



UNICAMP

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

**MODELAGEM DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE
ÓLEOS ESSENCIAIS**

LÚCIO CARDOZO FILHO

Orientadora - Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Campinas - SP - 1999



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

**MODELAGEM DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE
ÓLEOS ESSENCIAIS**

LÚCIO CARDOZO FILHO

Orientadora - Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles


Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
de Alimentos da Universidade Estadual de
Campinas para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia de Alimentos

PARECER

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por Lúcio Cardozo Filho aprovada
pela Comissão Julgadora em 05
de março de 1999.

Campinas - SP - 1999

Campinas, 05 de março de 1999


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

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

9996066

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	
TOMOS DE	37421
PAGE	229/99
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/04/99
N.º CPD	

CM-00122782-1

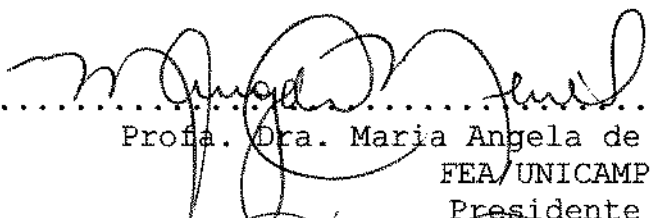
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

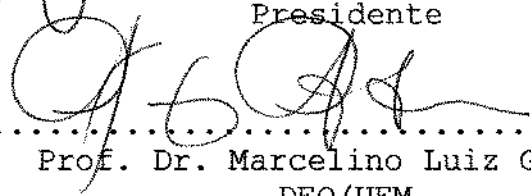
C179m Cardozo Filho, Lúcio
Modelagem da extração supercrítica de óleos
essenciais. / Lúcio Cardozo Filho. -- Campinas, SP:
[s.n.], 1999.

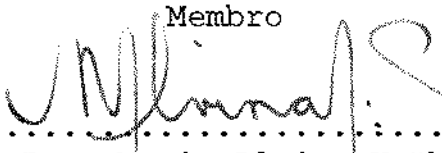
Orientador: Meireles, Maria Angela de Almeida.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

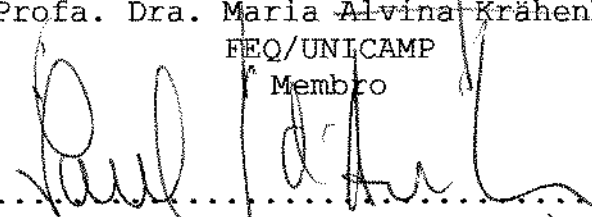
1. Equações de estado. 2. Dioxido de carbono.
3. Equilíbrio líquido-vapor. 4. Massa - Transferência. 5.
Essencias e óleos essenciais. I. Meireles, Maria Angela
de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

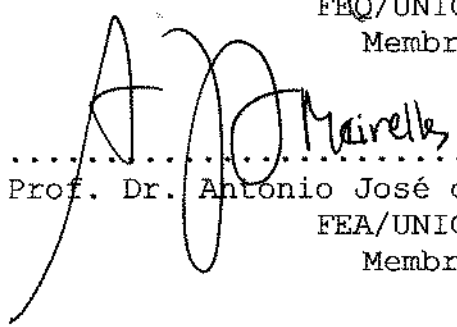
Membros da Banca Examinadora da Tese de Doutorado apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.


.....
Prof.ª. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
FEA/UNICAMP
Presidente


.....
Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
DEQ/UEM
Membro


.....
Prof.ª. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
FEQ/UNICAMP
Membro


.....
Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila
FEQ/UNICAMP
Membro


.....
Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
FEA/UNICAMP
Membro

.....
Prof.ª. Dra. Miriam Dupas Hubinger
FEA/UNICAMP
Membro

.....
Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
FEA/UNICAMP
Membro

AGRADECIMENTOS

A Professora. Maria Angela de Almeida Meireles pela orientação e paciência.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química de Maringá e do Laboratório de Separações Físicas da FEA/UNICAMP, sem os quais não seria possível a conclusão de muitas etapas.

À CAPES pelo suporte financeiro durante 4 anos.

À todos os amigos que entenderam as dificuldades deste período e continuaram acreditando que vale o esforço.

À minha família pelo auxílio nos momentos difíceis.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xiii
SUMARY.....	xv
 CAPÍTULO - I.....	 01
INTRODUÇÃO... ..	01
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	06
 CAPÍTULO - II.....	 08
EQUAÇÃO DE ESTADO GENÉRICA	08
1. INTRODUÇÃO.....	08
2. EQUAÇÕES BÁSICAS.....	09
3. NOMENCLATURA.....	14
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
 APÊNDICE A.....	 16
 CAPÍTULO - III.....	 18
EQUÍLIBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES	18
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. METODOLOGIA.....	19
2.1. Estimativa Inicial Ordinária.....	23
2.1.1. Problema Tipo T-N ^v	24
2.1.2. Problema Tipo P-N ^v	25
2.1.3. Problema Tipo P-T.....	25

2.5. Estimativas Iniciais Alternativas.....	26
2.5.1 Problemas P-N ^V e T-N ^V	26
2.5.2. Problemas P-T.....	29
2.6. Fluxogramas.....	30
2.7. Estimação de Parâmetros.....	38
2.7.1. Aplicação do Método da Máxima Verossimilhança.....	39
2.8. Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono	41
2.8.1. Estimativa Inicial Ordinária.....	44
3. RESULTADOS.....	45
3.1. Estimação de Parâmetros.....	46
3.2. Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono	57
4. CONCLUSÕES.....	62
4.1. Estimação de Parâmetros.....	62
4.2. Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono	63
5. NOMENCLATURA.....	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
 CAPÍTULO - IV.....	 68
TRANSFERÊNCIA DE MASSA	68
1. INTRODUÇÃO.....	68
2. METODOLOGIA.....	71
2.1. Modelo Físico.....	71
2.2. Solução Exato.....	72
2.3. Método Numérico.....	77
2.4. Determinação dos Parâmetros Cinético.....	78
3. RESULTADOS.....	81
4. CONCLUSÃO.....	89
5. NOMENCLATURA.....	90
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

CAPÍTULO - V.....	97
ANÁLISE ECONÔMICA.....	97
1. INTRODUÇÃO.....	97
2. MEDOTOLOGIA.....	101
3. ROTEIRO DE CÁLCULOS.....	106
3.1. Condições de Processamento.....	106
3.2. Dimensionamento dos Extratores.....	106
3.3. Dimensionamento dos Separadores.....	108
3.4. Dimensionamento dos Reservatórios.....	108
3.5. Dimensionamento dos Trocadores de Calor.....	108
3.6. Dimensionamento da Bomba.....	109
3.7. Custos dos Equipamentos.....	110
3.8. Custo com Matéria-prima.....	119
3.9. Custo com Honorários, Manutenção e Taxas Locais.....	119
3.10. Consumo de Utilidades.....	119
3.11. Capital Fixo Total.....	120
3.12. Insumos.....	120
3.13. Cálculo da Depreciação da Planta e Taxa de Retorno.....	121
3.14. Custo de Conversão.....	122
3.15. Cálculo do Preço de Venda do Produto.....	122
3.16. Cálculo do Preço Adicionado.....	123
4. RESULTADOS.....	123
5. CONCLUSÃO.....	124
6. NOMENCLATURA.....	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
 APÊNDICE - B.....	 132
B.1. Cálculo do Calor Trocado nos Tubos (Q).....	132
B.2. Cálculo do Coeficiente Global de Troca Térmica (U).....	132
B.3. Cálculo do Número de Tubos (N_t).....	133

B.4.	Cálculo do Coeficiente de Película Interno (h_i).....	133
B.5.	Estimativa do Coeficiente de Incrustação Interno (h_{id}).....	134
B.6.	Cálculo do Coeficiente de Condensação (h_c).....	134
B.7.	Cálculo do Coeficiente de Película Externo (h_o).....	134
B.8.	Cálculo do coeficiente de Incrustação Externo (h_{od}).....	135
APÊNDICE - C.....		136
C.1.	Cálculo de Densidade.....	136
C.1.1.	Cálculo da Densidade do Líquido	136
C.1.2.	Cálculo da Densidade do Vapor.....	136
C.2.	Cálculo de Viscosidade.....	137
C.2.1.	Cálculo da Viscosidade do Líquido a Baixa Pressão.....	137
C.2.2.	Cálculo da Viscosidade do Vapor a Baixa Pressão.....	137
C.2.3.	Cálculo da Viscosidade do Líquido a Alta Pressão.....	138
C.2.2.	Cálculo da Viscosidade do Vapor a Alta Pressão.....	139
C.3.	Cálculo da Condutividade Térmica.....	139
C.3.1.	Cálculo da Condutividade Térmica do Líquido a Baixa Pressão.....	139
C.3.2.	Cálculo da Condutividade Térmica do Vapor a Baixa Pressão.....	140
C.3.3.	Cálculo da Condutividade Térmica do Líquido a Alta Pressão.....	140
C.3.4.	Cálculo da Condutividade Térmica do Vapor a Alta Pressão.....	141

APÊNDICE - D.....	142
D.1. Cálculo do Número de Reynolds.....	142
D.2. Cálculo da Vazão Mássica por Unidade de Área.....	142
D.3. Cálculo do Número de Schmidt.....	143
D.4. Cálculo do Número de Grashof Mássico.....	143
D.5. Cálculo do Número de Sherwood.....	143
D.6. Cálculo do Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa	144
D.7. Cálculo da Diferença Média de Concentração.....	144
D.8. Cálculo da Altura do vaso de extração.....	145
D.9. Cálculo do Diâmetro do vaso de extração.....	145
 CAPÍTULO - VI.....	 145
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	145
1. CONCLUSÕES.....	145
2. SUGESTÕES.....	146
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1. Isotermas em P-V para uma mistura equimolar de etano e n-butano. Δ , pontos de bolha; β , pontos de orvalho; X, ponto pseudocrítico: $T_{pc} = 369,58$ K; $P_{pc} = 41,79$ atm; $v_{pc} = 241,91$ cm ³ mol ⁻¹ . Asselineau et al. (1979).....	28
Figura III.2. Fluxograma geral para o cálculo do ELV a altas pressões.....	31
Figura III.3. Fluxograma para o problema do tipo P- N^V	32
Figura III.4. Fluxograma para o problema do tipo T- N^V	33
Figura III.5. Fluxograma para o problema do tipo P-T.....	34
Figura III.6 Fluxograma do procedimento para a estimativa inicial ordinária.....	35
Figura III.7. Fluxograma do procedimento para determinação da estimativa inicial com base no ponto pseudocrítico.....	36
Figura III.8. Procedimento de solução iBpt.....	37

