e  $X_k$ , através da equação (A1.6), calculou-se  $\Delta X_m$ ;
- O valor do coeficiente de transferência de massa na fase fluida,  $k_{YA}$ , foi determinado a partir do valor de  $Z$ , pela equação (2.2.1.38);

- Uma vez definidos os valores de  $k_{YA}$  e de  $\Delta X_m$ , foi possível obter, com a equação (A1.2), o valor de  $k_{XA}$ , o coeficiente de transferência de massa na fase sólida;
- O valor de  $k_{YA}$  foi usado também para o cálculo de  $\Delta Y_m$ , pela equação (A1.1);
- Com o valor de  $k_{XA}$  determinou-se pela equação (2.2.1.39) o parâmetro  $W$ ;
- Definidos os valores de  $Z$  e de  $W$ , calculou-se os valores de  $Z_w$  ao longo do tempo de extração, através da equação (2.2.1.40).

Com todos os parâmetros necessários calculados, aplicaram-se as equações (2.2.1.35), (2.2.1.36) e (2.2.1.37), assim como nas tentativas anteriores, para a construção das curvas de extração modeladas, que foram avaliadas através da comparação com os pontos experimentais, como mostram os gráficos.



**Figura A1.2. Terceira tentativa de aplicação do modelo de Sovová (1994)**

O procedimento ilustrado na Figura A1.2 foi incorporado ao software “Tratamento de Dados Experimentais”, para que o ajuste dos valores de  $t_{CER}$  pudesse ser feito pelo programa. Esta tentativa foi adotada como a metodologia de aplicação do modelo de Sovová (1994), que, desta forma, tornou-se um modelo com um único parâmetro ajustável.

#### **A1.4. Resultados das aplicações das três tentativas**

As tabelas que se seguem mostram alguns parâmetros experimentais utilizados nas modelagens, assim como parâmetros ajustados nas três tentativas de aplicação do modelo.



Primeira tentativa  
Gengibre

Tabela A1.4.1. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico

p (bar), T (°C)	Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	m <sub>CER</sub> (kg/s)	t <sub>CER</sub> (s)	Y <sub>CER</sub> (kg/kg)	Y* (kg/kg)
150, 30	5,62.10 <sup>-5</sup>	846,15	1,34.10 <sup>-7</sup>	12248	2,38.10 <sup>-3</sup>	5,78.10 <sup>-3</sup>
200, 30	5,94.10 <sup>-5</sup>	888,89	1,87.10 <sup>-7</sup>	10089	3,16.10 <sup>-3</sup>	5,21.10 <sup>-3</sup>
250, 30	5,38.10 <sup>-5</sup>	920,50	2,14.10 <sup>-7</sup>	9525	3,98.10 <sup>-3</sup>	5,91.10 <sup>-3</sup>
150, 40	5,81.10 <sup>-5</sup>	771,93	1,48.10 <sup>-7</sup>	11514	2,54.10 <sup>-3</sup>	6,41.10 <sup>-3</sup>
200, 40	5,87.10 <sup>-5</sup>	846,15	2,21.10 <sup>-7</sup>	10074	3,77.10 <sup>-3</sup>	6,73.10 <sup>-3</sup>
250, 40	5,37.10 <sup>-5</sup>	880,00	2,32.10 <sup>-7</sup>	9618	4,32.10 <sup>-3</sup>	7,20.10 <sup>-3</sup>

p (bar), T (°C)	k <sub>YA</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>XA</sub> (s <sup>-1</sup> )	m <sub>total</sub> (kg)	m <sub>SI</sub> (kg)	X <sub>0</sub> (kg/kg)	X <sub>p</sub> (kg/kg)	X <sub>k</sub> (kg/kg)
150, 30	1,49.10 <sup>-4</sup>	1,09.10 <sup>-4</sup>	1,62.10 <sup>-3</sup>	7,84.10 <sup>-2</sup>	2,07.10 <sup>-2</sup>	2,06.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>
200, 30	2,64.10 <sup>-4</sup>	2,1.10 <sup>-5</sup>	1,76.10 <sup>-3</sup>	7,82.10 <sup>-2</sup>	2,25.10 <sup>-2</sup>	2,17.10 <sup>-2</sup>	8,1.10 <sup>-4</sup>
250, 30	2,77.10 <sup>-4</sup>	7.10 <sup>-6</sup>	2,16.10 <sup>-3</sup>	7,78.10 <sup>-2</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	2,71.10 <sup>-2</sup>	6,5.10 <sup>-4</sup>
150, 40	1,61.10 <sup>-4</sup>	2,5.10 <sup>-5</sup>	1,77.10 <sup>-3</sup>	7,82.10 <sup>-2</sup>	2,26.10 <sup>-2</sup>	2,24.10 <sup>-2</sup>	1,6.10 <sup>-4</sup>
200, 40	2,41.10 <sup>-4</sup>	1,9.10 <sup>-5</sup>	2,16.10 <sup>-3</sup>	7,78.10 <sup>-2</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	2,72.10 <sup>-2</sup>	5,4.10 <sup>-4</sup>
250, 40	2,37.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>-5</sup>	2,32.10 <sup>-3</sup>	7,77.10 <sup>-2</sup>	2,99.10 <sup>-2</sup>	2,89.10 <sup>-2</sup>	9,6.10 <sup>-4</sup>

Primeira tentativa  
Cravo-da-índia

Tabela A1.4.2. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:

p=100 bar		T=35°C		ρ=707,91 kg/m <sup>3</sup>		
Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	m <sub>CER</sub> (kg/s)	t <sub>CER</sub> (s)	Y <sub>CER</sub> (kg/kg)	Y* (kg/kg)	k <sub>YA</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>XA</sub> (s <sup>-1</sup> )
6,8.10 <sup>-6</sup>	1,43.10 <sup>-6</sup>	4590	0,209	0,230	6,0.10 <sup>-5</sup>	1,10.10 <sup>-4</sup>
1,28.10 <sup>-5</sup>	2,77.10 <sup>-6</sup>	4750	0,217	0,230	1,35.10 <sup>-4</sup>	1,50.10 <sup>-4</sup>
1,75.10 <sup>-5</sup>	3,86.10 <sup>-6</sup>	4398	0,221	0,230	2,03.10 <sup>-4</sup>	1,17.10 <sup>-4</sup>
2,85.10 <sup>-5</sup>	4,49.10 <sup>-6</sup>	3869	0,157	0,230	1,20.10 <sup>-4</sup>	1,56.10 <sup>-4</sup>

Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	m <sub>total</sub> (kg)	m <sub>SI</sub> (kg)	X <sub>0</sub> (kg/kg)	X <sub>p</sub> (kg/kg)	X <sub>k</sub> (kg/kg)
6,8.10 <sup>-6</sup>	1,05.10 <sup>-2</sup>	0,190	5,54.10 <sup>-2</sup>	3,85.10 <sup>-2</sup>	1,70.10 <sup>-2</sup>
1,28.10 <sup>-5</sup>	1,60.10 <sup>-2</sup>	0,184	8,67.10 <sup>-2</sup>	6,94.10 <sup>-2</sup>	1,73.10 <sup>-2</sup>
1,75.10 <sup>-5</sup>	2,45.10 <sup>-2</sup>	0,182	0,134	7,71.10 <sup>-2</sup>	5,72.10 <sup>-2</sup>
2,85.10 <sup>-5</sup>	2,24.10 <sup>-2</sup>	0,178	0,126	9,28.10 <sup>-2</sup>	3,33.10 <sup>-2</sup>



**Tabela A1.4.3. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=100 bar</b>		<b>T=25°C</b>		<b>ρ=816,12 kg/m<sup>3</sup></b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>CER</sub> (kg/s)</b>	<b>t<sub>CER</sub> (s)</b>	<b>Y<sub>CER</sub> (kg/kg)</b>	<b>Y* (kg/kg)</b>	<b>k<sub>YA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>XA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>
1,30.10 <sup>-5</sup>	2,96.10 <sup>-6</sup>	5012	0,228	0,267	7,9.10 <sup>-5</sup>	1,10.10 <sup>-4</sup>
1,46.10 <sup>-5</sup>	3,57.10 <sup>-6</sup>	2280	0,245	0,267	1,16.10 <sup>-4</sup>	1,11.10 <sup>-4</sup>
1,92.10 <sup>-5</sup>	4,51.10 <sup>-6</sup>	4366	0,236	0,267	1,30.10 <sup>-4</sup>	1,46.10 <sup>-4</sup>
2,15.10 <sup>-5</sup>	4,65.10 <sup>-6</sup>	4750	0,216	0,267	1,13.10 <sup>-4</sup>	1,38.10 <sup>-4</sup>

<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>total</sub> (kg)</b>	<b>m<sub>SI</sub> (kg)</b>	<b>X<sub>0</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>p</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>k</sub> (kg/kg)</b>
1,30.10 <sup>-5</sup>	2,57.10 <sup>-2</sup>	0,204	0,126	0,101	2,52.10 <sup>-2</sup>
1,46.10 <sup>-5</sup>	2,36.10 <sup>-2</sup>	0,200	0,130	0,111	1,93.10 <sup>-2</sup>
1,92.10 <sup>-5</sup>	2,64.10 <sup>-2</sup>	0,199	0,132	9,3.10 <sup>-2</sup>	3,88.10 <sup>-2</sup>
2,15.10 <sup>-5</sup>	3,12.10 <sup>-2</sup>	0,197	0,158	0,127	3,07.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.4. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=100 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=889,24 kg/m<sup>3</sup></b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>CER</sub> (kg/s)</b>	<b>t<sub>CER</sub> (s)</b>	<b>Y<sub>CER</sub> (kg/kg)</b>	<b>Y* (kg/kg)</b>	<b>k<sub>YA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>XA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>
6,0.10 <sup>-6</sup>	1,34.10 <sup>-6</sup>	4309	0,223	0,277	2,9.10 <sup>-5</sup>	1,76.10 <sup>-4</sup>
8,7.10 <sup>-6</sup>	2,20.10 <sup>-6</sup>	5221	0,254	0,277	6,3.10 <sup>-5</sup>	1,51.10 <sup>-4</sup>
1,23.10 <sup>-5</sup>	3,41.10 <sup>-6</sup>	3728	0,277	0,277	2,61.10 <sup>-4</sup>	1,33.10 <sup>-4</sup>
2,40.10 <sup>-5</sup>	5,92.10 <sup>-6</sup>	3763	0,247	0,277	1,55.10 <sup>-4</sup>	1,61.10 <sup>-4</sup>

<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>total</sub> (kg)</b>	<b>m<sub>SI</sub> (kg)</b>	<b>X<sub>0</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>p</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>k</sub> (kg/kg)</b>
6,0.10 <sup>-6</sup>	6,7.10 <sup>-3</sup>	0,194	3,47.10 <sup>-2</sup>	2,73.10 <sup>-2</sup>	7,45.10 <sup>-3</sup>
8,7.10 <sup>-6</sup>	1,29.10 <sup>-2</sup>	0,187	6,87.10 <sup>-2</sup>	5,58.10 <sup>-2</sup>	1,29.10 <sup>-2</sup>
1,23.10 <sup>-5</sup>	1,92.10 <sup>-2</sup>	0,181	0,106	6,69.10 <sup>-2</sup>	3,92.10 <sup>-2</sup>
2,40.10 <sup>-5</sup>	2,83.10 <sup>-2</sup>	0,172	0,164	0,125	3,97.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.5. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=80 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=866,73 kg/m<sup>3</sup></b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>CER</sub> (kg/s)</b>	<b>t<sub>CER</sub> (s)</b>	<b>Y<sub>CER</sub> (kg/kg)</b>	<b>Y* (kg/kg)</b>	<b>k<sub>YA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>XA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>
6,3.10 <sup>-6</sup>	1,18.10 <sup>-6</sup>	4458	0,186	0,244	2,7.10 <sup>-5</sup>	1,32.10 <sup>-4</sup>
1,33.10 <sup>-5</sup>	2,98.10 <sup>-6</sup>	4402	0,224	0,244	9,9.10 <sup>-5</sup>	1,67.10 <sup>-4</sup>
1,88.10 <sup>-5</sup>	3,76.10 <sup>-6</sup>	3881	0,200	0,244	9,6.10 <sup>-5</sup>	1,38.10 <sup>-4</sup>
2,45.10 <sup>-5</sup>	4,48.10 <sup>-6</sup>	3756	0,183	0,244	1,02.10 <sup>-4</sup>	1,30.10 <sup>-4</sup>
3,05.10 <sup>-5</sup>	4,60.10 <sup>-6</sup>	3856	0,151	0,244	8,8.10 <sup>-5</sup>	1,23.10 <sup>-4</sup>

<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>total</sub> (kg)</b>	<b>m<sub>SI</sub> (kg)</b>	<b>X<sub>0</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>p</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>k</sub> (kg/kg)</b>
6,3.10 <sup>-6</sup>	7,33.10 <sup>-3</sup>	0,193	3,80.10 <sup>-2</sup>	2,66.10 <sup>-2</sup>	1,14.10 <sup>-2</sup>
1,33.10 <sup>-5</sup>	1,56.10 <sup>-2</sup>	0,185	8,41.10 <sup>-2</sup>	6,81.10 <sup>-2</sup>	1,60.10 <sup>-2</sup>
1,88.10 <sup>-5</sup>	2,08.10 <sup>-2</sup>	0,180	0,116	8,10.10 <sup>-2</sup>	3,47.10 <sup>-2</sup>
2,45.10 <sup>-5</sup>	2,52.10 <sup>-2</sup>	0,175	0,144	9,57.10 <sup>-2</sup>	4,84.10 <sup>-2</sup>
3,05.10 <sup>-5</sup>	2,71.10 <sup>-2</sup>	0,173	0,156	0,103	5,31.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.6. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=72 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=855,68 kg/m<sup>3</sup></b>		
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$\dot{m}_{CER}$ (kg/s)	$t_{CER}$ (s)	$Y_{CER}$ (kg/kg)	$Y^*$ (kg/kg)	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )
$5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	4128	0,191	0,238	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$
$1,03 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-6}$	3790	0,199	0,238	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$
$1,45 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	3737	0,221	0,238	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$
$1,78 \cdot 10^{-5}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	3871	0,231	0,238	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
$2,05 \cdot 10^{-5}$	$4,02 \cdot 10^{-6}$	3577	0,196	0,238	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$