Figura III.9. Etapas do processo de solubilização de uma amostra de óleo essencial em dióxido de carbono a temperatura e pressão constantes.....	41
Figura III.10. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 9,048 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -1,414 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO2/Etanol.....	49
Figura III.11. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{i,j} = 8,543 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -1,412 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO2/Etanol.....	50
Figura III.12. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 4,281 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -3,156 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO2/Linalol.....	51
Figura III.13. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{i,j} = 4,363 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -3,249 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO2/Linalol.....	52
Figura III.14. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 10,15 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -1,960 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO2/d-Linoneno.....	53
Figura III.15. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong	

($k_{i,j} = 9,921 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -1,415 \times 10^{-2}$) e experimentais para o sistema binário CO₂/d-Linoneno.....54

Figura III.16. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 9,482 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -2,820 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO₂/α-Pineno.....55

Figura III.17. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{i,j} = 10,28 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -2,805 \times 10^{-2}$) e experimentais para o sistema binário CO₂/α-Pineno.....56

Figura III.18. Solubilidade do óleo essencial de laranja em dióxido de carbono a 308,15 K obtidas com as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.....61

Figura IV.1. Esquema representativo de um extrator de leito fixo e dos mecanismos de transporte de massa proposto pelo modelo de difusão em sólido homogêneo.....72

Figura IV.2. Esquema representativo do processo de difusão do filme estagnado e da partícula.....76

Figura IV.3. Comparação dos resultados entre os dados experimentais do processo de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja, obtidos por Marques (1997), e as curvas simuladas para o caso em que $c^* = c_{sat}$87

Figura IV.4. Comparação dos resultados entre os dados experimentais do processo de dessorção supercrítica do óleo

essencial de laranja, obtidos por Marques (1997), e as curvas simuladas para o caso em que $c^* = c_{saída,i}$	88
Figura IV.5. Influência da difusividade efetiva do soluto na fase sólida no modelo de difusão em sólido para $c^* = 0.0039 \text{ mmol/cm}^3$	89
Figura IV.6. Influência da difusividade efetiva do soluto na fase sólida para $c^* = 0.57 \text{ mmol/cm}^3$	90
Figura V.1. Diagrama TS para o dióxido de carbono durante o ciclo de expansão e compressão do processo proposto.....	102
Figura V.2. Fluxograma do Processo de Extração Semi-contínuo.....	104
Figura V.3. Custo do Capital Fixo Total, Custo Adicionado, Custo de Conversão em função da Capacidade Anual de processamento do óleo essencial de laranja.....	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1. Sistema de equações definido por Asselineau et al. (1979) para o caso em que $\sum_i N_i^* = 1$	20
Tabela III.2. Sistema de equações baseado no trabalho de Asselineau et al. (1979).....	43
Tabela III.3. Sistemas selecionados para a obtenção dos parâmetros k_{ij} e k_{ij}''	46
Tabela III.4. Propriedades de componentes puros.....	47
Tabela III.5. Parâmetros de interação calculados.....	47
Tabela III.6. Desvio padrão global em relação aos dados experimentais utilizados no cálculo dos parâmetros.....	48
Tabela III.7. Composição molar do óleo essencial de laranja determinado por Marques (1997) e propriedades de seus componentes.....	58
Tabela III.8. Composição molar do óleo essencial de laranja determinado por Santana (1996) e propriedades de seus componentes.....	59

Tabela III.9. Solubilidade do óleo de laranja em dióxido de carbono a 308,15 K: comparação entre valores experimentais e valores calculados com as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	59
Tabela III.10. Comparação entre os desvios médios dos pontos experimentais e dos pontos calculados com os parâmetros de interação binária determinados neste trabalho.....	60
Tabela IV.1. Dados de processo utilizados no cálculo das curvas de extração do óleo essencial de laranja obtidos de Marques (1997).....	84
Tabela IV.2. Coeficientes usados nas curvas calculadas...	86
Tabela V.1. Análise econômica de processos de extração supercrítica disponíveis na literatura.....	98
Tabela V.2. Componentes Econômicos.....	99
Tabela V.3. Condições de Operação.....	103
Tabela V.4. Dados sobre o sistema óleo essencial de laranja/dióxido de carbono.....	107
Tabela V.5. Estimativa do custo atualizado para um Extrator	114
Tabela V.6. Estimativa do custo atualizado da Bomba.....	114
Tabela V.7. Estimativa do custo atualizado dos Reservatórios.....	115

Tabela V.8. Estimativa do custo atualizado para os Separadores.....	116
Tabela V.9.a. Estimativa do custo atualizado para os Trocadores de Calor.....	117
Tabela V.9.b. Estimativa do custo atualizado para os Trocadores de Calor.....	118
Tabela V.10. Custos das Utilidades.....	120
Tabela V.11. Capital Fixo Total.....	121
Tabela V.12. Insumos.....	122
Tabela V.13. Planilha de Custos.....	125

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: Lúcio Cardozo Filho

TÍTULO: Modelagem da Extração Supercrítica de Óleos Essenciais

ORIENTADOR: Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
Depto. de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP
- Fevereiro/1999

RESUMO

Este trabalho apresenta metodologias complementares e auxiliares para modelagem na extração supercrítica de óleos essenciais.

A primeira metodologia consiste em um procedimento matemático para a obtenção dos coeficientes de fugacidade, a partir de uma equação de estado, os quais são necessários na modelagem termodinâmica da extração supercrítica. Neste procedimento permite-se a utilização de qualquer tipo de regra de mistura para determinação dos parâmetros de interação da equação de estado.

A segunda metodologia trata-se de um procedimento para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões. O equilíbrio líquido-vapor é calculado a partir de um sistema de equações envolvendo equações de balanços de massa, critérios de equilíbrio termodinâmico e restrições estequiométricas. Este procedimento permite calcular os problemas básicos de equilíbrio líquido-vapor tais como: ponto de bolha, ponto de orvalho e *flash*. Utilizou-se este

Palavras-Chaves: equações de estado, dióxido de carbono, equilíbrio líquido-vapor, transferência de massa, avaliação econômica, óleos essenciais

procedimento para o cálculo da solubilidade de um óleo essencial em dióxido de carbono.

A terceira metodologia desenvolvida consiste na estimação dos parâmetros de interação binária das equações de estado a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da literatura. Foi empregado o método de máxima verossimilhança juntamente com a segunda metodologia proposta para a estimação dos parâmetros de interação binária das equações de estado usadas no cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões.

A quarta metodologia permite o cálculo da cinética de extração supercrítica baseado no modelo de leito fixo com difusão em sólido homogêneo. O modelo proposto deve ser aplicado para as seguintes condições: sistemas isotérmicos, sistemas monocomponentes, escoamento unidimensional, sem dispersão axial e isoterma de sorção linear.

Finalmente, foi desenvolvido um procedimento de avaliação econômica rápida para plantas industriais de extração supercrítica para produtos naturais. Esta avaliação econômica está centrada principalmente no custo energético.

O exemplo selecionado para a aplicação das metodologias desenvolvidas foi a desterpenação do óleo essencial de laranja, de grande interesse industrial. Foram utilizadas as equações de estado de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong.

DOCTORATE THESIS

AUTHOR: Lúcio Cardozo Filho

TITLE: MODELLING SUPERCRITICAL EXTRACTION OF ESSENTIAL OILS

MAJOR PROFESSOR: Maria Angela de Almeida Meireles

Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP -

February/1999

SUMMARY

This work presents complementary and auxiliary methodologies for modelling supercritical extraction of essential oils.

The first methodology consists of a mathematical procedure to obtain the fugacity coefficients, from any equation of state. These coefficients are necessary for thermodynamic modelling of the supercritical extraction. This procedure allows to use any type of mixing rule for determination of the interaction parameters of the equation of state.

The second methodology deals with the procedure to calculate the vapour-liquid equilibrium at high pressures. The vapour-liquid equilibrium is calculated from a system of equations involving the mass balance, thermodynamic equilibria relationship and stoichiometric restrictions. This procedure allows to calculate the basic problems of liquid-vapour equilibrium, such as: bubble point, dew point and flash. The solubility of an essential oil in carbon dioxide was predicted using this procedure.

Keywords: equation of state, carbon dioxide, vapor-liquid equilibria, mass transfer, design and economic analysis, essential oil

The third methodology was developed in order to estimate the binary interaction parameters of the thermodynamic of equations state from literature liquid-vapour equilibrium experimental data. The Generalized Maximum Likelihood method was used together with the methodology to calculate binary interaction parameters for the liquid-vapour equilibrium at high pressures.

The fourth methodology allows the study of the kinetics of supercritical extraction based on a fixed bed model with diffusion in homogeneous solid. The adopted model can be used for the systems which are: isotherm, one-dimensional, without axial dispersion and have a linear sorption isotherm.

Finally, a procedure was developed for a fast economic evaluation of industrial plants of supercritical extraction of natural products. This economic evaluation takes into account the energy cost.

The example selected for the application of the developed methodologies was the desterpenation of orange essential oil, which is a oil of great industrial interest. Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong were the used equations of state.

CAPÍTULO - I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de matéria-prima utilizada na obtenção de óleos essenciais, fragrâncias, aromas e especiarias, os quais possuem um alto valor agregado. A extração com fluido supercrítico é uma tecnologia que vem sendo empregada, a partir de duas décadas passadas, para a obtenção destes produtos. Essa tecnologia caracteriza-se como um procedimento de obtenção de produtos de elevada qualidade, sem os inconvenientes relacionados à presença de resíduos de solvente e de alteração das propriedades do extrato, geralmente associados aos processos de extração convencionais.

Apesar de não existir no país nenhuma planta em escala industrial que utilize a tecnologia com fluido supercrítico para a extração de produtos naturais, as condições para sua instalação são favoráveis, devido ao crescente aumento da demanda por produtos de alta pureza e aos resultados promissores das pesquisas em andamento em relação à extração supercrítica de produtos naturais.

A extração de óleos essenciais utilizando dióxido de carbono como solvente ocupa um lugar de destaque por parte dos grupos de pesquisas nacionais que trabalham com a tecnologia de fluidos supercríticos (I EESPN, 1994 e II EESPN, 1997). As razões pelo crescente aumento de pesquisas nacionais envolvendo a extração com fluidos supercrítico (EFSC) de óleos essenciais são várias, tais como: obtenção de

novos produtos a partir de flora abundante e diversificada, obtenção de produtos alimentícios e farmacêuticos de melhor qualidade, excesso de produção de dióxido de carbono, expectativa de implantação industrial do processo a médio e a curto prazo, entre outras.

O processo de extração supercrítica de óleos essenciais pode ser caracterizado a partir da transferência de massa do óleo essencial contido em uma matriz sólida (leito fixo) para uma fase móvel (dióxido de carbono em condições supercríticas) com a qual está em contato.

O conhecimento de parâmetros como a solubilidade e a seletividade do óleo essencial no dióxido de carbono e os coeficientes de transporte de massa são de importância fundamental para o projeto e otimização do processo. Além disso, esses parâmetros também são imprescindíveis na análise de viabilidade econômica do processo.

Com a finalidade de se obter um melhor entendimento dos fenômenos que envolvem a extração de óleos essenciais com fluidos supercríticos (EFSC) foram desenvolvidos diversos procedimentos auxiliares para a modelagem matemática da EFSC, os quais são apresentados neste trabalho.

Um óleo essencial é uma mistura complexa de vários componentes, sobre o qual informações experimentais ainda são escassas, o que torna difícil o seu tratamento termodinâmico, além do fato, das altas pressões envolvidas nos processos de EFSC de óleos essenciais. Essas dificuldades podem ser contornadas através do uso de equações de estado no tratamento termodinâmico da EFSC.

Dentre as equações de estado, as equações cúbicas são atualmente as mais importante, em virtude da sua forma simples e da variedade de problemas que podem ser tratados através do seu uso. As equações cúbicas de estado (EDE) de Peng-robinson, de Soave-Redlich-Kwong, de Soave e a de Patel-Teja são as mais empregadas nos problemas de equilíbrio de

fases. Contudo, até recentemente, as aplicações dessas equações se limitavam a misturas de hidrocarbonetos e de alguns gases inorgânicos. Recentemente, regras de misturas mais eficientes têm sido propostas no sentido de eliminar essa limitação e permitir que as EDE sejam aplicadas a uma maior variedade de misturas de compostos orgânicos. Além disso, as novas regras de misturas permitem o uso de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão, acumulados no último século, para prever o equilíbrio de fases a altas temperaturas e pressões. É admirável que, apesar da simplicidade das EDE, elas possam ser usadas para prever o equilíbrio de fases para amplas faixas de temperatura e pressões e para uma grande diversidade de componentes [Sandler, 1993].

Pelas razões expostas acima, optou-se pela utilização das EDE nos procedimentos necessários à modelagem da EFSC.

No Capítulo II é apresentada a primeira metodologia desenvolvida que se refere à determinação dos coeficientes de fugacidades empregando equações cúbicas de estado.

No Capítulo III são desenvolvidos dois procedimentos, um para o cálculo de equilíbrio de fases a altas pressões e outro para a estimação de parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura.

Em processos de altas pressões como no caso do EFSC a modelagem termodinâmica mais adequada ainda é a partir da igualdade dos coeficientes de fugacidade (abordagem, " ϕ - ϕ ") para ambas as fases [Prausnitz et al., 1986].

No cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões os problemas de convergência (solução trivial, estimativas iniciais, etc.) são mais comuns do que para pressões baixas e moderadas. Além disso, os fenômenos críticos incluindo a condensação retrógrada, os quais são comuns na EFSC, são reconhecidamente difíceis de modelar [Reid et al., 1987]. Apesar de haver uma grande quantidade de métodos [Heidemann,

1983] não existe um método geral que resolva com eficiência todos os tipos de problemas de equilíbrio de fases a altas pressões. Com a finalidade de resolver os problemas característicos de equilíbrio de fases (ponto de bolha, ponto de orvalho e *flash*) a altas pressões, foi desenvolvida uma metodologia baseada na formulação de Asselineau et al. [1979].

Na predição do equilíbrio líquido-vapor através da EDE é necessário o conhecimento dos parâmetros de interações binárias dos componentes que estão presentes no óleo essencial. A determinação dos parâmetros de interações binárias pode ser feita através de métodos de otimização de equações não-lineares, tais como o métodos de Nelder-Mead [Press et al., 1989], de Levenberg-Marquardt [Press et al., 1989] e da Máxima Verossimilhança Generalizado [Stragevitch & d'Ávila, 1997].

O método da Máxima Verossimilhança Generalizado é superior em relação aos métodos de otimização convencionais, pois utiliza além dos dados experimentais as correspondentes incertezas experimentais.

Pelos motivos expostos acima, optou-se por desenvolver uma técnica para a estimação dos parâmetros de interação binária usando o método de otimização da Máxima Verossimilhança Generalizado acoplado à formulação de Asselineau et al. [1979]. Esta técnica é apresentada no Capítulo II.

No Capítulo IV é proposto um modelo para a transferência de massa para a EFSC. A modelagem da transferência de massa do processo de EFSC pode ser realizada, basicamente, através de dois métodos. O primeiro método consiste em usar as equações de balanço de massa com valores médios nas variáveis e estimar os coeficientes da equação que representa a curva de extração. Essa forma de modelagem resulta em equações simples que são usadas para representar a curva de extração

por partes. No segundo método, a modelagem envolve a curva de extração por inteiro e considera as propriedades das fases individuais envolvidas.

Neste trabalho, optou-se pelo segundo método no qual as equações que representem a transferência de massa entre as fases envolvidas foram acopladas. Outras hipóteses adotadas na modelagem foram as seguintes: escoamento empistonado do solvente (dióxido de carbono supercrítico) através da matriz sólida porosa; isoterma de adsorção linear; leito isotérmico com dispersão axial desprezível. A vantagem deste modelo é o uso das relações constitutivas incorporadas nas equações de balanço de massa cujos coeficientes possuem significados físicos. A solução adotada foi a solução analítica apresentada por Rosen [1952].

Finalmente foi desenvolvida uma metodologia de análise simples e eficiente de viabilidade econômica para processos contínuos de EFSC. A análise econômica foi baseada nos custos energéticos, de instalação de equipamentos e de capital. Este procedimento é apresentado no Capítulo V.

As correlações empíricas utilizadas na análise econômica são específicas para o processo de EFSC. Estas foram obtidas, principalmente, dos trabalhos de King et al., [1993] e Singh & Rizvi, [1994].

Através das metodologias desenvolvidas foi possível modelar e simular o processo de extração de óleos essenciais com fluidos supercríticos utilizando o dióxido de carbono como solvente. As conclusões e sugestões do presente trabalho são apresentadas no Capítulo VI.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSELINEAU, L.; BOGDANIC, G. & VIDAL, J., *A Versatile Algorithm For Calculating Vapour-Liquid Equilibria*. Fluid Phase Equilibria. vol. 3, pag. 273-290, 1979.
- [2] I EESPN, "I ENCONTRO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS EESPN'95". UNICAMP, Campinas, S.P., Agosto, 1994.
- [3] II EESPN, "II ENCONTRO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS EESPN' 97". UNICAMP, Campinas, S.P., Agosto, 1997.
- [4] KING, M. B. & BOOT, T. R., Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Great Britain, 1993.
- [5] PRAUSNITZ, J, M.; LICHTENTHALER, R. N. & AZEVEDO, E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2^a. Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [6] PRESS, W.H.; VETTERLING, W.T; TEUKOLSKY, S.A. & FLANNERY, B.P., Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [7] REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E., The Properties Gases & Liquids, 4^a. Edition, McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [8] ROSEN, J. B., *Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles*. The Journal of Chemical Physics, vol. 20, n. 3, pag. 387-394, 1952.

[9] SANDLER, S. I., Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.

[10] SINGH, B. & RIZVI, S. S. H., *Design and Economic Analysis for Continuous Countercurrent Processing of Milk Fat with Supercritical Carbon Dioxide*. J. Dairy Sci. vol. 77, pag. 1731-1745, 1994.

[11] STRAGEVITCH, L. & D'ÁVILA, S. G., *Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data*. Brazilian Journal of Chemical Engineering. vol. 14, n° 1, pag. 41-52, 1997.

CAPÍTULO - II

EQUAÇÃO DE ESTADO GENÉRICA

1. INTRODUÇÃO

A metodologia mais comum para descrever o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões é a igualdade dos coeficientes de fugacidade, aplicada em ambas as fases, que são obtidos via uma equação de estado.

Existem basicamente duas formas de integração para a obtenção do coeficiente de fugacidade. Ambas foram publicadas por Prausnitz [1969] (Eq. II.1 e Eq. II.2).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V \left(\left. \frac{\partial P}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right) \quad (\text{II.1})$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{II.2})$$

A mais utilizada é representada pela Eq. (II.1). Em que o coeficiente de fugacidade é expresso em função do volume molar. A vantagem desta forma é que a maioria das equações de estado é explícita em pressão, facilitando a derivação do

termo $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$.

Szarawara e Gawdzik [1989] apresentaram uma extensão do método de Null [1970] em que possibilitaram realizar a integração, sem explicitar o volume na equação de estado. Na

modelagem termodinâmica dos processos de EFSC é comum a utilização de equações cúbicas de estado para obtenção dos coeficientes de fugacidades para o cálculo do equilíbrio de fases. O uso das equações cúbicas de estado é interessante pois requer poucas informações para o cálculo do equilíbrio de fases mesmo para misturas.

A proposta deste Capítulo é apresentar uma metodologia simplificada, baseada no método de Prausnitz [1969], para a obtenção do coeficiente de fugacidade via equações cúbicas de estado como funções expressas em pressão.

2. EQUAÇÕES BÁSICAS

O coeficiente de fugacidade será obtido a partir da seguinte equação cúbica de estado generalizada:

$$P = \frac{RT}{\underline{v} - b} - \frac{a}{\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2} \quad (\text{II.3})$$

$$a = a(T, \bar{x}) \quad (\text{II.4})$$

$$b = b(T, \bar{x}) \quad (\text{II.5})$$

$$\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_{nc}) \quad (\text{II.6})$$

$$x_i = n_i/n \quad (\text{II.7})$$

$$n = \sum_{i=1} n_i \quad (\text{II.8})$$

em que u e w são constantes que dependem do tipo da equação cúbica de estado. As equações cúbicas de estado mais comuns são

a de Peng-Robinson ($u = 2$, $w = -1$) e de Soave-Redlich-Kwong ($u = 1$, $w = 0$).

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade será utilizada a Eq. (II.1).