$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$m_{total}$ (kg)	$m_{SI}$ (kg)	$X_0$ (kg/kg)	$X_p$ (kg/kg)	$X_k$ (kg/kg)
$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	0,196	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$
$1,03 \cdot 10^{-5}$	$8,79 \cdot 10^{-3}$	0,192	$4,59 \cdot 10^{-2}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$
$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	0,187	$7,51 \cdot 10^{-2}$	$7,37 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
$1,78 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	0,179	0,115	$8,28 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$
$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	0,182	0,101	$7,58 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$

**Tabela A1.4.7. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=70 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=852,76 kg/m<sup>3</sup></b>		
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$\dot{m}_{CER}$ (kg/s)	$t_{CER}$ (s)	$Y_{CER}$ (kg/kg)	$Y^*$ (kg/kg)	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	3653	0,211	0,233	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
$1,25 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	3844	0,225	0,233	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
$2,00 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	3852	0,204	0,233	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$
$2,40 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	3803	0,186	0,233	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$

$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$m_{total}$ (kg)	$m_{SI}$ (kg)	$X_0$ (kg/kg)	$X_p$ (kg/kg)	$X_k$ (kg/kg)
$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	0,189	$5,99 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^{-2}$
$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	0,184	$8,98 \cdot 10^{-2}$	$5,46 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-2}$
$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	0,182	0,107	$7,78 \cdot 10^{-2}$	$2,90 \cdot 10^{-2}$
$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	0,180	0,117	$8,66 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$

**Tabela A1.4.8. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=66 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=846,35 kg/m<sup>3</sup></b>		
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$\dot{m}_{CER}$ (kg/s)	$t_{CER}$ (s)	$Y_{CER}$ (kg/kg)	$Y^*$ (kg/kg)	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )
$6,3 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	3966	0,145	0,222	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
$1,32 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	4374	0,193	0,222	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
$1,75 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	3564	0,221	0,222	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$
$2,02 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	3990	0,190	0,222	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
$2,38 \cdot 10^{-5}$	$3,59 \cdot 10^{-6}$	3792	0,151	0,222	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$

$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$m_{total}$ (kg)	$m_{SI}$ (kg)	$X_0$ (kg/kg)	$X_p$ (kg/kg)	$X_k$ (kg/kg)
$6,3 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,184	$3,06 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$
$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	0,174	$8,47 \cdot 10^{-2}$	$6,01 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$
$1,75 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	0,168	0,123	$8,11 \cdot 10^{-2}$	$4,22 \cdot 10^{-2}$
$2,02 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	0,169	0,116	$8,48 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$
$2,38 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,169	0,120	$7,75 \cdot 10^{-2}$	$4,22 \cdot 10^{-2}$



Segunda tentativa  
Gengibre

Tabela A1.4.9. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico

p (bar), T (°C)	Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	m <sub>CER</sub> (kg/s)	t <sub>CER</sub> (s)	Y <sub>CER</sub> (kg/kg)	Y* (kg/kg)
150, 30	5,62.10 <sup>-5</sup>	846,15	1,34.10 <sup>-7</sup>	12248	2,38.10 <sup>-3</sup>	2,38.10 <sup>-3</sup>
200, 30	5,94.10 <sup>-5</sup>	888,89	1,87.10 <sup>-7</sup>	10089	3,16.10 <sup>-3</sup>	3,16.10 <sup>-3</sup>
250, 30	5,38.10 <sup>-5</sup>	920,50	2,14.10 <sup>-7</sup>	9525	3,98.10 <sup>-3</sup>	3,98.10 <sup>-3</sup>
150, 40	5,81.10 <sup>-5</sup>	771,93	1,48.10 <sup>-7</sup>	11514	2,54.10 <sup>-3</sup>	2,54.10 <sup>-3</sup>
200, 40	5,87.10 <sup>-5</sup>	846,15	2,21.10 <sup>-7</sup>	10074	3,77.10 <sup>-3</sup>	3,77.10 <sup>-3</sup>
250, 40	5,37.10 <sup>-5</sup>	880,00	2,32.10 <sup>-7</sup>	9618	4,32.10 <sup>-3</sup>	4,32.10 <sup>-3</sup>

p (bar), T (°C)	k <sub>YA</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>XA</sub> (s <sup>-1</sup> )	m <sub>total</sub> (kg)	m <sub>SI</sub> (kg)	X <sub>0</sub> (kg/kg)	X <sub>p</sub> (kg/kg)	X <sub>k</sub> (kg/kg)
150, 30	2,145.10 <sup>-3</sup>	1,61.10 <sup>-4</sup>	1,62.10 <sup>-3</sup>	7,84.10 <sup>-2</sup>	2,07.10 <sup>-2</sup>	2,06.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>
200, 30	2,627.10 <sup>-3</sup>	1,43.10 <sup>-4</sup>	1,76.10 <sup>-3</sup>	7,82.10 <sup>-2</sup>	2,25.10 <sup>-2</sup>	2,17.10 <sup>-2</sup>	8,1.10 <sup>-4</sup>
250, 30	1,932.10 <sup>-3</sup>	1,47.10 <sup>-4</sup>	2,16.10 <sup>-3</sup>	7,78.10 <sup>-2</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	2,71.10 <sup>-2</sup>	6,5.10 <sup>-4</sup>
150, 40	5,054.10 <sup>-3</sup>	1,58.10 <sup>-4</sup>	1,77.10 <sup>-3</sup>	7,82.10 <sup>-2</sup>	2,26.10 <sup>-2</sup>	2,24.10 <sup>-2</sup>	1,6.10 <sup>-4</sup>
200, 40	5,596.10 <sup>-3</sup>	1,06.10 <sup>-4</sup>	2,16.10 <sup>-3</sup>	7,78.10 <sup>-2</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	2,72.10 <sup>-2</sup>	5,4.10 <sup>-4</sup>
250, 40	2,460.10 <sup>-3</sup>	1,39.10 <sup>-4</sup>	2,32.10 <sup>-3</sup>	7,77.10 <sup>-2</sup>	2,99.10 <sup>-2</sup>	2,89.10 <sup>-2</sup>	9,6.10 <sup>-4</sup>

Terceira tentativa  
Gengibre

Tabela A1.4.10. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico

p (bar), T (°C)	Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	m <sub>CER</sub> (kg/s)	t <sub>CER</sub> (s)	Y <sub>CER</sub> (kg/kg)	Y* (kg/kg)
150, 30	5,62.10 <sup>-5</sup>	846,15	1,34.10 <sup>-7</sup>	9186	2,38.10 <sup>-3</sup>	2,38.10 <sup>-3</sup>
200, 30	5,94.10 <sup>-5</sup>	888,89	1,87.10 <sup>-7</sup>	6053	3,16.10 <sup>-3</sup>	3,16.10 <sup>-3</sup>
250, 30	5,38.10 <sup>-5</sup>	920,50	2,14.10 <sup>-7</sup>	6001	3,98.10 <sup>-3</sup>	3,98.10 <sup>-3</sup>
150, 40	5,81.10 <sup>-5</sup>	771,93	1,48.10 <sup>-7</sup>	9211	2,54.10 <sup>-3</sup>	2,54.10 <sup>-3</sup>
200, 40	5,87.10 <sup>-5</sup>	846,15	2,21.10 <sup>-7</sup>	6548	3,77.10 <sup>-3</sup>	3,77.10 <sup>-3</sup>
250, 40	5,37.10 <sup>-5</sup>	880,00	2,32.10 <sup>-7</sup>	6540	4,32.10 <sup>-3</sup>	4,32.10 <sup>-3</sup>

p (bar), T (°C)	k <sub>YA</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>XA</sub> (s <sup>-1</sup> )	m <sub>total</sub> (kg)	m <sub>SI</sub> (kg)	X <sub>0</sub> (kg/kg)	X <sub>p</sub> (kg/kg)	X <sub>k</sub> (kg/kg)
150, 30	2,19.10 <sup>-4</sup>	3,8.10 <sup>-5</sup>	1,78.10 <sup>-3</sup>	7,82.10 <sup>-2</sup>	2,28.10 <sup>-2</sup>	2,03.10 <sup>-2</sup>	2,53.10 <sup>-3</sup>
200, 30	3,87.10 <sup>-4</sup>	5,1.10 <sup>-5</sup>	1,85.10 <sup>-3</sup>	7,81.10 <sup>-2</sup>	2,37.10 <sup>-2</sup>	2,23.10 <sup>-2</sup>	1,36.10 <sup>-3</sup>
250, 30	4,08.10 <sup>-4</sup>	5,0.10 <sup>-5</sup>	2,16.10 <sup>-3</sup>	7,78.10 <sup>-2</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	2,74.10 <sup>-2</sup>	3,5.10 <sup>-4</sup>
150, 40	2,37.10 <sup>-4</sup>	3,9.10 <sup>-5</sup>	1,94.10 <sup>-3</sup>	7,81.10 <sup>-2</sup>	2,49.10 <sup>-2</sup>	2,22.10 <sup>-2</sup>	2,73.10 <sup>-3</sup>
200, 40	3,55.10 <sup>-4</sup>	5,2.10 <sup>-5</sup>	2,16.10 <sup>-3</sup>	7,78.10 <sup>-2</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	2,72.10 <sup>-2</sup>	5,4.10 <sup>-4</sup>
250, 40	3,51.10 <sup>-4</sup>	5,1.10 <sup>-5</sup>	2,32.10 <sup>-3</sup>	7,77.10 <sup>-2</sup>	2,99.10 <sup>-2</sup>	2,99.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-5</sup>

**Terceira tentativa**  
**Cravo-da-índia**

**Tabela A1.4.11. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=100 bar</b>		<b>T=35°C</b>		<b>ρ=707,91 kg/m<sup>3</sup></b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>CER</sub> (kg/s)</b>	<b>t<sub>CER</sub> (s)</b>	<b>Y<sub>CER</sub> (kg/kg)</b>	<b>Y* (kg/kg)</b>	<b>k<sub>YA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>XA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>
6,9.10 <sup>-6</sup>	1,43.10 <sup>-6</sup>	2754	0,209	0,230	6,3.10 <sup>-5</sup>	1,00.10 <sup>-4</sup>
1,28.10 <sup>-5</sup>	2,77.10 <sup>-6</sup>	1662	0,217	0,230	1,47.10 <sup>-4</sup>	1,28.10 <sup>-4</sup>
1,75.10 <sup>-5</sup>	3,86.10 <sup>-6</sup>	1979	0,221	0,230	2,26.10 <sup>-4</sup>	1,15.10 <sup>-4</sup>
2,85.10 <sup>-5</sup>	4,49.10 <sup>-6</sup>	2708	0,157	0,230	1,37.10 <sup>-4</sup>	1,47.10 <sup>-4</sup>

<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>total</sub> (kg)</b>	<b>m<sub>SI</sub> (kg)</b>	<b>X<sub>0</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>p</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>k</sub> (kg/kg)</b>
6,9.10 <sup>-6</sup>	1,16.10 <sup>-2</sup>	0,189	6,13.10 <sup>-2</sup>	5,47.10 <sup>-2</sup>	6,55.10 <sup>-3</sup>
1,28.10 <sup>-5</sup>	1,76.10 <sup>-2</sup>	0,183	9,62.10 <sup>-2</sup>	7,69.10 <sup>-2</sup>	1,93.10 <sup>-2</sup>
1,75.10 <sup>-5</sup>	2,70.10 <sup>-2</sup>	0,180	0,150	0,140	9,44.10 <sup>-3</sup>
2,85.10 <sup>-5</sup>	2,46.10 <sup>-2</sup>	0,175	0,140	0,117	2,39.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.12. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=100 bar</b>		<b>T=25°C</b>		<b>ρ=816,12 kg/m<sup>3</sup></b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>CER</sub> (kg/s)</b>	<b>t<sub>CER</sub> (s)</b>	<b>Y<sub>CER</sub> (kg/kg)</b>	<b>Y* (kg/kg)</b>	<b>k<sub>YA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>XA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>
1,30.10 <sup>-5</sup>	2,96.10 <sup>-6</sup>	3508	0,228	0,267	7,9.10 <sup>-5</sup>	8,5.10 <sup>-5</sup>
1,46.10 <sup>-5</sup>	3,57.10 <sup>-6</sup>	2280	0,245	0,267	1,17.10 <sup>-4</sup>	1,11.10 <sup>-4</sup>
1,92.10 <sup>-5</sup>	4,51.10 <sup>-6</sup>	2620	0,236	0,267	1,34.10 <sup>-4</sup>	1,15.10 <sup>-4</sup>
2,15.10 <sup>-5</sup>	4,65.10 <sup>-6</sup>	3325	0,216	0,267	1,17.10 <sup>-4</sup>	1,09.10 <sup>-4</sup>

<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>total</sub> (kg)</b>	<b>m<sub>SI</sub> (kg)</b>	<b>X<sub>0</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>p</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>k</sub> (kg/kg)</b>
1,30.10 <sup>-5</sup>	2,82.10 <sup>-2</sup>	0,202	0,140	0,116	2,41.10 <sup>-2</sup>
1,46.10 <sup>-5</sup>	2,60.10 <sup>-2</sup>	0,200	0,131	0,112	1,96.10 <sup>-2</sup>
1,92.10 <sup>-5</sup>	3,16.10 <sup>-2</sup>	0,194	0,163	0,148	1,54.10 <sup>-2</sup>
2,15.10 <sup>-5</sup>	3,43.10 <sup>-2</sup>	0,194	0,177	0,163	1,37.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.13. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=100 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=889,24 kg/m<sup>3</sup></b>		
<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>CER</sub> (kg/s)</b>	<b>t<sub>CER</sub> (s)</b>	<b>Y<sub>CER</sub> (kg/kg)</b>	<b>Y* (kg/kg)</b>	<b>k<sub>YA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>XA</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>
6,0.10 <sup>-6</sup>	1,34.10 <sup>-6</sup>	2154	0,223	0,277	2,9.10 <sup>-5</sup>	1,52.10 <sup>-4</sup>
8,7.10 <sup>-6</sup>	2,20.10 <sup>-6</sup>	2088	0,254	0,277	6,7.10 <sup>-5</sup>	1,25.10 <sup>-4</sup>
1,23.10 <sup>-5</sup>	3,41.10 <sup>-6</sup>	746	0,277	0,277	2,92.10 <sup>-4</sup>	1,30.10 <sup>-4</sup>
2,40.10 <sup>-5</sup>	5,92.10 <sup>-6</sup>	1882	0,247	0,277	1,82.10 <sup>-4</sup>	1,61.10 <sup>-4</sup>