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\underline{v}}^{\infty} \left(\frac{n}{RT} \frac{\partial P}{\partial n_i} \bigg|_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{1}{\underline{v}} \right) d\underline{v} - \ln \left(\frac{P \underline{v}}{RT} \right) \quad (\text{II.9})$$

em que $\underline{v} = \frac{V}{n}$.

Afim de simplificar as expressões serão usadas as seguintes notações:

$$\bar{a}_i = \frac{\partial(na)}{\partial n_i} \bigg|_{T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.10})$$

$$\bar{b}_i = \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \bigg|_{T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.11})$$

Neste trabalho, optou-se por uma notação de grandeza parcial molar em relação aos coeficientes "a" e "b" da Eq. (II.3), já que os coeficientes "a" e "b" são funções da temperatura e composição da mistura.

Substituindo $V = n\underline{v}$ na Eq. (II.3) obtêm-se:

$$P = RT \frac{n}{(V - nb)} - \frac{n(na)}{(V^2 + u(nb)V + w(nb)^2)} \quad (\text{II.12})$$

Derivando a Eq. (II.12) em relação a n_i têm-se:

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} \bigg|_{T, V, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{n} \left[\frac{1}{(\underline{v} - b)} + \frac{\bar{b}_i}{(\underline{v} - b)^2} - \frac{(\bar{a}_i + a)}{RT(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)} + \right]$$

$$\left[\frac{\bar{a}\bar{b}_i}{RT} \frac{(u\underline{v} + 2wb)}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)^2} \right] \quad (\text{II.13})$$

Rearranjando,

$$\left(\frac{n}{RT} \frac{\partial P}{\partial n_i} \bigg|_{T, v, n_{j \neq i}} - \frac{1}{\underline{v}} \right) = -\frac{1}{\underline{v}} + \frac{1}{(\underline{v} - b)} + \frac{\bar{b}_i}{(\underline{v} - b)^2} - \frac{(\bar{a}_i + a)}{RT(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)} + \frac{\bar{a}\bar{b}_i}{RT} \frac{(u\underline{v} + 2wb)}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)^2} \quad (\text{II.14})$$

Substituindo a Eq. (II.14) na Eq. (II.9) e admitindo $u^2 - 4w > 0$ para que se obtenha um resultado dotado de significado físico, obtém-se após a integração:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= \ln \left(\frac{\underline{v}}{\underline{v} - b} \right) + \frac{\bar{b}_i}{\underline{v} - b} \\ &+ \frac{(\bar{a}_i + a)}{RT} \frac{1}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2\underline{v} + b(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2\underline{v} + b(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \\ &- \frac{\bar{a}\bar{b}_i}{b^2 RT \sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2\underline{v} + b(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2\underline{v} + b(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \\ &- \frac{\bar{a}\bar{b}_i}{bRT} \frac{\underline{v}}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)} - \ln \left(\frac{P\underline{v}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Detalhes desta integração estão no Apêndice A. Da Equação (II.3) tem-se:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= -\ln \left[\frac{P(\underline{v} - b)}{RT} \right] + \frac{\bar{b}_i}{b} \left(\frac{P\underline{v}}{RT} - 1 \right) + \\ &a \left(\frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} + 1 \right) \frac{1}{bRT \sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2\underline{v} + b(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2\underline{v} + b(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

fazendo $Z = \frac{Pv}{RT}$, $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ e $B = \frac{bP}{RT}$ obtém-se a seguinte expressão opcional a partir de (II.16):

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + \frac{\bar{b}_i}{b} (Z - 1) + \frac{A \left(\frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} + 1 \right)}{B \sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2v + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2v + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \quad (\text{II.17})$$

Essa forma genérica pode ser aplicada para qualquer expressão em que $a = a(T, \bar{x})$ e $b = b(T, \bar{x})$ para qualquer equação cúbica de estado que siga a forma genérica da Eq. (II.1). Reid et al. [1987] apresentam uma tabela com valores de u e w correspondente a cada tipo de equação cúbica de estado mais comum.

Neste trabalho, será usada a regra de mistura quadrática para os parâmetros cruzados, seguindo a maioria das regras de misturas propostas na literatura, que podem ser consideradas casos especiais da regra de mistura quadrática:

$$a = \sum_{j,k} x_j x_k a_{jk} \quad (\text{II.18})$$

$$b = \sum_{j,k} x_j x_k b_{jk} \quad (\text{II.19})$$

em que $a_{jk} = a_{kj}$ e $b_{jk} = b_{kj}$.

Das regras de misturas obtemos:

$$\bar{a}_i = \left. \frac{\partial \left(\sum_{j,k} \frac{n_j n_k}{n} a_{jk} \right)}{\partial n_i} \right|_{T, n_{j \neq i}}$$

$$\begin{aligned} \bar{a}_i &= \sum_{j,k} \left(\delta_{ij} \frac{n_k}{n} a_{jk} + \delta_{ik} \frac{n_j}{n} a_{jk} - \frac{n_j n_k}{n^2} a_{jk} \right) = \\ &= \sum_k x_k a_{ik} + \sum_j x_j a_{ji} - \sum_{j,k} x_j x_k a_{jk} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

em que

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ji} - a \quad (\text{II.21})$$

similarmente,

$$\bar{b}_i = 2 \sum_j x_j b_{ji} - b \quad (\text{II.22})$$

A substituição das Eqs. (II.20 e II.22) na Eq. (II.17) não resulta em uma expressão mais simples, de modo que, optou-se por manter a forma acima.

Por hipótese, os parâmetros de interação binária são independentes da composição. Eles estão relacionados com os parâmetros dos componentes puros a_i e b_i através de regras empíricas denominadas de regras de combinação [Van Ness e Abbott, 1982].

Neste trabalho adotou-se a média geométrica como regra de combinação para os parâmetros cruzados do coeficiente "a" e a média aritmética para os parâmetros cruzados do coeficiente "b". As regras de combinação dos parâmetros adotadas são as utilizadas na literatura para descrever o

equilíbrio líquido-vapor a altas pressões por apresentar melhor desempenho [Sandler, 1993].

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.23})$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k''_{ij}) \quad (\text{II.24})$$

em que k_{ij} e k'_{ij} são parâmetros de interação binária, determinados a partir do ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases.

3. NOMENCLATURA

a, b, A e B	parâmetros de interação da equação cúbica de estado;
k_{ij} e k''_{ij}	parâmetros de interação binária;
n	número de moles total;
n_c	número de componentes;
n_i	número de moles do i-ésimo componente na mistura;
P	pressão;
R	constantes dos gases;
T	temperatura;
u	constante que depende do tipo da equação cúbica de estado;
\underline{v}	volume molar;
\bar{v}_i	volume parcial molar;
V	volume total;
x_i	fração molar do i-ésimo componente;
w	constante que depende do tipo da equação cúbica de estado;

Z fator de compressibilidade.

Letras Gregas

δ delta de Kronecker;

$\hat{\phi}_i$ coeficiente de fugacidade do i-ésimo componente da mistura.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ABRAMOWITZ, M. I. & SEGUN, A., Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, Inc., New York, 1965.

[2] NULL, H. R., Phase Equilibrium in Process Design. Wiley-Interscience, New York, 1970.

[3] PRAUSNITZ, J. M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.

[4] SANDLER, I, S., Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.

[5] SZARAWARA, J.& GAWDZIK, A., *Method of Calculation of Fugacity Coefficient From Cubic Equations of State*. Chemical Engineering Science, Great Britain, vol. 44, n° 7, pag. 1489-1494, 1989.

[6] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J. M.& POLING, B.E., Properties of Gases and Liquids, 4ª.edition., McGraw-Hill, New-York, 1987.

[7] VAN NESS, H & ABBOTT, M. M., Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions. MaGraw-Hill, New-York, 1982.

APÊNDICE A

Substituindo a Eq. (II.14) na Eq. (II.9) tem-se que:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{\underline{v}} - \frac{1}{(\underline{v} - b)} \right] d\underline{v} - \bar{b}_i \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{(\underline{v} - b)^2} \right] d\underline{v} +$$

$$\frac{(\bar{a}_i + a)}{RT} \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{(\underline{v}^2 + u\underline{b}\underline{v} + wb^2)} \right] d\underline{v} - \frac{\bar{a}\bar{b}_i}{RT} \int_{\infty}^v \left[\frac{(u\underline{v} + 2wb)}{(\underline{v}^2 + u\underline{b}\underline{v} + wb^2)^2} \right] d\underline{v} - \ln \left(\frac{P\underline{v}}{RT} \right) \quad (\text{A.1})$$

A solução das integrais da Eq. (A.1) pode ser obtida a partir de Manuais de Matemática comuns. Particularmente, utilizou-se o Manual de Matemática de Abramowitz e Segun [1965]:

$$\int_{\infty}^v \left[\frac{1}{\underline{v}} - \frac{1}{(\underline{v} - b)} \right] d\underline{v} = \ln \left(\frac{\underline{v}}{\underline{v} - b} \right) \quad (\text{A.2})$$

$$\int_{\infty}^v \left[\frac{1}{(\underline{v} - b)^2} \right] d\underline{v} = - \frac{1}{(\underline{v} - b)} \quad (\text{A.3})$$

$$\int_{\infty}^v \left[\frac{1}{(\underline{v}^2 + u\underline{b}\underline{v} + wb^2)} \right] d\underline{v} = \frac{1}{b\sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2\underline{v} + b(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2\underline{v} + b(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \quad (\text{A.4})$$

$$\int_{-\infty}^{\underline{v}} \left[\frac{(u\underline{v} + 2wb)}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)^2} \right] d\underline{v} = \frac{1}{b} \frac{\underline{v}}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)} + \frac{1}{b^2 \sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2\underline{v} + b(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2\underline{v} + b(u + \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \quad (\text{A.5})$$

CAPÍTULO - III

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

1. INTRODUÇÃO

O processo de extração supercrítica, utilizando o dióxido de carbono como solvente, é um método eficiente de obtenção de óleos essenciais a partir de uma matriz sólida e tem substituído, ultimamente, os métodos convencionais.

A solubilidade do óleo essencial no dióxido de carbono é um parâmetro importante no estudo da viabilidade econômica e no projeto de processos de extração supercrítica. Através da solubilidade calculada pode-se obter o coeficiente de distribuição de equilíbrio que é utilizado em modelos de transferência de massa [Brunner, 1994].

A modelagem de processos supercríticos possui uma forte dependência nos métodos termodinâmicos para o equilíbrio de fases. Mesmo que as limitações advindas dos mecanismos de transferência de massa sejam desprezadas, ainda assim, o modelo simplificado envolve grandes desafios a serem enfrentados.

O óleo essencial é uma mistura complexa na qual, os terpenos e seus derivados são os componentes responsáveis pelas suas principais características [Fundação Cargill, 1986]. Informações experimentais sobre óleos essenciais são escassas na literatura, de modo que, já é possível antever a necessidade de prever propriedades (T_c , P_c e ω) para cálculo da solubilidade dos mesmos em dióxido de carbono.

Neste trabalho foi utilizada a abordagem " ϕ - ϕ " para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor da mistura óleo essencial e dióxido de carbono. Foram empregadas as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) que, apesar da sua simplicidade, têm apresentado resultados satisfatórios [Araújo, 1997]

2. METODOLOGIA

Heidemann [1983] fez uma revisão das metodologias desenvolvidas para o cálculo de equilíbrio de fases a altas pressões, a partir da qual, se observa que há várias maneiras de abordar o tema. Publicações mais recentes [Michelsen, 1987 e 1993] não apresentam avanços significativos em relação ao trabalho de Asselineau et al. [1979]. Além disso, grande parte dos trabalhos encontrados na literatura se limita à solução de problemas da indústria petroquímica.

Uma vantagem da metodologia desenvolvida por Asselineau et al. [1979] é permitir, num único algoritmo, a solução de qualquer um dos problemas básicos de equilíbrio de fases: ponto de bolha (bolha-T e bolha-P), ponto de orvalho (orvalho-T e orvalho-P) e *flash*.

De acordo com Asselineau et al. [1979], as propriedades termodinâmicas de um sistema com n componentes e em equilíbrio líquido-vapor (ELV) podem ser descritas por $2n + 4$ variáveis, supondo que o número de moles total de cada componente, N_i^* , seja antecipadamente conhecido. As variáveis envolvidas são a pressão (P), a temperatura (T), o número total de moles das fases líquida e vapor (N^L e N^V respectivamente) e as frações molares das fases líquida e vapor (x_1, x_2, \dots, x_n e y_1, y_2, \dots, y_n respectivamente). Essas

variáveis serão denominadas coordenadas do sistema e representadas pelo vetor \vec{U} :

$$\vec{U} = (T, P, N^L, N^V, x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n) \quad (\text{III.1})$$

As equações de balanço material, as relações de equilíbrio de fases e a equação de restrição estequiométrica formam as primeiras $2n + 2$ equações representadas na Tabela III.1. Para que as $2n + 4$ variáveis envolvidas possam ser determinadas é necessário especificar as duas equações adicionais que constam da Tabela III.1. Nessas equações, α^* e β^* são os valores especificados para as variáveis α e β que serão escolhidas dentre os componentes do vetor \vec{U} , de acordo com o tipo de problema básico abordado.

Tabela III.1. Sistema de equações definido por Asselineau et al. [1979] para o caso em que $\sum_i N_i^* = 1$.

Equações de Balanço Molar por Componente:	$N^L x_i + N^V y_i - N_i^* = 0; i = 1, 2, \dots, n_c$
Relações de Equilíbrio:	$y_i \hat{\phi}_i^V - x_i \hat{\phi}_i^L = 0; i = 1, 2, \dots, n_c$
Equações Estequiométricas Combinadas:	$\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0$
Balanço Molar Total:	$N^L + N^V - 1 = 0$
Equações Especificadas:	$\alpha - \alpha^* = 0$ $\beta - \beta^* = 0$

Os coeficientes de fugacidades, $\hat{\phi}_i$, serão obtidos a partir da seguinte equação de estado e respectivas regras de misturas:

$$P = \frac{RT}{\underline{v} - b} - \frac{a}{\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2} \quad (\text{III.2})$$

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.3})$$

$$b = \sum_{i,j} x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = b_{ji} = [(b_{ii} + b_{jj}) / 2] (1 - k'_{ij}) \quad (\text{III.4})$$

As aplicações serão restritas à equação de Peng-Robinson ($u = 2$, $w = -1$) e à equação de Soave-Redlich-Kwong ($u = 1$, $w = 0$).

A especificação de α^* e β^* , em adição aos valores N_i^* ($i = 1, 2, \dots, n_c$), caracteriza completamente o problema representado pelas equações da Tabela III.1. Deste modo, os problemas básicos de equilíbrio líquido-vapor podem ser classificados de acordo com o par (α, β) , em três tipos: $P-N^V$, $T-N^V$ ou $P-T$.

Sendo os problemas orvalho-T e bolha-T do tipo $P-N^V$, as equações especificadas tornam-se:

a-) Problema orvalho-T:

$$\alpha - \alpha^* = 0 \equiv P - P^* = 0 \quad (\text{III.5})$$

$$\beta - \beta^* = 0 \equiv N^V - N^{V^*} = 0 \quad (\text{III.6})$$

em que $N^{V^*} = 1$.

b-) Problema bolha-T:

$$\alpha - \alpha^* = 0 \equiv P - P^* = 0 \quad (\text{III.7})$$

$$\beta - \beta^* = 0 \equiv N^V - N^{V^*} = 0 \quad (\text{III.8})$$

em que $N^{V^*} = 0$.

Sendo os problemas orvalho-P e bolha-P do tipo T- N^V , as equações especificadas tornam-se:

a-) Problema orvalho-P:

$$\alpha - \alpha^* = 0 \equiv T - T^* = 0 \quad (\text{III.9})$$

$$\beta - \beta^* = 0 \equiv N^V - N^{V^*} = 0 \quad (\text{III.10})$$

em que $N^{V^*} = 1$.

b-) Problema bolha-P:

$$\alpha - \alpha^* = 0 \equiv T - T^* = 0 \quad (\text{III.11})$$

$$\beta - \beta^* = 0 \equiv N^V - N^{V^*} = 0 \quad (\text{III.12})$$

em que $N^{V^*} = 0$.

Finalmente, o problema *flash* sendo do tipo P-T, as equações especificadas tornam-se:

$$\alpha - \alpha^* = 0 \equiv P - P^* = 0 \quad (\text{III.13})$$

$$\beta - \beta^* = 0 \equiv T - T^* = 0 \quad (\text{III.14})$$

Na solução do sistema de equações não-lineares foi empregado o método numérico de Broyden [Press et al., 1992] que apresenta convergência mais rápida que o método de Newton-Raphson, uma vez que a matriz Jacobiana não é atualizada a cada iteração.

Na região de altas pressões, a solução do sistema não-linear da Tabela III.1 depende fortemente da estimativa inicial. Um modo de garantir a convergência é iniciar os cálculos a baixas pressões e, através de incrementos suficientemente pequenos, prosseguir os mesmos na direção de pressões crescentes, usando os pontos de equilíbrio já calculados como estimativas iniciais para os seguintes.

2.1. Estimativa Inicial Ordinária

Usando a lei de Raoult ($y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$) na região de baixas pressões e a equação de Clapeyron $\left(\ln P_i^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} \right)$ ajustada ao ponto crítico e ao ponto normal de ebulição, o sistema de equações da Tabela III.1, pode ser posto na seguinte forma:

$$\frac{y_{i,0}}{x_{i,0}} = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P_0} \equiv K_{i,0}; \quad (i = 1, 2, \dots, n_c) \quad (\text{III.15})$$

$$\frac{\ln P_i^{\text{sat}} - \ln P_{b,i}}{\ln P_{c,i} - \ln P_{b,i}} = \frac{(1/T_0) - (1/T_{b,i})}{(1/T_{c,i}) - (1/T_{b,i})}; \quad (i = 1, 2, \dots, n_c) \quad (\text{III.16})$$

$$x_{i,0} = \frac{N_i^*}{N_0^L + K_{i,0} N_0^V}; \quad (i = 1, 2, \dots, n_c) \quad (\text{III.17})$$

$$y_{i,0} = \frac{K_{i,0} N_i^*}{N_0^L + K_{i,0} N_0^V}; \quad (i = 1, 2, \dots, n_c) \quad (\text{III.18})$$

$$N_0^L + N_0^V = 1 \quad (\text{III.19})$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{(1 - K_{i,0})N_i^*}{(1 - N_0^V) + K_{i,0}N_0^V} = 0 \quad (\text{III.20})$$

A solução desse sistema de equações será representada por $\tilde{U}_0 = (T_0, P_0, N_0^L, N_0^V, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$ e será denominada estimativa inicial ordinária.

2.1.1. Problema Tipo T-N^V

Para os problemas do tipo T-N^V a estimativa inicial ordinária será obtida através do seguinte procedimento:

a-) com os valores de $T_0, T_{c,i}, T_{b,i}, P_{c,i}, P_{b,i}$ e com a Eq. (III.16) obtém-se P_i^{sat} ($i = 1, 2, \dots, n_c$);

b-) com os valores de N_0^V e com a Eq. (III.19) obtém-se N_0^L ;

c-) com os valores de $N_0^V, N_i^*, P_i^{\text{sat}}$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$) e com as Eqs. (III.15) e (III.20) obtém-se P_0 ;

d-) com os valores de P_0, P_i^{sat} e com a Eq. (III.15) obtém-se $K_{i,0}$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$);

e-) com os valores de $N_0^V, N_0^L, K_{i,0}, N_i^*$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$) e com as Eqs. (III.17) e (III.18) obtém-se \bar{x}_0 e \bar{y}_0 .

2.1.2. Problema Tipo P-N^v

A estimativa inicial ordinária para os problemas do tipo P-N^v é obtida através do seguinte procedimento:

- a-) com o valor de N_0^v e com a Eq. (III.19) obtém-se N_0^L ;
- b-) com os valores de N_0^v , N_i^* ($i = 1, 2, \dots, n_c$) e com o uso das Eqs. (III.15) e (III.16) na Eq. (III.20) obtém-se T_0 ;
- c-) com o valor de T_0 e com a Eq. (III.16) obtém-se P_i^{sat} ($i = 1, 2, \dots, n_c$);
- d-) com o valores de P_0 , P_i^{sat} e com a Eq. (III.15) obtém-se $K_{i,0}$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$);
- e-) com os valores de N_0^v , N_0^L , $K_{i,0}$, e N_i^* ($i = 1, 2, \dots, n_c$) juntamente com as Eqs. (III.17) e (III.18) obtém-se os valores de \bar{x}_0 e \bar{y}_0 .