<b>Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)</b>	<b>m<sub>total</sub> (kg)</b>	<b>m<sub>SI</sub> (kg)</b>	<b>X<sub>0</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>p</sub> (kg/kg)</b>	<b>X<sub>k</sub> (kg/kg)</b>
6,0.10 <sup>-6</sup>	7,1.10 <sup>-3</sup>	0,193	3,65.10 <sup>-2</sup>	3,01.10 <sup>-2</sup>	6,39.10 <sup>-3</sup>
8,7.10 <sup>-6</sup>	1,42.10 <sup>-2</sup>	0,186	7,61.10 <sup>-2</sup>	6,65.10 <sup>-2</sup>	9,55.10 <sup>-3</sup>
1,23.10 <sup>-5</sup>	2,11.10 <sup>-2</sup>	0,179	0,118	0,103	1,48.10 <sup>-2</sup>
2,40.10 <sup>-5</sup>	2,97.10 <sup>-2</sup>	0,171	0,174	0,162	8,70.10 <sup>-2</sup>



**Tabela A1.4.14. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=80 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=866,73 kg/m<sup>3</sup></b>		
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$\dot{m}_{CER}$ (kg/s)	$t_{CER}$ (s)	$Y_{CER}$ (kg/kg)	$Y^*$ (kg/kg)	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )
6,3.10 <sup>-6</sup>	1,18.10 <sup>-6</sup>	3566	0,186	0,244	2,8.10 <sup>-5</sup>	1,18.10 <sup>-4</sup>
1,33.10 <sup>-5</sup>	2,98.10 <sup>-6</sup>	1761	0,224	0,244	1,08.10 <sup>-4</sup>	1,40.10 <sup>-4</sup>
1,88.10 <sup>-5</sup>	3,76.10 <sup>-6</sup>	2328	0,200	0,244	1,08.10 <sup>-4</sup>	1,32.10 <sup>-4</sup>
2,45.10 <sup>-5</sup>	4,48.10 <sup>-6</sup>	2629	0,183	0,244	1,18.10 <sup>-4</sup>	1,30.10 <sup>-4</sup>
3,05.10 <sup>-5</sup>	4,60.10 <sup>-6</sup>	3470	0,151	0,244	1,04.10 <sup>-4</sup>	1,25.10 <sup>-4</sup>

$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$m_{total}$ (kg)	$m_{SI}$ (kg)	$X_0$ (kg/kg)	$X_p$ (kg/kg)	$X_k$ (kg/kg)
6,3.10 <sup>-6</sup>	8,1.10 <sup>-3</sup>	0,192	4,20.10 <sup>-2</sup>	4,12.10 <sup>-2</sup>	8,3.10 <sup>-4</sup>
1,33.10 <sup>-5</sup>	1,71.10 <sup>-2</sup>	0,183	9,33.10 <sup>-2</sup>	7,75.10 <sup>-2</sup>	1,58.10 <sup>-2</sup>
1,88.10 <sup>-5</sup>	2,29.10 <sup>-2</sup>	0,178	0,129	0,103	2,62.10 <sup>-2</sup>
2,45.10 <sup>-5</sup>	2,78.10 <sup>-2</sup>	0,173	0,161	0,126	3,49.10 <sup>-2</sup>
3,05.10 <sup>-5</sup>	2,98.10 <sup>-2</sup>	0,170	0,175	0,146	2,87.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.15. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=72 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=855,68 kg/m<sup>3</sup></b>		
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$\dot{m}_{CER}$ (kg/s)	$t_{CER}$ (s)	$Y_{CER}$ (kg/kg)	$Y^*$ (kg/kg)	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )
5,0.10 <sup>-6</sup>	9,5.10 <sup>-7</sup>	2064	0,191	0,238	2,5.10 <sup>-5</sup>	1,52.10 <sup>-4</sup>
1,03.10 <sup>-5</sup>	2,06.10 <sup>-6</sup>	1516	0,199	0,238	6,0.10 <sup>-5</sup>	1,72.10 <sup>-4</sup>
1,45.10 <sup>-5</sup>	3,20.10 <sup>-6</sup>	1308	0,221	0,238	1,23.10 <sup>-4</sup>	1,74.10 <sup>-4</sup>
1,78.10 <sup>-5</sup>	4,12.10 <sup>-6</sup>	1161	0,231	0,238	2,13.10 <sup>-4</sup>	1,46.10 <sup>-4</sup>
2,05.10 <sup>-5</sup>	4,02.10 <sup>-6</sup>	1788	0,196	0,238	1,19.10 <sup>-4</sup>	1,60.10 <sup>-4</sup>

$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$m_{total}$ (kg)	$m_{SI}$ (kg)	$X_0$ (kg/kg)	$X_p$ (kg/kg)	$X_k$ (kg/kg)
5,0.10 <sup>-6</sup>	5,1.10 <sup>-3</sup>	0,196	2,58.10 <sup>-2</sup>	2,02.10 <sup>-2</sup>	5,54.10 <sup>-3</sup>
1,03.10 <sup>-5</sup>	9,7.10 <sup>-3</sup>	0,191	5,07.10 <sup>-2</sup>	3,55.10 <sup>-2</sup>	1,52.10 <sup>-2</sup>
1,45.10 <sup>-5</sup>	1,48.10 <sup>-2</sup>	0,187	7,92.10 <sup>-2</sup>	6,29.10 <sup>-2</sup>	1,63.10 <sup>-2</sup>
1,78.10 <sup>-5</sup>	2,28.10 <sup>-2</sup>	0,177	0,129	9,71.10 <sup>-2</sup>	3,14.10 <sup>-2</sup>
2,05.10 <sup>-5</sup>	2,02.10 <sup>-2</sup>	0,181	0,112	8,35.10 <sup>-2</sup>	2,85.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A1.4.16. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:**

<b>p=70 bar</b>		<b>T=15°C</b>		<b>ρ=852,76 kg/m<sup>3</sup></b>		
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$\dot{m}_{CER}$ (kg/s)	$t_{CER}$ (s)	$Y_{CER}$ (kg/kg)	$Y^*$ (kg/kg)	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )
8,0.10 <sup>-6</sup>	1,69.10 <sup>-6</sup>	2740	0,211	0,233	6,1.10 <sup>-5</sup>	1,09.10 <sup>-4</sup>
1,25.10 <sup>-5</sup>	2,81.10 <sup>-6</sup>	1614	0,225	0,233	1,41.10 <sup>-4</sup>	1,24.10 <sup>-4</sup>
2,00.10 <sup>-5</sup>	4,07.10 <sup>-6</sup>	1733	0,204	0,233	1,39.10 <sup>-4</sup>	1,61.10 <sup>-4</sup>
2,40.10 <sup>-5</sup>	4,46.10 <sup>-6</sup>	2092	0,186	0,233	1,31.10 <sup>-4</sup>	1,55.10 <sup>-4</sup>

$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$m_{total}$ (kg)	$m_{SI}$ (kg)	$X_0$ (kg/kg)	$X_p$ (kg/kg)	$X_k$ (kg/kg)
8,0.10 <sup>-6</sup>	1,24.10 <sup>-2</sup>	0,188	6,63.10 <sup>-2</sup>	6,45.10 <sup>-2</sup>	1,77.10 <sup>-3</sup>
1,25.10 <sup>-5</sup>	1,82.10 <sup>-2</sup>	0,183	9,97.10 <sup>-2</sup>	8,69.10 <sup>-2</sup>	1,28.10 <sup>-2</sup>
2,00.10 <sup>-5</sup>	2,04.10 <sup>-2</sup>	0,181	0,113	9,22.10 <sup>-2</sup>	2,04.10 <sup>-2</sup>
2,40.10 <sup>-5</sup>	2,32.10 <sup>-2</sup>	0,178	0,131	0,105	2,59.10 <sup>-2</sup>

Tabela A1.4.17. Parâmetros para aplicação do modelo de Sovová (1994) aos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições:

p=66 bar		T=15°C		ρ=846,35 kg/m <sup>3</sup>		
Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	m <sub>CER</sub> (kg/s)	t <sub>CER</sub> (s)	Y <sub>CER</sub> (kg/kg)	Y* (kg/kg)	k <sub>YA</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>XA</sub> (s <sup>-1</sup> )
6,3.10 <sup>-6</sup>	9,2.10 <sup>-7</sup>	3569	0,145	0,222	2,2.10 <sup>-5</sup>	1,19.10 <sup>-4</sup>
1,32.10 <sup>-5</sup>	2,55.10 <sup>-6</sup>	2624	0,193	0,222	9,6.10 <sup>-5</sup>	1,27.10 <sup>-4</sup>
1,75.10 <sup>-5</sup>	3,87.10 <sup>-6</sup>	713	0,221	0,222	3,54.10 <sup>-4</sup>	1,37.10 <sup>-4</sup>
2,02.10 <sup>-5</sup>	3,83.10 <sup>-6</sup>	1995	0,190	0,222	1,43.10 <sup>-4</sup>	1,43.10 <sup>-4</sup>
2,38.10 <sup>-5</sup>	3,59.10 <sup>-6</sup>	3034	0,151	0,222	9,9.10 <sup>-5</sup>	1,30.10 <sup>-4</sup>

Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kg/s)	m <sub>total</sub> (kg)	m <sub>SI</sub> (kg)	X <sub>0</sub> (kg/kg)	X <sub>p</sub> (kg/kg)	X <sub>k</sub> (kg/kg)
6,3.10 <sup>-6</sup>	6,2.10 <sup>-3</sup>	0,183	3,38.10 <sup>-2</sup>	2,89.10 <sup>-2</sup>	4,84.10 <sup>-3</sup>
1,32.10 <sup>-5</sup>	1,62.10 <sup>-2</sup>	0,172	9,39.10 <sup>-2</sup>	9,11.10 <sup>-2</sup>	2,80.10 <sup>-3</sup>
1,75.10 <sup>-5</sup>	2,27.10 <sup>-2</sup>	0,165	0,137	9,12.10 <sup>-2</sup>	4,61.10 <sup>-2</sup>
2,02.10 <sup>-5</sup>	2,17.10 <sup>-2</sup>	0,167	0,129	0,103	2,61.10 <sup>-2</sup>
2,38.10 <sup>-5</sup>	2,22.10 <sup>-2</sup>	0,167	0,133	0,109	2,43.10 <sup>-2</sup>

## A1.5. Discussão dos resultados das tentativas

### A1.5.1. Primeira tentativa

A análise das curvas de extração obtidas na primeira tentativa de avaliação do modelo de **Sovová (1994)**, comparadas às curvas experimentais, mostram que, nos experimentos realizados, praticamente não se atingiu a terceira etapa do processo de extração, representada no modelo pela equação (2.2.1.37). Este fato foi constatado tanto para os experimentos de extração de oleoresina de gengibre quanto para os de extração de óleo de cravo-da-Índia. A modelagem foi útil, neste caso, para prever o que aconteceria se o experimento fosse prolongado.

Para a primeira etapa do processo, na qual a taxa de extração é constante (período CER), o modelo mostrou-se adequado para os dados de extração de óleo de cravo-da-Índia, que claramente podem ser modelados como uma reta que parte da origem, como a equação (2.2.1.35) define esta etapa. No entanto, para os dados de extração de oleoresina de gengibre o ajuste não foi bom. Há, nos resultados destes experimentos, um pequeno período inicial no qual a taxa de extração aumenta com o tempo, até atingir a taxa máxima, que caracteriza o período CER modelado pela equação (2.2.1.35). Este fenômeno ocorreu nos experimentos realizados por **Monteiro (1999)**, porque nos minutos iniciais do processo o sistema ainda estava sendo pressurizado. Podemos interpretar este período inicial como uma fase “lag”, necessária para se atingir o regime pseudo-estacionário que caracteriza a etapa CER. Os dados experimentais referentes aos primeiros trinta minutos do processo deveriam, portanto, ser desconsiderados, como o foram para a determinação de  $\dot{m}_{\text{CER}}$  pelo



método *Spline* do software *SAS* versão 6.12. Esta falha na aplicação do modelo refletiu-se na segunda etapa da extração, representada pela equação (2.2.1.36), cuja modelagem não reproduziu satisfatoriamente os dados experimentais. Desta forma, o modelo só se ajustou bem ao período difusional, representado pela equação (2.2.1.37).

Outra deficiência nesta tentativa de aplicação do modelo foi notada na inclinação das retas referentes à etapa CER da extração. Teoricamente, a inclinação destas retas deveria ser igual ao valor de  $\dot{m}_{CER}$ , que é a taxa de extração neste período. Porém, a inclinação proporcionada pela aplicação da equação (2.2.1.35) foi, em todos os casos, menor que a taxa de extração no período CER, o que levou a procurar novos procedimentos para a construção das curvas de extração modeladas.

#### A1.5.2. Segunda tentativa

Este procedimento de cálculo dos parâmetros envolvidos no modelo tinha, como objetivo fundamental, fazer com que a inclinação da reta referente à primeira etapa da extração se aproximasse da taxa de extração do período CER ( $\dot{m}_{CER}$ ), e consequentemente aos pontos experimentais. Para atingir este objetivo, foi criado um método iterativo em que os parâmetros presentes na equação (2.2.1.35), que representa a etapa em questão, fossem corrigidos até que se atingisse a inclinação correta.

Nas primeiras iterações observou-se realmente que a modificação nos valores de  $Z$  e  $Y^*$  pelo método iterativo escolhido estava resultando em uma melhora na modelagem da etapa CER, cuja reta se aproximava dos pontos experimentais. Ao final do processo iterativo, a inclinação da reta da equação (2.2.1.35) convergiu para o valor de  $\dot{m}_{CER}$ , como



era desejado. Entretanto, o valor da solubilidade do óleo no  $\text{CO}_2$ ,  $Y^*$ , se igualou ao valor de  $Y_{\text{CER}}$ , enquanto o termo  $(1 - \exp(-Z))$ , também presente na equação (2.2.1.35), se igualou a 1. Estes resultados invalidam o método iterativo proposto, uma vez que a solubilidade  $Y^*$  não pode ter o mesmo valor que  $Y_{\text{CER}}$  para uma vazão qualquer de solvente. Esta igualdade só pode ocorrer quando for usada no experimento a vazão ótima para a medida de solubilidade pelo método usado no LASEFI.