2.1.3. Problema Tipo P-T

A estimativa inicial ordinária para os problemas do tipo P-T será obtida através do seguinte procedimento:

- a-) com o valor de T_0 , $P_{c,i}$, $P_{b,i}$, $T_{c,i}$, $T_{b,i}$ e com a Eq. (III.16) obtém-se P_i^{sat} ($i = 1, 2, \dots, n_c$);
- b-) com os valores de P_0 , P_i^{sat} e com a Eq. (III.15) obtém-se $K_{i,0}$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$);

c-) com os valores de $K_{i,0}$, N_i^* ($i = 1, 2, \dots, n_c$) e com a Eq. (III.20) obtém-se N_0^V ;

d-) com o valor de N_0^V e com a Eq. (III.19) obtém-se N_0^L ;

e-) com os valores de N_0^V , N_0^L , $K_{i,0}$, N_i^* ($i = 1, 2, \dots, n_c$) e juntamente com as Eqs. (III.17) e (III.18) obtém-se os valores de \bar{x}_0 e \bar{y}_0 .

2.5. Estimativas Iniciais Alternativas

Nas proximidades do ponto crítico é comum que os procedimentos para determinar a solução do sistema de equações da Tabela III.1, a partir da estimativa inicial ordinária produzam a conhecida "solução trivial" ($\bar{x} = \bar{y}$ e $\underline{v}^L = \underline{v}^V$). Tal solução deve, obviamente, ser descartada e estimativas iniciais alternativas são apresentadas a seguir, no intuito de contornar esse problema.

2.5.1 Problemas P- N^V e T- N^V

Para os problemas do tipo P- N^V ou T- N^V foi adotada uma estimativa inicial alternativa baseada nas coordenadas pseudocríticas ($T_{pc}, P_{pc}, \underline{v}_{pc}$) da mistura de composição global $\bar{z} = \bar{N}^*$. O ponto pseudocrítico corresponde ao estado em que são satisfeitas as condições limites de estabilidade mecânica, ou seja,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \underline{v}} \right)_{T, \bar{z}} = 0 \quad (\text{III.21})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,z} = \frac{a(2v + b)}{(v^2 + ubv + wb^2)^2} - \frac{RT}{(v - b)^2} = 0 \quad (\text{III.22})$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T,z} = 0 \quad (\text{III.23})$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T,z} = \frac{a[3v^2 + 3ubv - b^2(w - u^2)]}{(v^2 + ubv + wb^2)^3} - \frac{RT}{(v - b)^3} = 0 \quad (\text{III.24})$$

A temperatura pseudocrítica da mistura é o limite inferior das temperaturas para as quais a equação de estado possui apenas uma raiz para o volume, qualquer que seja a pressão (ver a Figura III.1).

A estimativa inicial com base no ponto pseudocrítico é obtida através do seguinte procedimento:

a-) Definindo $X = v_{pc} / b$ e combinando as Equações (III.22) e (III.24) obtém-se:

$$X^3 - 3 * X^2 - 3 * (u + w) * X - (u^2 + u * w - w) = 0 \quad (\text{III.25})$$

de onde se calcula X e em seguida v_{pc} . A temperatura pseudocrítica é então determinada a partir da Eq. (III.22) escrita na seguinte forma:

$$\frac{a}{bRT_{pc}} = \left[\frac{(X^2 + u * X + w)^2}{(2 * X + u) * (X - 1)^2} \right] \quad (\text{III.26})$$

em que genericamente:

$$a = \sum_{i,j} z_i z_j a_{i,j}(T_{pc}) \quad (\text{III.27})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \underline{v}} \right)_{T, \bar{z}} = \frac{a(2\underline{v} + b)}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)^2} - \frac{RT}{(\underline{v} - b)^2} = 0 \quad (\text{III.22})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \underline{v}^2} \right)_{T, \bar{z}} = 0 \quad (\text{III.23})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \underline{v}^2} \right)_{T, \bar{z}} = \frac{a[3\underline{v}^2 + 3ub\underline{v} - b^2(w - u^2)]}{(\underline{v}^2 + ub\underline{v} + wb^2)^3} - \frac{RT}{(\underline{v} - b)^3} = 0 \quad (\text{III.24})$$

A temperatura pseudocrítica da mistura é o limite inferior das temperaturas para as quais a equação de estado possui apenas uma raiz para o volume, qualquer que seja a pressão (ver a Figura III.1).

A estimativa inicial com base no ponto pseudocrítico é obtida através do seguinte procedimento:

a-) Definindo $X = \underline{v}_{pc} / b$ e combinando as Equações (III.22) e (III.24) obtém-se:

$$X^3 - 3 * X^2 - 3 * (u + w) * X - (u^2 + u * w - w) = 0 \quad (\text{III.25})$$

de onde se calcula X e em seguida \underline{v}_{pc} . A temperatura pseudocrítica é então determinada a partir da Eq. (III.22) escrita na seguinte forma:

$$\frac{a}{bRT_{pc}} = \left[\frac{(X^2 + u * X + w)^2}{(2 * X + u) * (X - 1)^2} \right] \quad (\text{III.26})$$

em que genericamente:

$$a = \sum_{i,j} z_i z_j a_{i,j}(T_{pc}) \quad (\text{III.27})$$

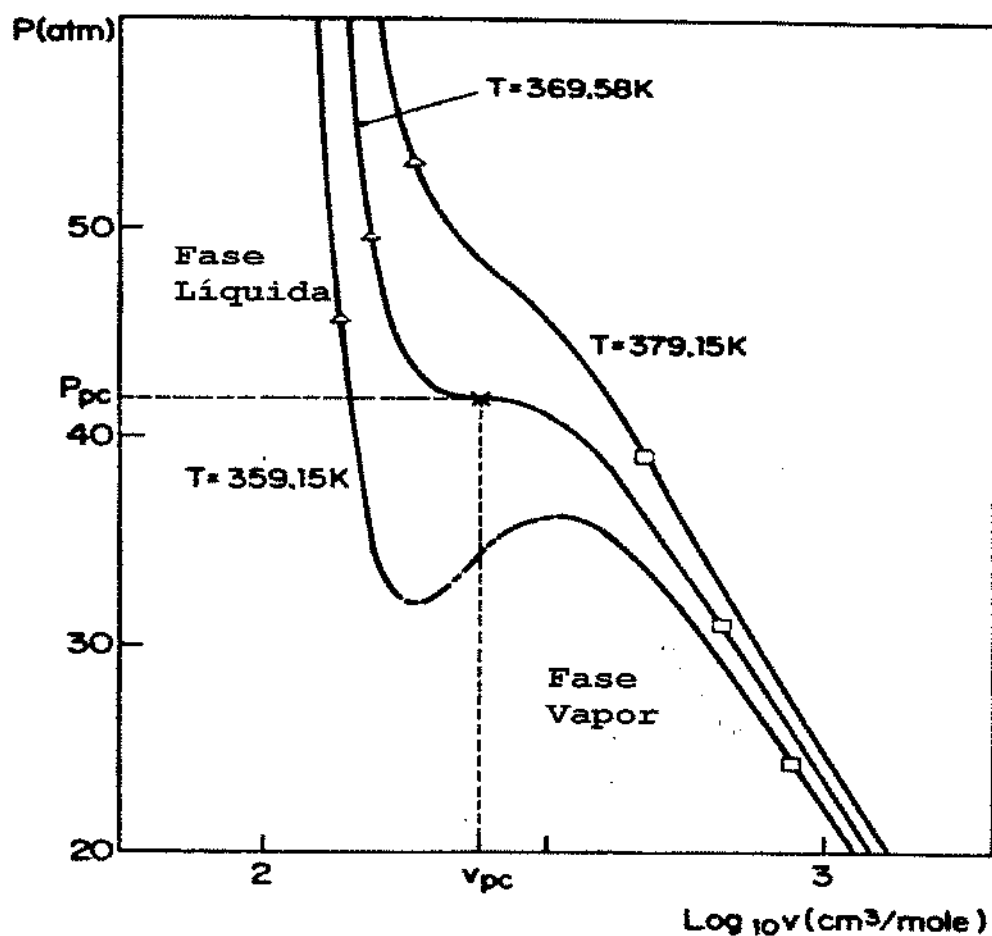


Figura III.1. Isothermas em P-V para uma mistura equimolar de etano e n-butano. Δ , pontos de bolha; \square , pontos de orvalho; X, ponto pseudocrítico: $T_{pc} = 369,58$ K; $P_{pc} = 41,79$ atm; $v_{pc} = 241,91$ cm³mol⁻¹ [Asselineau et al., 1979].

$$b = \sum_{i,j} z_i z_j b_{i,j} \quad (\text{III.28})$$

$$\bar{z} = \bar{N}^* \quad (\text{III.29})$$

b-) A estimativa inicial $\bar{U}_0(T_0, P_0, N_0^L, N_0^V, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$ é definida por:

$$T_0 = T_{pc} - \Delta T \quad (\text{sugere-se que } \Delta T = 1 \text{ K}) \quad (\text{III.30})$$

$$P_0 = \frac{RT_0}{b(\bar{z}) * (X - 1)} - \frac{a(T_0, \bar{z})}{b^2(\bar{z}) * (X^2 + u * X + w)} \quad (\text{III.31})$$

$$N_0^L = 1 - N^{V*} \quad (\text{III.32})$$

$$N_0^V = N^{V*} \quad (\text{III.33})$$

$$\bar{x}_0 = \bar{y}_0 = \bar{N}^* \quad (\text{III.34})$$

Com os valores de T_0, P_0 e \bar{x}_0 (ou \bar{y}_0) a equação de estado apresenta três raízes reais distintas para o volume. Essa é uma condição imprescindível para distinção das fases em equilíbrio líquido-vapor.

2.5.2. Problemas P-T

Para problemas do tipo P-T são apresentadas quatro possibilidades de estimativa inicial alternativa:

a-) Adota-se para $\bar{U}_0(T_0, P_0, N_0^L, N_0^V, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$ as coordenadas do estado correspondente à solução do problema orvalho-T em que P^* e \bar{N}^* são os valores dados no problema P-T original.

b-) Adota-se para $\bar{U}_0(T_0, P_0, N_0^L, N_0^V, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$ as coordenadas do estado correspondente à solução do problema orvalho-P em que T^* e \bar{N}^* são os valores dados no problema P-T original.

c-) Adota-se para $\bar{U}_0(T_0, P_0, N_0^L, N_0^V, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$ as coordenadas do estado correspondente à solução do problema bolha-T em que P^* e \bar{N}^* são os valores dados no problema P-T original.

d-) Adota-se para $\bar{U}_0(T_0, P_0, N_0^L, N_0^V, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$ as coordenadas do estado correspondente à solução do problema bolha-P em que T^* e \bar{N}^* são os valores dados no problema P-T original.

Cada possibilidade acima será utilizada sempre que a estimativa inicial anterior der origem à solução trivial. A ordem das tentativas será a da apresentação acima, ou seja a, b, c e d. É interessante enfatizar que o problema associado a cada uma dessas quatro estimativas iniciais alternativas envolve os seus próprios procedimentos de estimativa inicial.

2.6. Fluxogramas

Com objetivo de ilustrar os procedimentos de cálculos descritos anteriormente foram desenvolvidos fluxogramas para cada tipo de problema de ELV abordado, bem como para os procedimentos de estimativas iniciais ordinárias e com base no ponto pseudocrítico. Na Figura III.2 está representado um fluxograma do procedimento genérico de solução para os problemas básicos. A seguir, nas Figuras III.3, III.4 e III.5 são representados, nessa ordem, os procedimentos específicos de solução dos problemas P- N^V , T- N^V e P-T. Cabe ressaltar, que os vetores \bar{U}^0 e \bar{U}^e utilizados nos fluxogramas representam genericamente, as coordenadas da estimativa inicial e as coordenadas da solução do problema de ELV, respectivamente. Na Figura III.6 e III.7 são representados os procedimentos das estimativas iniciais ordinária e com base no ponto pseudocrítico, respectivamente. Os procedimentos genéricos de resolução das equações da Tabela III.1 bem como a interpretação da solução, estão representados na Figura III.8.

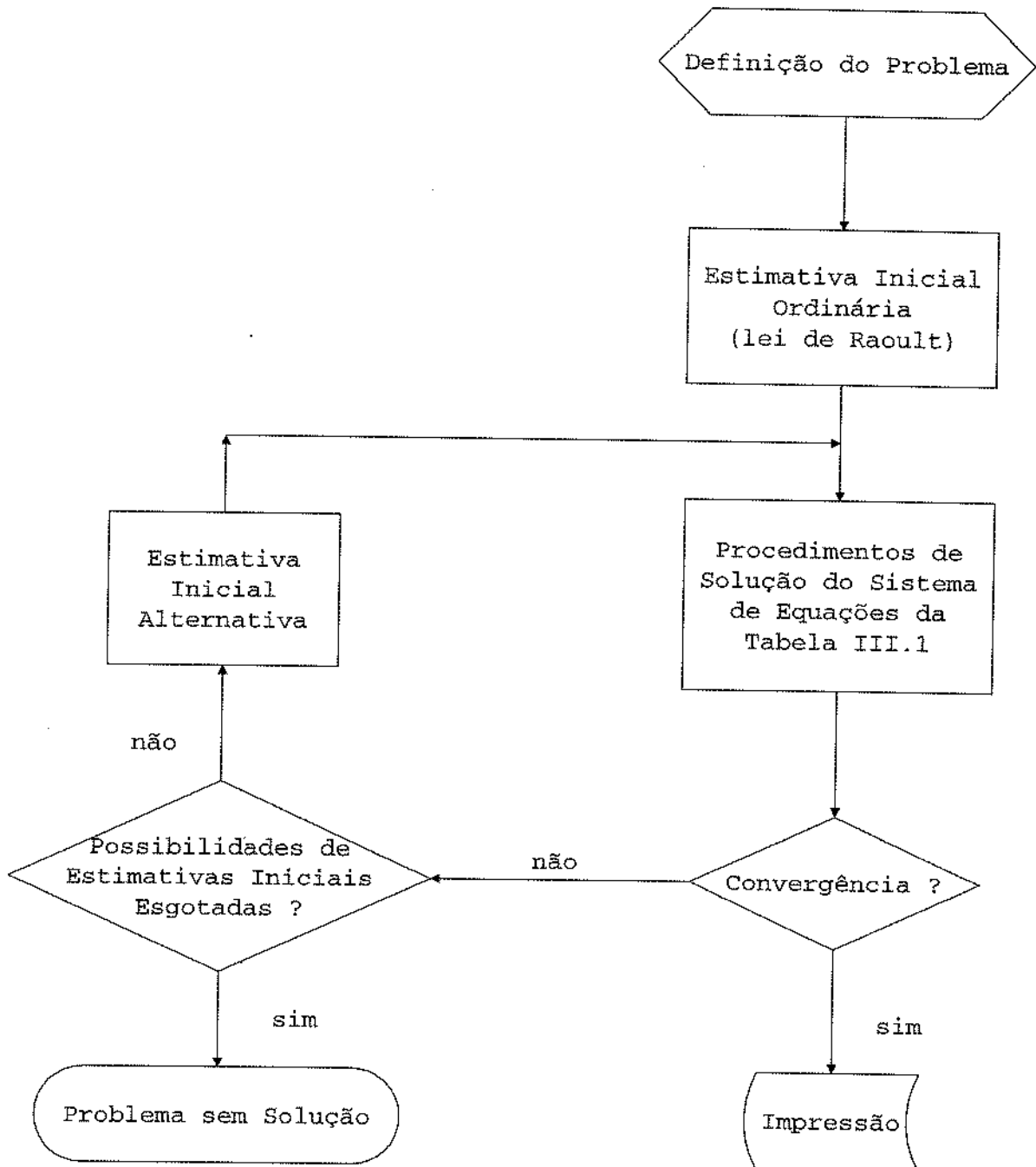


Figura III.2. Fluxograma geral para o cálculo do ELV a altas pressões.

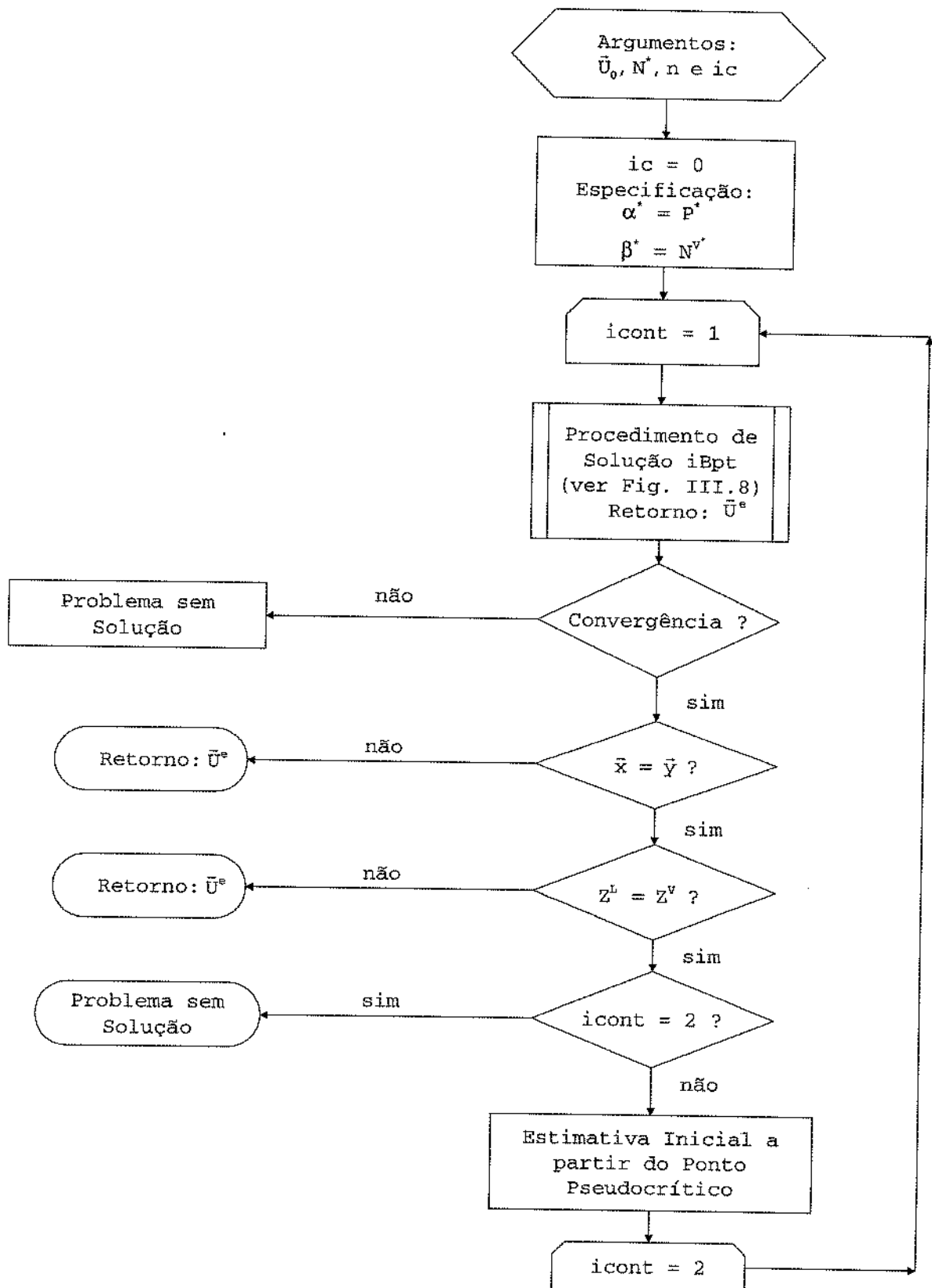
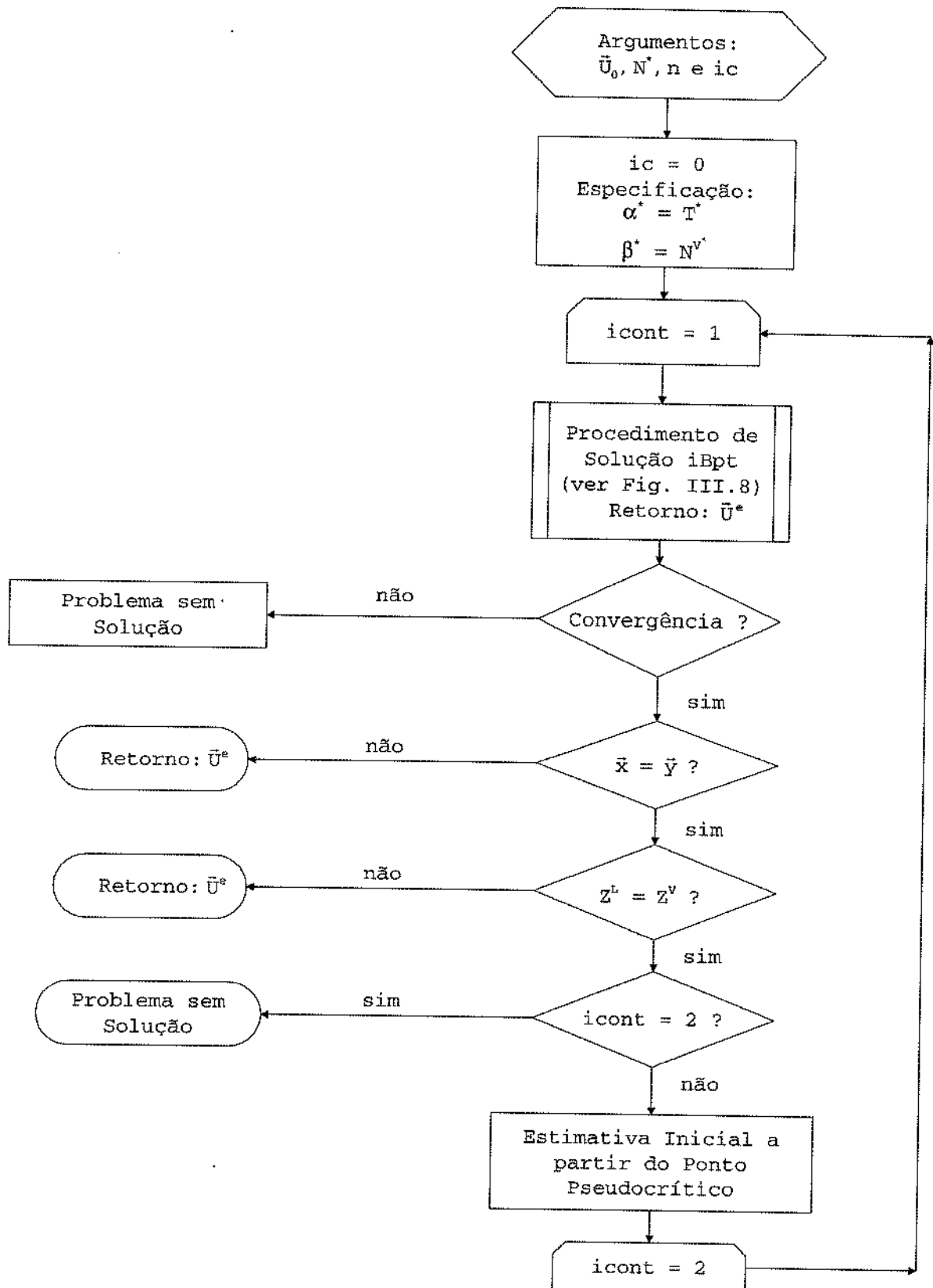