Esta tentativa foi aplicada apenas aos dados de extração de oleoresina de gengibre com  $\text{CO}_2$  supercrítico.

### A1.5.3. Terceira tentativa

Uma boa interpretação e aplicação do modelo de **Sovová (1994)** só foi conseguida com a nova forma de cálculo dos parâmetros envolvidos, proposta nesta tentativa, e sem a modificação do valor original da solubilidade  $Y^*$ , que tinha sido medida experimentalmente para todos os casos. Com este novo método, obteve-se excelentes ajustes do modelo aos dados experimentais nas três etapas do processo, principalmente para a extração de oleoresina de gengibre. Para a extração de óleo de cravo o modelo também apresentou melhores resultados, embora para algumas curvas o ajuste ainda não foi satisfatório.

Foi de fundamental importância para o ajuste do modelo a definição do valor de  $X_0$ , a razão mássica inicial de soluto na matriz sólida. Para tanto, definiu-se, nas duas primeiras tentativas, a massa de óleo existente na amostra como sendo igual à massa total de óleo extraído no experimento. Porém, isto não é necessariamente verdade, pois em muitos

experimentos, principalmente na extração de óleo de cravo, pode-se notar pela observação dos pontos experimentais que certamente poderia ser extraído mais óleo se o processo prosseguisse por mais tempo. Isto significa que, com uma extração exaustiva, a curva de extração deve atingir assintoticamente o valor total da massa de óleo, com o qual se calcula  $X_0$ . Com a adoção de um fator percentual a ser adicionado ao valor de  $X_0$ , esta imperfeição do modelo foi corrigida. Mas o fator percentual deve ser criteriosamente selecionado, a partir da análise dos dados experimentais em cada condição. Este fator foi geralmente de 10% para a extração de óleo de cravo, e menor para os dados de extração de oleoresina de gengibre.

A determinação do valor de  $t_{CER}$  foi fundamental para o ajuste das duas primeiras etapas do processo, representadas pelas equações (2.2.1.35) e (2.2.1.36). O valor obtido para  $t_{CER}$  pela análise dos dados no método *Spline* do software *SAS* versão 6.12, em vez de ser adotado como definitivo, passou a servir como uma estimativa da duração do período CER. E, a partir desse valor, corrigido por um fator  $f < 1$ , obteve-se o novo e definitivo valor de  $t_{CER}$ , que resultou em um melhor ajuste do modelo aos pontos experimentais. Este valor de  $t_{CER}$  representa o instante no qual, na entrada do leito de extração,  $X$  é igual a  $X_k$ , ou seja, o soluto de fácil acesso está esgotado. O fator  $f$  ficou em torno de 0,7 para os dados de extração de oleoresina de gengibre, e por volta de 0,5 para a maioria dos dados de extração de óleo de cravo.

Mesmo não se ajustando com perfeição aos dados experimentais, como foi o caso dos primeiros ajustes, o modelo de **Sovová (1994)** pode ser aplicado ao processo de extração supercrítica de oleoresina de gengibre para fins de projeto, já que, na prática, mais que 90% da oleoresina é extraída antes do tempo previsto pelo modelo. Desta forma, o

tempo de extração projetado estaria acima do experimental, de forma que tem-se uma margem de segurança para o tempo de processo.





# A1.6. Curvas de extração obtidas com aplicação do modelo de Sovová (1994)

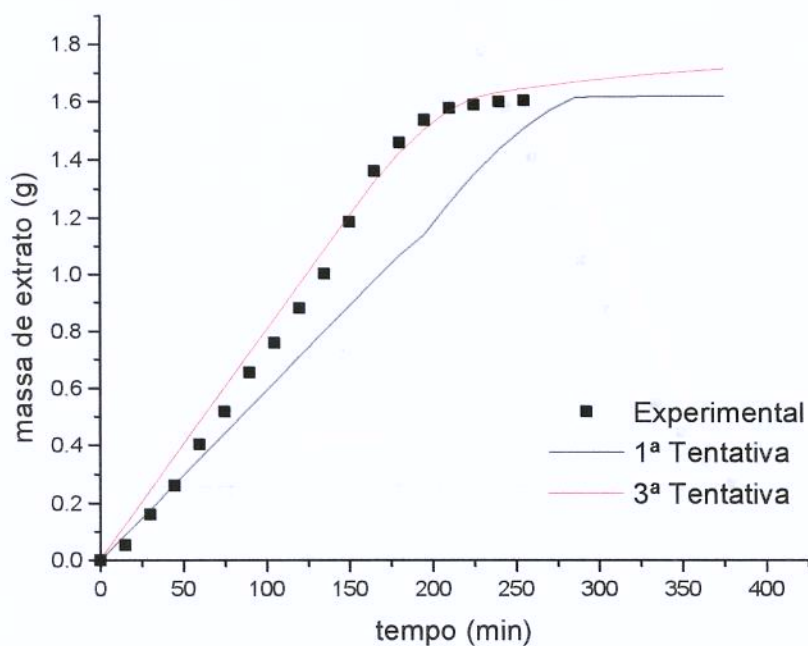


Figura A1.6.1. Curvas de extração de oleoresina de gengibre a 150 bar e 30°C com vazão de 3,4 g/min de CO<sub>2</sub>

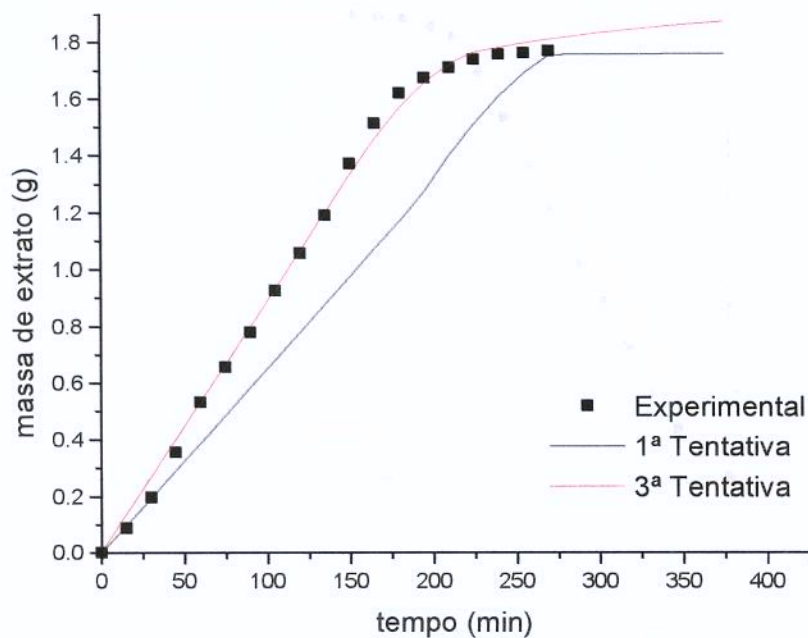


Figura A1.6.2. Curvas de extração de oleoresina de gengibre a 150 bar e 40°C com vazão de 3,5 g/min de CO<sub>2</sub>

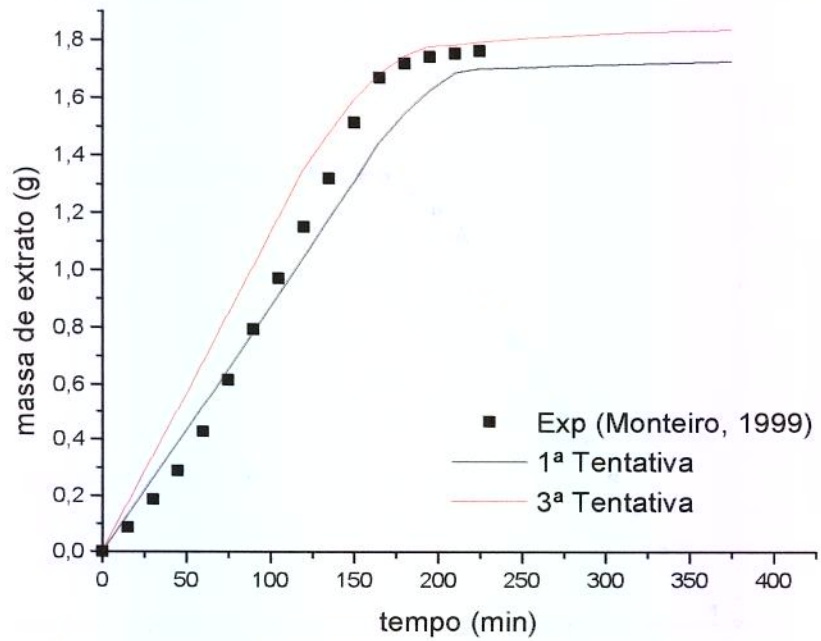


Figura A1.6.3. Curvas de extração de oleoresina de gengibre a 200 bar e 30°C com vazão de 3,6 g/min de CO<sub>2</sub>

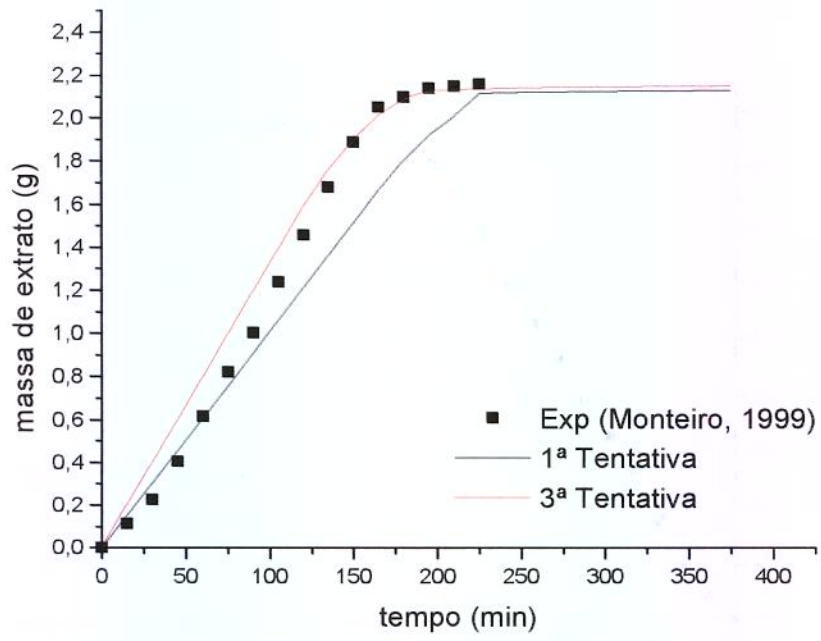
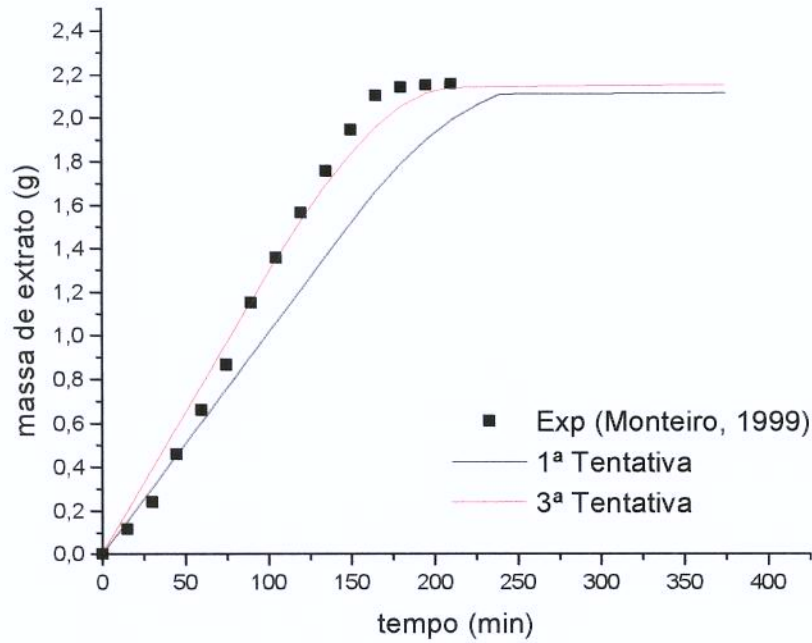
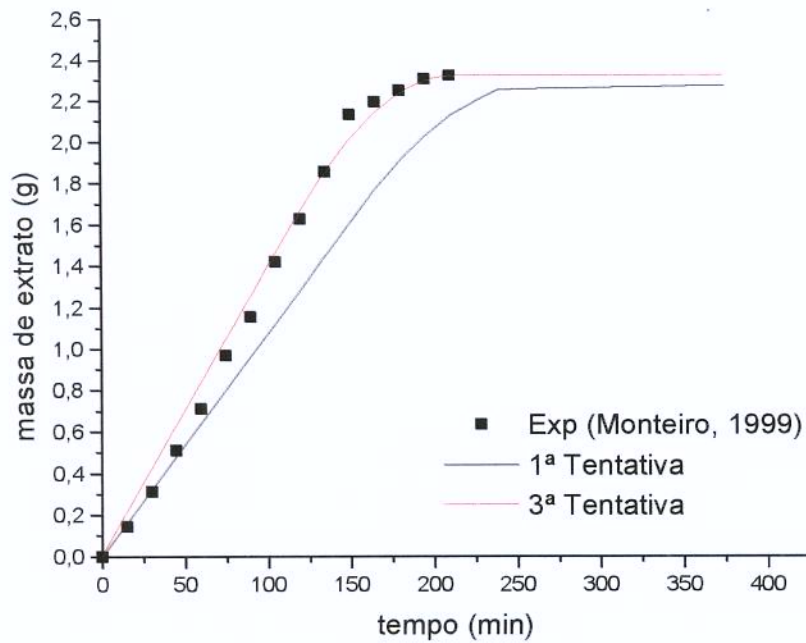


Figura A1.6.4. Curvas de extração de oleoresina de gengibre a 200 bar e 40°C com vazão de 3,5 g/min de CO<sub>2</sub>