Figura III.3. Fluxograma para o problema do tipo P-N^V.

Figura III.4. Fluxograma para o problema do tipo T- N^V .

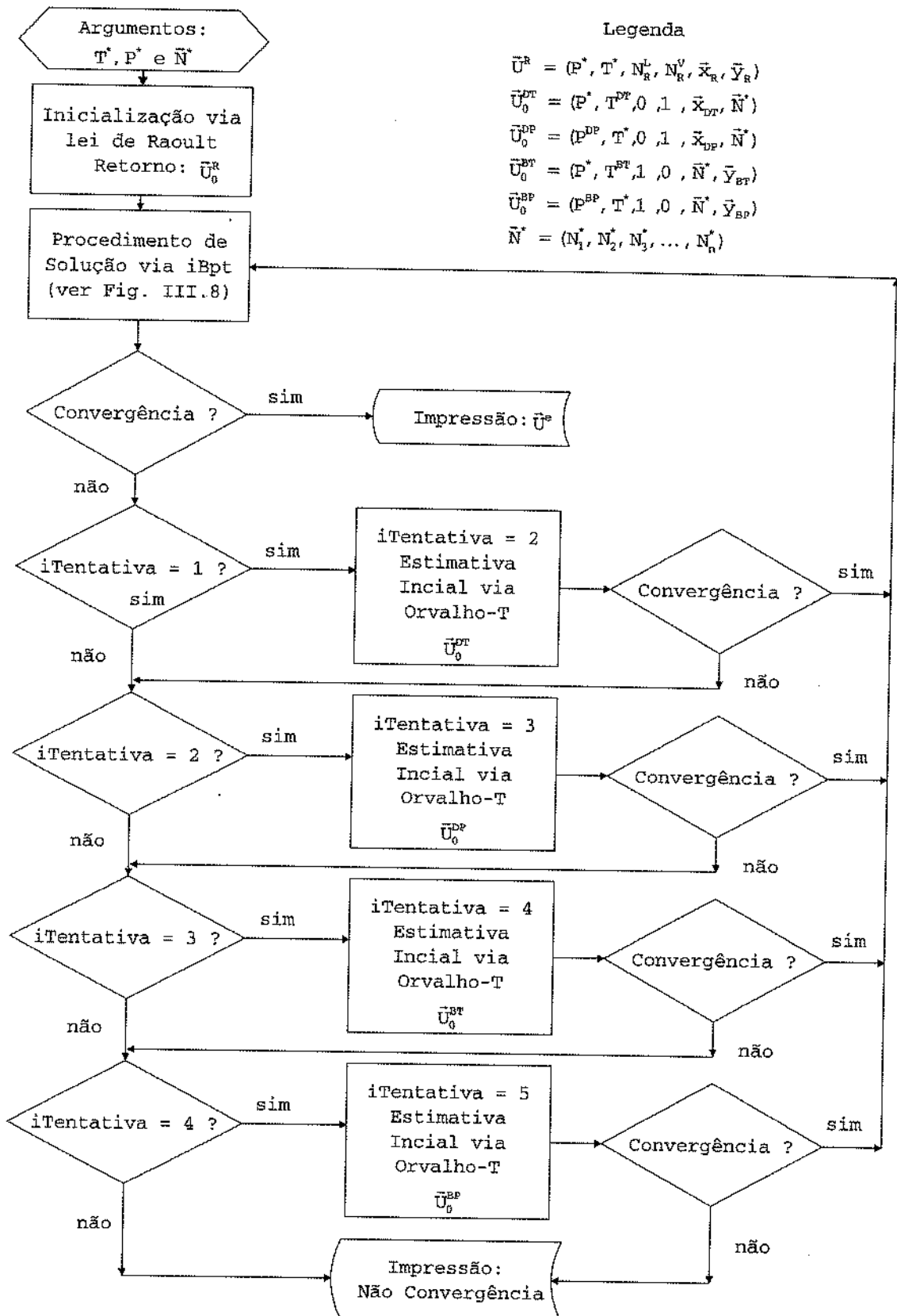


Figura III.5. Fluxograma para o problema do tipo P-T.

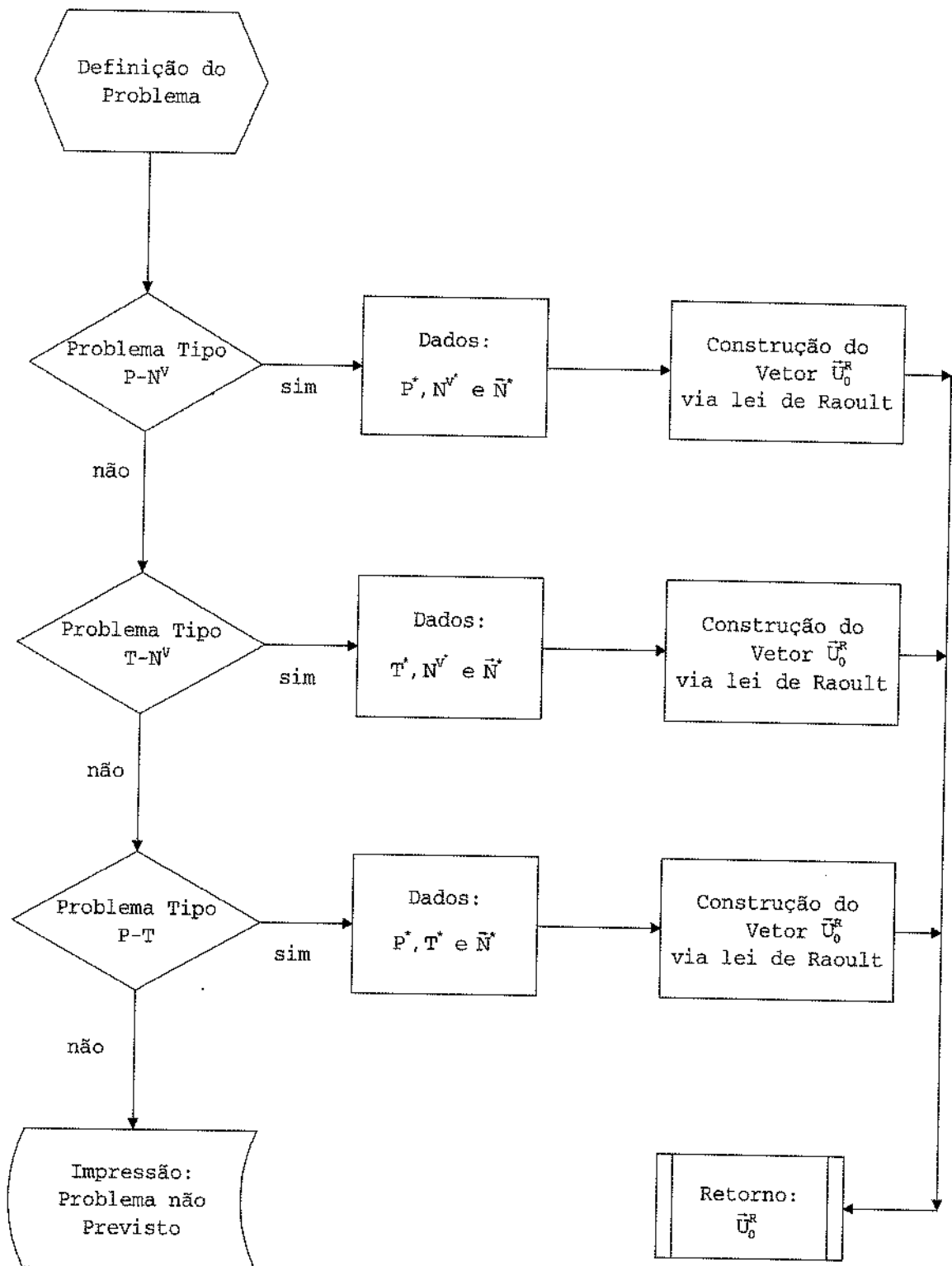