**Figura A1.6.5. Curvas de extração de oleoresina de gengibre a 250 bar e 30°C com vazão de 3,2 g/min de CO<sub>2</sub>**



**Figura A1.6.6. Curvas de extração de oleoresina de gengibre a 250 bar e 40°C com vazão de 3,2 g/min de CO<sub>2</sub>**





## ANEXO A2. TABELAS DE PARÂMETROS AJUSTADOS NAS MODELAGENS

**Tabela A2.1. Parâmetro ajustado pelo modelo empírico para os dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimento	k (min)	Experimento	k (min)	Experimento	k (min)	Experimento	k (min)
1	12,80238	9	8,920137	17	80,74657	25	39,21309
2	5,055759	10	6,484048	18	11,63241	26	3,832182
3	21,33775	11	8,566419	19	10,36393	27	7,741191
4	4,916292	12	4,418178	20	4,445442	28	5,435842
5	8,462198	13	11,02726	21	16,48461	29	20,73302
6	7,776505	14	4,660016	22	4,602638	30	24,27777
7	12,74615	15	11,45839	23	17,95974	31	13,37188
8	5,501062	16	6,360014	24	10,01523	32	4,207974

**Tabela A2.2. Parâmetro ajustado pelo modelo de Tan e Liou (1989) para os dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )
1	0,0235	9	0,0287	17	0,0082	25	0,0132
2	0,0393	10	0,0463	18	0,0300	26	0,0428
3	0,0190	11	0,0256	19	0,0267	27	0,0297
4	0,0380	12	0,0422	20	0,0411	28	0,0389
5	0,0237	13	0,0266	21	0,0195	29	0,0209
6	0,0367	14	0,0412	22	0,0352	30	0,0199
7	0,0190	15	0,0226	23	0,0207	31	0,0257
8	0,0382	16	0,0355	24	0,0301	32	0,0369

**Tabela A2.3. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimento	Φ	Experimento	Φ	Experimento	Φ	Experimento	Φ
1	6197,302	9	5735,513	17	4270,011	25	4,069584
2	5908,863	10	5491,711	18	6,107066	26	2812,725
3	4767,754	11	5544,8	19	3782,045	27	6956,717
4	5849,661	12	5756,105	20	6275,794	28	2881,623
5	6078,153	13	5684,956	21	6,896938	29	5814,354
6	5820,843	14	3902,073	22	5714,263	30	1,498176
7	6576,282	15	4868,378	23	3008,764	31	6,647568
8	5971,456	16	6075,09	24	7,548599	32	5215,168

**Tabela A2.4. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimento	k	Experimento	k	Experimento	k	Experimento	k
1	0,409889	9	0,370956	17	1,086577	25	0,631784
2	0,367397	10	0,373051	18	0,4440205	26	0,366297
3	0,516568	11	0,379974	19	0,3615089	27	0,354752
4	0,378648	12	0,368766	20	0,3490798	28	0,388093
5	0,389988	13	0,38588	21	0,420701	29	0,508679
6	0,395583	14	0,36888	22	0,3693542	30	0,535193
7	0,429918	15	0,403009	23	0,4684464	31	0,385378
8	0,36206	16	0,399631	24	0,4045508	32	0,372008

**Tabela A2.5. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )
1	0,0414	9	0,0550	17	0,0080	25	0,0145
2	0,0845	10	0,0895	18	0,0444	26	0,1103
3	0,0269	11	0,0601	19	0,0817	27	0,0608
4	0,0851	12	0,0933	20	0,1411	28	0,0773
5	0,0635	13	0,0478	21	0,0313	29	0,0294
6	0,0689	14	0,0921	22	0,1111	30	0,0223
7	0,0451	15	0,0451	23	0,0312	31	0,0509
8	0,1035	16	0,0863	24	0,0551	32	0,0954

**Tabela A2.6. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)
1	-392,5212	9	-246,4532	17	-1697,612	25	-1289,79
2	-374,7426	10	-252,6922	18	-698,2983	26	-356,175
3	-610,3823	11	-567,5701	19	3,586458	27	-352,331
4	-487,8126	12	-426,9335	20	-306,8098	28	-407,775
5	-491,9761	13	-329,803	21	-918,4515	29	-629,558
6	-385,0298	14	-406,691	22	-462,3081	30	-737,441
7	-401,0544	15	-533,1586	23	-464,7644	31	-17,2906
8	-457,6218	16	-533,6964	24	-550,0779	32	-481,101



**Tabela A2.7. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Experimental	Empírico	Tan-Liou	Goto et al.	M2	Experimental	Empírico	Tan-Liou	Goto et al.	M2
1	$5,68.10^{-2}$	1,751077	0,160125	0,363748	17	1,222439	2,499086	$3,30.10^{-2}$	2,536635
2	1,24191	5,543365	0,365141	0,101196	18	$8,62.10^{-2}$	0,584523	$4,90.10^{-2}$	0,162553
3	0,586948	4,77138	0,512157	2,990088	19	0,66152	0,756961	0,120434	$4,72.10^{-2}$
4	$5,62.10^{-2}$	2,857576	0,374859	0,231249	20	1,133657	10,16366	3,21586	0,223219
5	0,217757	10,2621	3,560347	2,454214	21	0,177122	0,745561	$1,68.10^{-2}$	0,108273
6	0,171343	2,271399	0,168776	0,252687	22	0,209797	7,473959	1,297243	0,245021
7	0,139241	4,403017	0,564027	1,319776	23	0,26496	2,779999	0,26929	1,287306
8	0,98415	9,450346	1,469874	0,109112	24	0,182229	1,274015	$6,17.10^{-2}$	0,125895
9	0,695849	2,044544	0,209603	0,115337	25	$6,04.10^{-2}$	0,711075	$3,97.10^{-2}$	0,625296
10	0,230259	2,355578	0,255461	0,139819	26	0,203029	4,805834	0,716738	0,117705
11	0,102422	2,849085	0,387603	0,214928	27	1,233001	2,258312	0,283515	0,106539
12	0,525484	3,037959	0,15046	$1,31.10^{-2}$	28	0,187286	1,231243	$1,88.10^{-2}$	$4,06.10^{-2}$
13	0,400329	1,253253	$6,72.10^{-2}$	$8,21.10^{-2}$	29	0,143905	2,178652	$2,54.10^{-2}$	1,012538
14	0,625034	3,991303	0,242805	0,025847	30	$3,19.10^{-2}$	0,460496	$4,74.10^{-2}$	0,380407
15	$9,65.10^{-2}$	3,609548	0,208936	0,42652	31	0,460172	0,422865	$4,43.10^{-2}$	$6,62.10^{-2}$
16	$6,65.10^{-3}$	3,890888	0,401632	0,468039	32	0,55407	6,076918	0,347967	$8,79.10^{-2}$

**Tabela A2.8. Parâmetro ajustado pelo modelo empírico para os dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k (min)	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k (min)
100	30	1	637,295	160	30	1	520,2724
100	30	2	374,6959	160	30	2	165,0025
100	30	4	88,34167	160	30	4	80,74798
100	40	1	1301,121	160	40	1	460,9915
100	40	2	267,5211	160	40	2	231,3056
100	40	4	124,9814	160	40	4	77,77439
120	30	1	652,5977	200	30	1	250,756
120	30	2	178,6779	200	30	2	128,5493
120	30	4	95,73227	200	30	4	64,92067
120	40	1	489,8056	200	40	1	361,3574
120	40	2	242,1505	200	40	2	169,6624
120	40	4	86,24586	200	40	4	51,86412

**Tabela A2.9. Parâmetro ajustado pelo modelo de Tan e Liou (1989) para os dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	$k_d \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	$k_d \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$
100	30	1	1,13	160	30	1	1,29
100	30	2	1,71	160	30	2	2,93
100	30	4	5,06	160	30	4	5,23
100	40	1	0,65	160	40	1	1,41
100	40	2	2,30	160	40	2	2,40
100	40	4	4,09	160	40	4	5,32
120	30	1	1,10	200	30	1	2,05
120	30	2	2,88	200	30	2	3,53
120	30	4	4,71	200	30	4	5,81
120	40	1	1,39	200	40	1	1,66
120	40	2	2,40	200	40	2	2,93
120	40	4	5,25	200	40	4	6,79



**Tabela A2.10. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	$\Phi$	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	$\Phi$
100	30	1	0,680074	160	30	1	1,250107
100	30	2	0,591993	160	30	2	0,727461
100	30	4	0,18778	160	30	4	0,263387
100	40	1	0,112751	160	40	1	1,304198
100	40	2	0,13647	160	40	2	0,460543
100	40	4	0,126797	160	40	4	0,259453
120	30	1	1,480667	200	30	1	1,946895
120	30	2	0,382331	200	30	2	0,609018
120	30	4	0,200421	200	30	4	0,382153
120	40	1	0,52189	200	40	1	1,057599
120	40	2	0,258214	200	40	2	0,537968
120	40	4	0,178982	200	40	4	0,406809

**Tabela A2.11. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k
100	30	1	1,703536	160	30	1	1,668854
100	30	2	1,705554	160	30	2	0,916839
100	30	4	0,639175	160	30	4	0,648043
100	40	1	1,099566	160	40	1	1,644418
100	40	2	0,728358	160	40	2	1,020252
100	40	4	0,718126	160	40	4	0,672099
120	30	1	2,466123	200	30	1	0,998958
120	30	2	0,799884	200	30	2	0,727514
120	30	4	0,660913	200	30	4	0,657727
120	40	1	1,252814	200	40	1	1,146286
120	40	2	0,876367	200	40	2	0,850389
120	40	4	0,64399	200	40	4	0,630743

**Tabela A2.12. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	b (min <sup>-1</sup> )	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	b (min <sup>-1</sup> )
100	30	1	0,00123	160	30	1	0,00144
100	30	2	0,00184	160	30	2	0,00359
100	30	4	0,00602	160	30	4	0,00653
100	40	1	0,00161	160	40	1	0,00159
100	40	2	0,00272	160	40	2	0,00273
100	40	4	0,00453	160	40	4	0,00661
120	30	1	0,00119	200	30	1	0,00258
120	30	2	0,00339	200	30	2	0,00452
120	30	4	0,00559	200	30	4	0,00780
120	40	1	0,00153	200	40	1	0,00195
120	40	2	0,00267	200	40	2	0,00353
120	40	4	0,00621	200	40	4	0,00950

**Tabela A2.13. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	t <sub>m</sub> (min)	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	t <sub>m</sub> (min)
100	30	1	-9287,39	160	30	1	-9174,02
100	30	2	-9047,76	160	30	2	-4260,94
100	30	4	-2390,23	160	30	4	-2251,59
100	40	1	431,1769	160	40	1	-9646,13
100	40	2	-729,397	160	40	2	-6141,55
100	40	4	-3332,27	160	40	4	-2195,6
120	30	1	-9732,28	200	30	1	-8690,31
120	30	2	-3667,62	200	30	2	-3844,11
120	30	4	-2177,34	200	30	4	-2273,27
120	40	1	-8989,26	200	40	1	-7918,32
120	40	2	-7456,95	200	40	2	-3193,53
120	40	4	-2675,97	200	40	4	-2164,64

**Tabela A2.14. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de óleo de camomila com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	Empírico	Tan-Liou	Goto et al.	M2
100	30	1	0,0353	0,0189	0,0028	0,0177
100	30	2	0,0223	0,1838	0,0610	0,1667
100	30	4	0,3009	0,0873	0,1032	0,0278
100	40	1	0,0172	0,0097	0,0016	0,0058
100	40	2	0,0963	0,0057	0,0034	0,0051
100	40	4	0,0710	0,0577	0,0172	0,0319
120	30	1	0,0090	0,0285	0,0120	0,0250
120	30	2	0,1130	0,0631	0,0882	0,0264
120	30	4	0,2108	0,1139	0,1450	0,0483
120	40	1	0,0607	0,0177	0,0064	0,0163
120	40	2	0,0855	0,0428	0,0234	0,0250
120	40	4	0,3004	0,0883	0,0398	0,0106
160	30	1	0,0202	0,0286	0,0193	0,0208
160	30	2	0,0676	0,4185	0,0353	0,2456
160	30	4	0,3776	0,1795	0,1158	0,0234
160	40	1	0,0111	0,0550	0,0194	0,0419
160	40	2	0,0203	0,1667	0,0684	0,1160
160	40	4	0,2101	0,3058	0,2693	0,1351
200	30	1	0,0822	0,1148	0,0777	0,0478
200	30	2	0,3020	0,1384	0,2464	0,0532
200	30	4	0,2785	0,4205	0,2143	0,0765
200	40	1	0,1114	0,0541	0,0270	0,0342
200	40	2	0,1452	0,2529	0,0946	0,1207
200	40	4	0,4860	0,5344	0,1641	0,0414



**Tabela A2.15. Parâmetro ajustado pelo modelo empírico para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k (min)	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k (min)
70	16	3,453	110,2252	200	40	3,522	66,25945
150	16	3,211	93,80186	200	40	3,634	65,62447
150	16	3,635	87,941	250	16	3,519	120,8446
150	20	3,111	85,94623	250	16	3,463	87,4537
150	20	3,491	105,7198	250	16	3,6625	89,14363
150	30	3,372	95,58201	250	20	3,381	135,8699
150	30	3,37	114,2123	250	20	3,377	77,6405
150	40	3,486	84,64552	250	20	3,341	83,57296
150	40	3,607	100,9455	250	30	3,228	62,59873
200	16	3,641	97,82991	250	30	3,181	152,9521
200	16	3,601	96,94069	250	30	3,392	75,9568
200	20	3,48	79,43882	250	40	3,222	63,85355
200	20	3,517	84,12003	250	40	3,157	109,7055
200	30	3,564	77,13567	250	40	3,208	67,86886
200	30	3,4125	72,22515				

**Tabela A2.16. Parâmetro ajustado pelo modelo de Tan e Liou (1989) para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )
70	16	3,453	0,00327	200	40	3,522	0,00459
150	16	3,211	0,00352	200	40	3,634	0,00449
150	16	3,635	0,00361	250	16	3,519	0,00309
150	20	3,111	0,00379	250	16	3,463	0,00376
150	20	3,491	0,00339	250	16	3,6625	0,00375
150	30	3,372	0,00355	250	20	3,381	0,00286
150	30	3,37	0,00315	250	20	3,377	0,00402
150	40	3,486	0,00370	250	20	3,341	0,00385
150	40	3,607	0,00337	250	30	3,228	0,00473
200	16	3,641	0,00349	250	30	3,181	0,00263
200	16	3,601	0,00351	250	30	3,392	0,00409
200	20	3,48	0,00420	250	40	3,222	0,00469
200	20	3,517	0,00384	250	40	3,157	0,00326
200	30	3,564	0,00422	250	40	3,208	0,00427
200	30	3,4125	0,00422				



**Tabela A2.17. Parâmetro ajustado pelo modelo de Crank (1975) para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	D (cm <sup>2</sup> /min)	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	D (cm <sup>2</sup> /min)
70	16	3,453	$7,84 \cdot 10^{-7}$	200	40	3,522	$1,29 \cdot 10^{-7}$
150	16	3,211	$9,46 \cdot 10^{-7}$	200	40	3,634	$1,30 \cdot 10^{-7}$
150	16	3,635	$9,93 \cdot 10^{-7}$	250	16	3,519	$6,28 \cdot 10^{-7}$
150	20	3,111	$1,04 \cdot 10^{-6}$	250	16	3,463	$9,98 \cdot 10^{-7}$
150	20	3,491	$7,80 \cdot 10^{-8}$	250	16	3,6625	$9,77 \cdot 10^{-7}$
150	30	3,372	$8,63 \cdot 10^{-8}$	250	20	3,381	$5,42 \cdot 10^{-7}$
150	30	3,37	$7,10 \cdot 10^{-8}$	250	20	3,377	$1,14 \cdot 10^{-6}$
150	40	3,486	$9,77 \cdot 10^{-8}$	250	20	3,341	$1,05 \cdot 10^{-6}$
150	40	3,607	$8,07 \cdot 10^{-8}$	250	30	3,228	$1,37 \cdot 10^{-7}$
200	16	3,641	$9,09 \cdot 10^{-7}$	250	30	3,181	$4,43 \cdot 10^{-8}$
200	16	3,601	$9,18 \cdot 10^{-7}$	250	30	3,392	$1,12 \cdot 10^{-7}$
200	20	3,48	$1,14 \cdot 10^{-6}$	250	40	3,222	$1,33 \cdot 10^{-7}$
200	20	3,517	$1,06 \cdot 10^{-6}$	250	40	3,157	$6,70 \cdot 10^{-8}$
200	30	3,564	$1,10 \cdot 10^{-7}$	250	40	3,208	$1,24 \cdot 10^{-7}$
200	30	3,4125	$1,18 \cdot 10^{-7}$				

**Tabela A2.18. Parâmetro ajustado pelo modelo de Sovová (1994) para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	t <sub>CER</sub> (min)	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	t <sub>CER</sub> (min)
150	30	3,372	150,9517	200	40	3,634	99,83115
150	30	3,37	140,5912	250	30	3,228	108,418
150	40	3,486	150,7619	250	30	3,181	15,61963
150	40	3,607	132,5165	250	30	3,392	154,8746
200	30	3,564	94,40961	250	40	3,222	111,6532
200	30	3,4125	55,17985	250	40	3,157	53,87183
200	40	3,522	109,4381	250	40	3,208	131,4837

**Tabela A2.19. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	$\Phi$	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	$\Phi$
70	16	3,453	0,0617577	200	40	3,522	0,1570753
150	16	3,211	0,1101321	200	40	3,634	0,1748991
150	16	3,635	0,1683529	250	16	3,519	1,239979
150	20	3,111	0,1158745	250	16	3,463	0,1550544
150	20	3,491	$6,55 \cdot 10^{-2}$	250	16	3,6625	0,1414598
150	30	3,372	0,1263319	250	20	3,381	1,616579
150	30	3,37	$7,98 \cdot 10^{-2}$	250	20	3,377	0,1648207
150	40	3,486	0,1769812	250	20	3,341	0,1749993
150	40	3,607	0,1143894	250	30	3,228	0,2655658
200	16	3,641	$5,80 \cdot 10^{-2}$	250	30	3,181	2,649517
200	16	3,601	$7,56 \cdot 10^{-2}$	250	30	3,392	0,1825356
200	20	3,48	$6,55 \cdot 10^{-2}$	250	40	3,222	0,2355366
200	20	3,517	$9,89 \cdot 10^{-2}$	250	40	3,157	1,305404
200	30	3,564	0,1399268	250	40	3,208	0,2656174
200	30	3,4125	0,2279641				

**Tabela A2.20. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	k
70	16	3,453	0,297	200	40	3,522	0,4376035
150	16	3,211	0,3552057	200	40	3,634	0,4951348
150	16	3,635	0,5295397	250	16	3,519	1,674317
150	20	3,111	0,3426819	250	16	3,463	0,4217701
150	20	3,491	0,2714575	250	16	3,6625	0,4195301
150	30	3,372	0,4553258	250	20	3,381	2,022318
150	30	3,37	0,3595699	250	20	3,377	0,4130762
150	40	3,486	0,6244084	250	20	3,341	0,4435024
150	40	3,607	0,5228657	250	30	3,228	0,4864604
200	16	3,641	0,2341451	250	30	3,181	2,655654
200	16	3,601	0,2855664	250	30	3,392	0,4615478
200	20	3,48	0,2071047	250	40	3,222	0,4810323
200	20	3,517	0,3239149	250	40	3,157	1,608735
200	30	3,564	0,4090047	250	40	3,208	0,5647928
200	30	3,4125	0,5443465				



**Tabela A2.21. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	b (min <sup>-1</sup> )	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	b (min <sup>-1</sup> )
70	16	3,453	0,0192	200	40	3,522	0,0279
150	16	3,211	0,0213	200	40	3,634	0,0259
150	16	3,635	0,0168	250	16	3,519	0,0057
150	20	3,111	0,0251	250	16	3,463	0,0203
150	20	3,491	0,0203	250	16	3,6625	0,0203
150	30	3,372	0,0180	250	20	3,381	0,0051
150	30	3,37	0,0158	250	20	3,377	0,0226
150	40	3,486	0,0159	250	20	3,341	0,0204
150	40	3,607	0,0143	250	30	3,228	0,0288
200	16	3,641	0,0223	250	30	3,181	0,0047
200	16	3,601	0,0232	250	30	3,392	0,0237
200	20	3,48	0,0307	250	40	3,222	0,0269
200	20	3,517	0,0229	250	40	3,157	0,0061
200	30	3,564	0,0255	250	40	3,208	0,0213
200	30	3,4125	0,0264				

**Tabela A2.22. Parâmetro ajustado pelo modelo de M2 para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	t <sub>m</sub> (min)	p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	t <sub>m</sub> (min)
70	16	3,453	124,0707	200	40	3,522	88,37814
150	16	3,211	115,2599	200	40	3,634	87,55917
150	16	3,635	94,25407	250	16	3,519	-1837,387
150	20	3,111	110,8164	250	16	3,463	99,97396
150	20	3,491	119,3088	250	16	3,6625	101,3541
150	30	3,372	103,8276	250	20	3,381	-4098,038
150	30	3,37	117,7958	250	20	3,377	96,10085
150	40	3,486	83,17149	250	20	3,341	96,42134
150	40	3,607	94,19936	250	30	3,228	82,12316
200	16	3,641	121,6159	250	30	3,181	-3169,414
200	16	3,601	120,7057	250	30	3,392	95,75132
200	20	3,48	104,3514	250	40	3,222	81,45193
200	20	3,517	107,2774	250	40	3,157	-2515,208
200	30	3,564	95,38544	250	40	3,208	80,62543
200	30	3,4125	93,22194				

**Tabela A2.23. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

p (bar)	T (°C)	Q (g/min)	Empírico	Tan e Liou	Sovová	Crank	Goto et al.	M2	M3
70	16	3,453	0,43031	0,11129		0,55790	0,03980	0,00904	0,00178
150	16	3,211	0,77465	0,14854		0,93282	0,02880	0,00131	0,00130
150	16	3,635	0,51906	0,05290		0,64392	0,01090	0,00693	0,00693
150	20	3,111	1,39888	0,31200		1,62918	0,08920	0,01300	0,01240
150	20	3,491	1,04742	0,25778		1,35124	0,06680	0,01170	0,13040
150	30	3,372	1,08410	0,19369	0,06890	1,40414	0,07380	0,03080	0,12158
150	30	3,37	1,04168	0,19232	0,22452	1,42378	0,04880	0,01390	
150	40	3,486	1,11978	0,14819	0,02030	1,40535	0,06929	0,03570	0,02110
150	40	3,607	0,99971	0,12915	0,14867	1,34622	0,07020	0,03470	0,02890
200	16	3,641	1,40709	0,31534		1,68482	0,05500	0,00306	0,00048
200	16	3,601	1,44722	0,35278		1,73895	0,09720	0,00656	0,00570
200	20	3,48	1,66769	0,43964		1,91411	0,09500	0,02470	0,01140
200	20	3,517	1,44953	0,26424		1,67471	0,05780	0,03952	0,02370
200	30	3,564	1,44768	0,28910	0,34049	1,72158	0,09450	0,01530	0,01444
200	30	3,4125	1,58270	0,34856	0,67682	1,82136	0,16620	0,03730	0,01580
200	40	3,522	2,21536	0,35927	0,23072	2,46010	0,11810	0,02710	0,02100
200	40	3,634	2,19572	0,29404	0,36682	2,39609	0,10166	0,01350	0,01040
250	16	3,519	0,10097	0,15486		0,28583	0,01920	0,08670	0,00340
250	16	3,463	1,10956	0,16485		1,37807	0,03090	0,00758	0,00703
250	16	3,6625	1,10068	0,18586		1,38061	0,05040	0,01310	0,01300
250	20	3,381	0,06909	0,17312		0,24513	0,01450	0,09300	0,00208
250	20	3,377	1,64232	0,21463		1,90689	0,02590	0,02120	0,00445
250	20	3,341	1,38287	0,17508		1,68836	0,02500	0,01020	0,00553
250	30	3,228	1,99824	0,29005	0,09353	2,23318	0,06805	0,01930	0,01300
250	30	3,181	0,07940	0,26884	0,20783	0,23161	0,02250	0,16543	0,00647
250	30	3,392	2,04835	0,33498	0,15290	2,36300	0,12017	0,03340	0,03280
250	40	3,222	2,11226	0,27943	0,07890	2,37884	0,07560	0,03440	0,02390
250	40	3,157	0,25265	0,40668	0,18843	0,58623	0,07620	0,23888	0,00774
250	40	3,208	1,93781	0,14746	0,00917	2,16940	0,04540	0,01940	0,01080



**Tabela A2.24. Parâmetro ajustado pelo modelo empírico para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k (min)	Experimento	k (min)	Experimento	k (min)
28	26,84568	49	65,70501	78	21,38942
29	32,38144	50	60,67315	79	88,64855
30	35,9884	51	11,57528	80	12,03138
31	54,0363	52	11,70239	82	23,53094
32	45,94802	53	87,58824	85	141,5362
33	46,96393	54	8,48776	86	80,15946
34	102,8438	55	51,88525	87	75,14645
35	75,89034	58	123,2266	92	173,3024
37	65,25182	59	12,77587	93	27,57671
39	74,58958	68	18,14954	94	60,5032
40	55,0018	72	91,19118	96	29,67829
41	72,47234	73	48,72805	99	114,924
44	60,56562	74	21,33951	104	14,53389
45	118,841	75	129,2644	110	108,2156
47	70,34015	76	91,41906	111	163,4047
48	61,70132	77	12,9137		

**Tabela A2.25. Parâmetro ajustado pelo modelo de Tan e Liou (1989) para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )
28	1,77.10 <sup>-2</sup>	49	6,81.10 <sup>-3</sup>	78	2,75.10 <sup>-2</sup>
29	1,54.10 <sup>-2</sup>	50	6,18.10 <sup>-3</sup>	79	6,16.10 <sup>-3</sup>
30	1,44.10 <sup>-2</sup>	51	3,26.10 <sup>-2</sup>	80	3,32.10 <sup>-2</sup>
31	1,07.10 <sup>-2</sup>	52	3,30.10 <sup>-2</sup>	82	0,021473
32	1,20.10 <sup>-2</sup>	53	5,63.10 <sup>-3</sup>	85	3,82.10 <sup>-3</sup>
33	1,11.10 <sup>-2</sup>	54	3,70.10 <sup>-2</sup>	86	0,00538
34	5,53.10 <sup>-3</sup>	55	7,39.10 <sup>-3</sup>	87	5,74.10 <sup>-3</sup>
35	6,95.10 <sup>-3</sup>	58	5,76.10 <sup>-3</sup>	92	3,24.10 <sup>-3</sup>
37	7,27.10 <sup>-3</sup>	59	3,41.10 <sup>-2</sup>	93	1,89.10 <sup>-2</sup>
39	6,16.10 <sup>-3</sup>	68	2,45.10 <sup>-2</sup>	94	5,94.10 <sup>-3</sup>
40	7,26.10 <sup>-3</sup>	72	5,71.10 <sup>-3</sup>	96	1,84.10 <sup>-2</sup>
41	5,85.10 <sup>-3</sup>	73	8,60.10 <sup>-3</sup>	99	4,75.10 <sup>-3</sup>
44	5,97.10 <sup>-3</sup>	74	2,51.10 <sup>-2</sup>	104	0,032631
45	4,58.10 <sup>-3</sup>	75	4,33.10 <sup>-3</sup>	110	4,17.10 <sup>-3</sup>
47	5,92.10 <sup>-3</sup>	76	5,32.10 <sup>-3</sup>	111	3,26.10 <sup>-3</sup>
48	6,59.10 <sup>-3</sup>	77	3,63.10 <sup>-2</sup>		

**Tabela A2.26. Parâmetro ajustado pelo modelo de Crank (1975) para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)	Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)	Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)
28	2,96.10 <sup>-7</sup>	49	1,16.10 <sup>-7</sup>	78	3,27.10 <sup>-7</sup>
29	2,38.10 <sup>-7</sup>	50	1,28.10 <sup>-7</sup>	79	7,91.10 <sup>-8</sup>
30	2,09.10 <sup>-7</sup>	51	6,46.10 <sup>-7</sup>	80	6,29.10 <sup>-7</sup>
31	1,26.10 <sup>-7</sup>	52	6,52.10 <sup>-7</sup>	82	3,12.10 <sup>-7</sup>
32	1,55.10 <sup>-7</sup>	53	8,12.10 <sup>-8</sup>	85	4,75.10 <sup>-8</sup>
33	1,53.10 <sup>-7</sup>	54	8,57.10 <sup>-7</sup>	86	9,12.10 <sup>-8</sup>
34	5,75.10 <sup>-8</sup>	55	1,50.10 <sup>-7</sup>	87	9,70.10 <sup>-8</sup>
35	9,39.10 <sup>-8</sup>	58	3,90.10 <sup>-8</sup>	92	3,65.10 <sup>-8</sup>
37		59	6,20.10 <sup>-7</sup>	93	2,57.10 <sup>-7</sup>
39	1,04.10 <sup>-7</sup>	68	4,13.10 <sup>-7</sup>	94	1,19.10 <sup>-7</sup>
40	1,42.10 <sup>-7</sup>	72	7,70.10 <sup>-8</sup>	96	2,43.10 <sup>-7</sup>
41	1,05.10 <sup>-7</sup>	73	1,60.10 <sup>-7</sup>	99	5,61.10 <sup>-8</sup>
44	1,30.10 <sup>-7</sup>	74	3,48.10 <sup>-7</sup>	104	5,31.10 <sup>-7</sup>
45	5,23.10 <sup>-8</sup>	75	5,02.10 <sup>-8</sup>	110	7,11.10 <sup>-8</sup>
47	1,09.10 <sup>-7</sup>	76	7,46.10 <sup>-8</sup>	111	4,02.10 <sup>-8</sup>
48	1,30.10 <sup>-7</sup>	77	5,71.10 <sup>-7</sup>		

**Tabela A2.27. Parâmetro ajustado pelo modelo de Sovová (1994) para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	t <sub>CER</sub> (min)	Experimento	t <sub>CER</sub> (min)
28	27,08916	34	51,05708
29	29,7745	49	45,5083
30	35,4582	52	10,29866
31	31,51468	58	132,0709
32	37,79416	104	10,82419



**Tabela A2.28. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	$\Phi$	Experimento	$\Phi$	Experimento	$\Phi$
28	0,463777	49	0,809508	78	0,42662
29	0,444632	50	1,950704	79	0,507864
30	0,412412	51	0,83353	80	0,615652
31	0,335318	52	0,488923	82	0,310388
32	0,386173	53	1,167991	85	0,87479
33	0,574639	54	0,774447	86	0,880629
34	0,674355	55	1,172477	87	0,895269
35	0,485746	58	0,285415	92	1,409422
37	0,490514	59	0,565159	93	0,30106
39	15924,19	68	0,618141	94	2,578497
40	1,175441	72	0,762274	96	0,179095
41	1,103851	73	0,736651	99	1,098433
44	1,844902	74	0,437428	104	0,257587
45	0,981293	75	2,101387	110	0,394884
47	1,417265	76	1,705633	111	1,346976
48	0,67267	77	0,840973		

**Tabela A2.29. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k	Experimento	k	Experimento	k
28	0,133773	49	0,144191	78	0,195291
29	0,135421	50	0,151095	79	0,174421
30	0,131734	51	0,181765	80	0,16961
31	0,153709	52	0,168484	82	0,176631
32	0,130257	53	0,195309	85	0,229822
33	0,14471	54	0,163755	86	0,16791
34	0,169179	55	0,148899	87	0,171584
35	0,124526	58	0,139504	92	0,268567
37	0,113486	59	0,156162	93	0,184946
39	0,724185	68	0,180658	94	0,17395
40	0,139266	72	0,183094	96	0,166785
41	0,138779	73	0,147707	99	0,201362
44	0,134988	74	0,186972	104	0,160157
45	0,13436	75	0,282448	110	0,143971
47	0,146105	76	0,228618	111	0,224733
48	0,123319	77	0,204709		

**Tabela A2.30. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )
28	6,10.10 <sup>-2</sup>	49	0,016258	78	3,29.10 <sup>-2</sup>
29	4,47.10 <sup>-2</sup>	50	1,31.10 <sup>-2</sup>	79	8,11.10 <sup>-3</sup>
30	4,29.10 <sup>-2</sup>	51	4,66.10 <sup>-2</sup>	80	4,71.10 <sup>-2</sup>
31	1,99.10 <sup>-2</sup>	52	4,60.10 <sup>-2</sup>	82	2,64.10 <sup>-2</sup>
32	3,29.10 <sup>-2</sup>	53	7,61.10 <sup>-3</sup>	85	4,72.10 <sup>-3</sup>
33	2,60.10 <sup>-2</sup>	54	5,94.10 <sup>-2</sup>	86	7,78.10 <sup>-3</sup>
34	9,49.10 <sup>-3</sup>	55	1,73.10 <sup>-2</sup>	87	8,31.10 <sup>-3</sup>
35	2,09.10 <sup>-2</sup>	58	1,81.10 <sup>-2</sup>	92	3,92.10 <sup>-3</sup>
37	2,54.10 <sup>-2</sup>	59	5,25.10 <sup>-2</sup>	93	2,28.10 <sup>-2</sup>
39	1,92.10 <sup>-2</sup>	68	3,31.10 <sup>-2</sup>	94	9,90.10 <sup>-3</sup>
40	2,07.10 <sup>-2</sup>	72	7,53.10 <sup>-3</sup>	96	2,14.10 <sup>-2</sup>
41	1,63.10 <sup>-2</sup>	73	1,78.10 <sup>-2</sup>	99	6,21.10 <sup>-3</sup>
44	1,85.10 <sup>-2</sup>	74	3,09.10 <sup>-2</sup>	104	4,13.10 <sup>-2</sup>
45	1,43.10 <sup>-2</sup>	75	5,28.10 <sup>-3</sup>	110	7,75.10 <sup>-3</sup>
47	1,46.10 <sup>-2</sup>	76	7,03.10 <sup>-3</sup>	111	4,21.10 <sup>-3</sup>
48	2,04.10 <sup>-2</sup>	77	4,69.10 <sup>-2</sup>		

**Tabela A2.31. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)
28	22,22843	49	12,46059	78	-444,047
29	20,36966	50	-55,785	79	-354,517
30	23,06814	51	-333,159	80	-518,744
31	-11,9622	52	-340,916	82	-611,908
32	24,35529	53	-1223,15	85	-2291,59
33	8,617352	54	-263,366	86	-1610,67
34	-81,542	55	-9,04597	87	-1718,79
35	45,97075	58	56,85131	92	-5025,18
37	53,78046	59	-31,585	93	-761,036
39	54,19674	68	-444,141	94	-2201,98
40	25,539	72	-1306,4	96	-1154,52
41	31,52831	73	-18,8377	99	-1726,52
44	30,20405	74	-491,744	104	-301,811
45	57,01413	75	-2500,46	110	-61,4267
47	4,727704	76	-1694,15	111	-2693,34
48	47,52439	77	-399,402		



**Tabela A2.32. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de óleo de pimenta-do-reino (tipo 1) com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	Empírico	Tan-Liou	Sovová	Crank	Goto et al.	M2	M3
28	0,229174	$4,94 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,32665	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$7,96 \cdot 10^{-3}$	
29	0,176713	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	0,274033	$9,54 \cdot 10^{-3}$	$5,23 \cdot 10^{-3}$	
30	0,173616	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	0,28189	$6,72 \cdot 10^{-3}$	$9,09 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$
31	$9,46 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^{-3}$	0,228963	$6,10 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$
32	0,137675	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,259858	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$
33	0,139872	$1,91 \cdot 10^{-2}$		0,26741	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$
34	$5,35 \cdot 10^{-2}$	$9,95 \cdot 10^{-3}$		0,198589	$6,43 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
35	0,148993	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$	0,279602	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$
37	0,224082	0,030423			$4,78 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$
39	0,213857	$2,51 \cdot 10^{-2}$		0,344398	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$9,96 \cdot 10^{-4}$
40	0,192577	$2,77 \cdot 10^{-2}$		0,312213	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-3}$	$5,37 \cdot 10^{-4}$
41	0,174642	$2,16 \cdot 10^{-2}$		0,319769	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$6,16 \cdot 10^{-3}$	
44	0,194716	$2,59 \cdot 10^{-2}$		0,300655	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	
45	0,106642	$2,56 \cdot 10^{-2}$		0,282056	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$8,65 \cdot 10^{-3}$	
47	0,237215	$5,55 \cdot 10^{-2}$		0,439606	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$	
48	0,300765	$1,99 \cdot 10^{-2}$		0,430125	$9,88 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	
49	0,169652	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	0,314939	$5,20 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{-4}$
50	0,153753	$5,44 \cdot 10^{-2}$		0,268067	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	
51	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,119954		$4,71 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$5,31 \cdot 10^{-2}$	
52	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$7,86 \cdot 10^{-2}$	0,029997	0,067089	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$	
53	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$		0,109195	$9,64 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$	
54	$6,77 \cdot 10^{-2}$	0,226208		$8,98 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$5,01 \cdot 10^{-2}$	
55	0,161735	$5,29 \cdot 10^{-2}$		0,257326	0,007138	$1,27 \cdot 10^{-2}$	
58	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$5,27 \cdot 10^{-3}$	$9,13 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-2}$	$7,84 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-5}$	$6,49 \cdot 10^{-5}$

**Tabela A2.33. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de óleo de pimenta-do-reino (tipo 2) com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	Empírico	Tan-Liou	Crank	Goto et al.	M2
59	$1,23.10^{-2}$	$2,33.10^{-3}$	$1,96.10^{-2}$	$2,96.10^{-4}$	$7,96.10^{-4}$
68	$2,90.10^{-3}$	$1,17.10^{-2}$	$8,72.10^{-3}$	$2,47.10^{-4}$	$4,45.10^{-3}$
72	$7,83.10^{-3}$	$6,83.10^{-3}$	$2,68.10^{-2}$	$1,08.10^{-3}$	$3,15.10^{-3}$
73	$3,10.10^{-2}$	$5,95.10^{-3}$	$4,80.10^{-2}$	$2,98.10^{-4}$	$8,51.10^{-4}$
74	$3,26.10^{-3}$	$3,46.10^{-3}$	$1,16.10^{-2}$	$2,49.10^{-4}$	$1,68.10^{-3}$
75	$6,46.10^{-3}$	$4,13.10^{-2}$	$1,08.10^{-2}$	$2,71.10^{-3}$	$3,31.10^{-2}$
76	$3,88.10^{-3}$	$5,94.10^{-2}$	$2,04.10^{-2}$	$2,38.10^{-3}$	$3,81.10^{-2}$
77	$8,90.10^{-4}$	$1,17.10^{-2}$	$6,35.10^{-3}$	$4,27.10^{-4}$	$6,71.10^{-3}$
78	$4,91.10^{-3}$	$3,12.10^{-3}$	0,016965	$7,94.10^{-4}$	$2,53.10^{-3}$
79	$9,02.10^{-3}$	$2,51.10^{-3}$	$3,09.10^{-2}$	$9,54.10^{-4}$	$1,46.10^{-3}$
80	$7,62.10^{-3}$	$2,78.10^{-2}$	$1,39.10^{-2}$	$2,54.10^{-3}$	$7,18.10^{-3}$
82	$1,39.10^{-2}$	$4,32.10^{-2}$	$3,26.10^{-2}$	$2,39.10^{-2}$	$2,35.10^{-2}$
85	$6,66.10^{-4}$	0,03503	$3,70.10^{-2}$	$7,56.10^{-3}$	$2,29.10^{-2}$
86	$1,57.10^{-2}$	$1,49.10^{-2}$	$3,83.10^{-2}$	$6,24.10^{-3}$	$3,74.10^{-3}$
87	$1,14.10^{-2}$	$1,83.10^{-2}$	$2,87.10^{-2}$	$3,96.10^{-3}$	$5,05.10^{-3}$
92	$6,34.10^{-3}$	$6,00.10^{-2}$	0,033777	$1,35.10^{-2}$	$4,71.10^{-2}$
93	$1,09.10^{-2}$	$3,72.10^{-2}$	$2,20.10^{-2}$	$2,48.10^{-2}$	$2,61.10^{-2}$
94	$1,11.10^{-2}$	$4,64.10^{-2}$	$2,88.10^{-2}$	$6,64.10^{-3}$	$1,38.10^{-2}$
96	$3,43.10^{-2}$	0,045405	$5,69.10^{-2}$	$4,66.10^{-2}$	$3,52.10^{-2}$
99	$3,78.10^{-3}$	$2,64.10^{-3}$	$2,36.10^{-2}$	$1,55.10^{-3}$	$8,90.10^{-4}$
104	$7,68.10^{-3}$	$8,49.10^{-3}$	$1,18.10^{-2}$	$9,36.10^{-4}$	$2,71.10^{-3}$
110	$2,04.10^{-2}$	$2,56.10^{-3}$	$2,81.10^{-2}$	$2,52.10^{-3}$	$8,48.10^{-4}$
111	$1,31.10^{-3}$	$9,47.10^{-3}$	$1,41.10^{-2}$	$1,42.10^{-3}$	$5,57.10^{-3}$



**Tabela A2.34. Parâmetro ajustado pelo modelo empírico para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k (min)	Experimento	k (min)	Experimento	k (min)
7	61,99081	26	362,4944	36	151,4366
10	38,13044	27	169,7051	37	42,84137
13	77,18588	28	99,17165	38	95,99203
16	109,8379	29	48,8195	39A	47,17762
17	67,58649	30	211,6819	39B	50,25194
19	46,64585	31	54,73376	40	383,9767
20	41,42701	32	388,2157	42B	38,57255
21	360,0229	33A	151,297	44	30,49821
24	84,96596	33B	66,68661	48	70,11884
25	21,36434	35	34,34209	54	37,31384

**Tabela A2.35. Parâmetro ajustado pelo modelo de Tan e Liou (1989) para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	Experimento	k <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )
7	4,73.10 <sup>-3</sup>	26	1,50.10 <sup>-3</sup>	36	2,70.10 <sup>-3</sup>
10	7,73.10 <sup>-3</sup>	27	2,57.10 <sup>-3</sup>	37	6,02.10 <sup>-3</sup>
13	5,04.10 <sup>-3</sup>	28	4,24.10 <sup>-3</sup>	38	4,05.10 <sup>-3</sup>
16	3,72.10 <sup>-3</sup>	29	7,93.10 <sup>-3</sup>	39A	6,23.10 <sup>-3</sup>
17	5,22.10 <sup>-3</sup>	30	2,34.10 <sup>-3</sup>	39B	0,006547
19	6,66.10 <sup>-3</sup>	31	6,22.10 <sup>-3</sup>	40	1,52.10 <sup>-3</sup>
20	0,007619	32	1,38.10 <sup>-3</sup>	42B	6,61.10 <sup>-3</sup>
21	1,56.10 <sup>-3</sup>	33A	2,92.10 <sup>-3</sup>	44	7,71.10 <sup>-3</sup>
24	3,96.10 <sup>-3</sup>	33B	4,69.10 <sup>-3</sup>	48	4,42.10 <sup>-3</sup>
25	7,94.10 <sup>-3</sup>	35	6,48.10 <sup>-3</sup>	54	6,62.10 <sup>-3</sup>

**Tabela A2.36. Parâmetro ajustado pelo modelo de Crank (1975) para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)	Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)	Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)
7	1,22.10 <sup>-7</sup>	26		36	3,67.10 <sup>-8</sup>
10	2,13.10 <sup>-7</sup>	27	3,09.10 <sup>-8</sup>	37	1,86.10 <sup>-7</sup>
13	9,29.10 <sup>-8</sup>	28	6,66.10 <sup>-8</sup>	38	6,88.10 <sup>-8</sup>
16	5,77.10 <sup>-8</sup>	29	1,59.10 <sup>-7</sup>	39A	1,68.10 <sup>-7</sup>
17	1,09.10 <sup>-7</sup>	30	2,23.10 <sup>-8</sup>	39B	1,57.10 <sup>-7</sup>
19	1,69.10 <sup>-7</sup>	31	1,45.10 <sup>-7</sup>	40	8,32.10 <sup>-9</sup>
20	1,95.10 <sup>-7</sup>	32	8,26.10 <sup>-9</sup>	42B	2,11.10 <sup>-7</sup>
21	9,33.10 <sup>-9</sup>	33A	3,67.10 <sup>-8</sup>	44	2,72.10 <sup>-7</sup>
24	8,17.10 <sup>-8</sup>	33B	1,09.10 <sup>-7</sup>	48	1,05.10 <sup>-7</sup>
25	3,72.10 <sup>-7</sup>	35	2,40.10 <sup>-7</sup>	54	2,13.10 <sup>-7</sup>

**Tabela A2.37. Parâmetro ajustado pelo modelo de Sovová (1994) para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	t <sub>CER</sub> (min)	Experimento	t <sub>CER</sub> (min)
7	179,8628	29	43,7112
10	83,58366	31	33,91122
17	35,91588	39A	31,47141
19	46,22318	39B	48,49669
20	61,37564	42B	29,13512
25	36,46825	44	38,47542
		54	30,42581

**Tabela A2.38. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	Φ	Experimento	Φ	Experimento	Φ
7	6956,872	26	5822,835	36	22,87454
10	76,36407	27	59,21751	37	8664,206
13	32,07061	28	344,3559	38	29,26439
16	6173,727	29	6,580517	39A	53,4772
17	6275,615	30	5778,537	39B	17,39134
19	88,5598	31	5,586255	40	249,2291
20	15,13813	32	6848,54	42B	53,85767
21	6587,492	33A	6751,929	44	46,10017
24	9026,295	33B	6448,146	48	33,01539
25	7137,297	35	599,3994	54	5854,792

**Tabela A2.39. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k	Experimento	k	Experimento	k
7	0,224729	26	0,352884	36	0,210181
10	0,224262	27	0,252549	37	0,229471
13	0,235939	28	0,346291	38	0,261396
16	0,305321	29	0,369764	39A	0,264381
17	0,303159	30	0,338488	39B	0,301677
19	0,303406	31	0,252788	40	0,421606
20	0,322779	32	0,329375	42B	0,234706
21	0,385969	33A	0,311867	44	0,24384
24	0,229064	33B	0,247952	48	0,20543
25	0,21699	35	0,204149	54	0,246263



**Tabela A2.40. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )	Experimento	b (min <sup>-1</sup> )
7	1,36.10 <sup>-2</sup>	26	2,46.10 <sup>-3</sup>	36	1,29.10 <sup>-2</sup>
10	0,027892	27	7,33.10 <sup>-3</sup>	37	2,23.10 <sup>-2</sup>
13	1,55.10 <sup>-2</sup>	28	8,55.10 <sup>-3</sup>	38	0,013676
16	6,89.10 <sup>-3</sup>	29	2,39.10 <sup>-2</sup>	39A	2,24.10 <sup>-2</sup>
17	1,17.10 <sup>-2</sup>	30	3,97.10 <sup>-3</sup>	39B	2,24.10 <sup>-2</sup>
19	2,08.10 <sup>-2</sup>	31	2,97.10 <sup>-2</sup>	40	2,35.10 <sup>-3</sup>
20	2,60.10 <sup>-2</sup>	32	2,31.10 <sup>-3</sup>	42B	2,92.10 <sup>-2</sup>
21	2,49.10 <sup>-3</sup>	33A	5,25.10 <sup>-3</sup>	44	3,82.10 <sup>-2</sup>
24	1,12.10 <sup>-2</sup>	33B	1,02.10 <sup>-2</sup>	48	1,90.10 <sup>-2</sup>
25	3,42.10 <sup>-2</sup>	35	3,43.10 <sup>-2</sup>	54	2,00.10 <sup>-2</sup>

**Tabela A2.41. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)	Experimento	t <sub>m</sub> (min)
7	-62,7443	26	-4941,22	36	69,76602
10	21,52838	27	-47,7675	37	4,671307
13	13,61566	28	-192,175	38	17,12959
16	-1740,42	29	19,33824	39A	14,67944
17	-123,931	30	-4354,12	39B	20,90514
19	3,391372	31	49,22804	40	-4829,25
20	21,53789	32	-4960,89	42B	25,52888
21	-6597,91	33A	-3707,13	44	29,37004
24	-62,8801	33B	-1529,66	48	32,75654
25	-2,9925	35	29,97646	54	-40,3156

**Tabela A2.42. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de óleo de cravo-da-índia com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	Empírico	Tan e Liou	Sovová	Goto et al.	M2	Crank
7	41,87563	10,1418	247,0056	9,083029	4,060996	101,5989
10	284,1736	7,098877	159,2047	5,207134	0,672272	379,9298
13	86,82957	2,660841		0,490618	1,013141	222,4737
16	14,8366	15,27489		12,15393	8,119448	85,41216
17	40,69456	10,80988	4,721268	5,481899	1,662519	127,1436
19	127,6811	4,877112	5,400464	1,400803	0,385306	212,574
20	195,1035	1,274304	8,338212	2,251249	1,923474	270,0165
21	0,198575	0,843388		0,591832	0,499139	15,53364
24	34,54405	4,77385		4,054986	1,374768	124,8316
25	212,3194	167,0355	135,7886	155,2485	5,965835	189,6021
26	2,702721	5,180035		4,66957	4,266862	
27	12,211	3,517235		2,615211	3,168363	74,95049
28	18,97907	6,243307		4,001593	3,353921	88,03083
29	103,7373	5,519779	1,379463	0,787364	1,415377	190,2732
30	1,103613	2,264126		1,677213	1,185086	23,4355
31	235,273	24,42083	6,105376	2,060473	1,430814	351,4311
32	1,480948	2,795497		2,580225	2,321262	6,2684
33A	5,994952	17,81303		15,67293	12,25964	21,47033
33B	15,13378	30,87032		27,49207	10,53243	57,2909
35	163,6646	11,37151		11,02527	0,283239	199,6313
36	17,30343	2,637815		0,118859	0,197884	62,86427
37	93,14809	8,551401		6,646111	0,21726	145,9287
38	28,23247	2,107763		0,732152	1,164157	90,99337
39A	98,99497	11,26125	1,54085	8,412766	3,331675	164,949
39B	98,14674	2,606107	3,03894	0,649242	0,763614	165,2273
40	0,435689	0,612054		0,473058	0,480112	11,22135
42B	130,0234	15,44913	6,977273	12,93832	3,136348	180,3215
44	187,5186	15,45265	9,036653	11,78702	1,083307	213,9685
48	59,25198	2,393685		0,575571	0,75686	125,6149
54	63,82227	34,59953	2,597761	28,20874	4,613182	103,1949

**Tabela A2.43. Parâmetro ajustado pelo modelo empírico para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k (min)
1	287,5641
2	292,0715
3	302,8302
4	258,5355
5	546,1819
6	333,9349
7	341,6275
8	251,2204
9	216,9448
10	283,915
11	258,8612

**Tabela A2.44. Parâmetro ajustado pelo modelo de Tan e Liou (1989) para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	kd (min <sup>-1</sup> )
1	6,46.10 <sup>-4</sup>
2	6,39.10 <sup>-4</sup>
3	6,37.10 <sup>-4</sup>
4	6,70.10 <sup>-4</sup>
5	4,55.10 <sup>-4</sup>
6	5,17.10 <sup>-4</sup>
7	5,91.10 <sup>-4</sup>
8	7,07.10 <sup>-4</sup>
9	7,69.10 <sup>-4</sup>
10	6,63.10 <sup>-4</sup>
11	7,06.10 <sup>-4</sup>

**Tabela A2.45. Parâmetro ajustado pelo modelo de Crank (1975) para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	D (cm <sup>2</sup> /min)
1	2,73.10 <sup>-8</sup>
2	2,67.10 <sup>-8</sup>
3	2,61.10 <sup>-8</sup>
4	3,04.10 <sup>-8</sup>
7	2,24.10 <sup>-8</sup>
8	3,20.10 <sup>-8</sup>
9	3,76.10 <sup>-8</sup>
10	2,77.10 <sup>-8</sup>
11	3,14.10 <sup>-8</sup>



**Tabela A2.46. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	$\Phi$
1	0,735897
2	0,83194
3	0,516616
4	1,197646
5	0,658626
6	0,626416
7	0,73562
8	0,340132
9	0,223725
10	0,310231
11	0,254332

**Tabela A2.47. Parâmetro ajustado pelo modelo de Goto et al. (1993) para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	k
1	1,127646
2	1,252452
3	0,910517
4	1,260078
5	1,620083
6	1,349317
7	1,220319
8	0,87496
9	0,815903
10	1,014805
11	0,740675

**Tabela A2.48. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	b (min <sup>-1</sup> )
1	2,91.10 <sup>-3</sup>
2	2,47.10 <sup>-3</sup>
3	3,63.10 <sup>-3</sup>
4	2,51.10 <sup>-3</sup>
5	1,59.10 <sup>-3</sup>
6	2,02.10 <sup>-3</sup>
7	2,40.10 <sup>-3</sup>
8	3,82.10 <sup>-3</sup>
9	4,37.10 <sup>-3</sup>
10	2,79.10 <sup>-3</sup>
11	4,46.10 <sup>-3</sup>



**Tabela A2.49. Parâmetro ajustado pelo modelo M2 para os dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	t <sub>m</sub> (min)
1	-186,613
2	-590,796
3	112,5317
4	-906,412
5	-809,388
6	-407,175
7	-359,018
8	47,79681
9	70,01269
10	-271,413
11	167,0363

**Tabela A2.50. Erros quadráticos médios para as modelagens dos dados de extração de lipídios da *Spirulina maxima* com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Experimento	Empírico	Tan e Liou	Crank	Goto et al.	M2
1	$4,35 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$7,81 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$
2	$3,16 \cdot 10^{-2}$	0,020507	$6,34 \cdot 10^{-2}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-4}$
3	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$7,57 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$
4	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$
5	$8,82 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$		$1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
6	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{-3}$		$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
7	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$	$3,93 \cdot 10^{-2}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
8	$8,37 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	0,118041	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$
9	$7,20 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$9,00 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
10	0,025187	$8,56 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$6,33 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$
11	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$9,69 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$

**Tabela A2.51. Parâmetros ajustados pelo modelo M3 com quatro grupos de compostos para os dados de extração de oleoresina de gengibre com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Grupo de Compostos	$m_{ti}$ (g)	$b_i$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{mi}$ (s)	Erro ( $\chi^2$ )
Monoterpenos Oxidados	0,03	$5,3 \cdot 10^{-4}$	6942	$3,16 \cdot 10^{-10}$
Sesquiterpenos	0,39	$4,2 \cdot 10^{-4}$	7588	$7,44 \cdot 10^{-8}$
Gingeróis e Shogaóis	0,53	$4,6 \cdot 10^{-4}$	7813	$8,92 \cdot 10^{-8}$
Não Identificados	0,28	$2,6 \cdot 10^{-4}$	11173	$1,63 \cdot 10^{-8}$

**Tabela A2.52. Parâmetros ajustados pelo modelo M3 com quatro grupos de compostos para os dados de extração óleo de pimenta-do-reino com CO<sub>2</sub> supercrítico**

Grupo de Compostos	$m_{ti}$ (g)	$b_i$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{mi}$ (min)	Erro ( $\chi^2$ )
Monoterpenos	0,54426	0,06038	53,67	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Monoterpenos Oxidados	0,0931	0,04608	96,22	$5,787 \cdot 10^{-8}$
Sesquiterpenos	0,54421	0,0335	89,00	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Sesquiterpenos Oxidados	0,009	0,11567	140,84	$1,02 \cdot 10^{-11}$

**Tabela A2.52. Parâmetros ajustados pelo modelo M3 com seis grupos de compostos para os dados de extração óleo de khoa com CO<sub>2</sub> pressurizado**

Grupo de Compostos	$m_{ti}$ (g)	$b_i$ (min <sup>-1</sup> )	Erro ( $\chi^2$ )
Cimeno	0,08755	0,18555	$3,80 \cdot 10^{-10}$
Cineol	0,22623	0,16177	$6,92 \cdot 10^{-9}$
Mentona	0,86403	0,14511	$1,47 \cdot 10^{-7}$
Pulegona	1,80297	0,12622	$1,05 \cdot 10^{-6}$
Timol	0,82087	0,03301	$3,39 \cdot 10^{-7}$
Cariofileno	0,05437	0,11899	$9,60 \cdot 10^{-10}$



**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE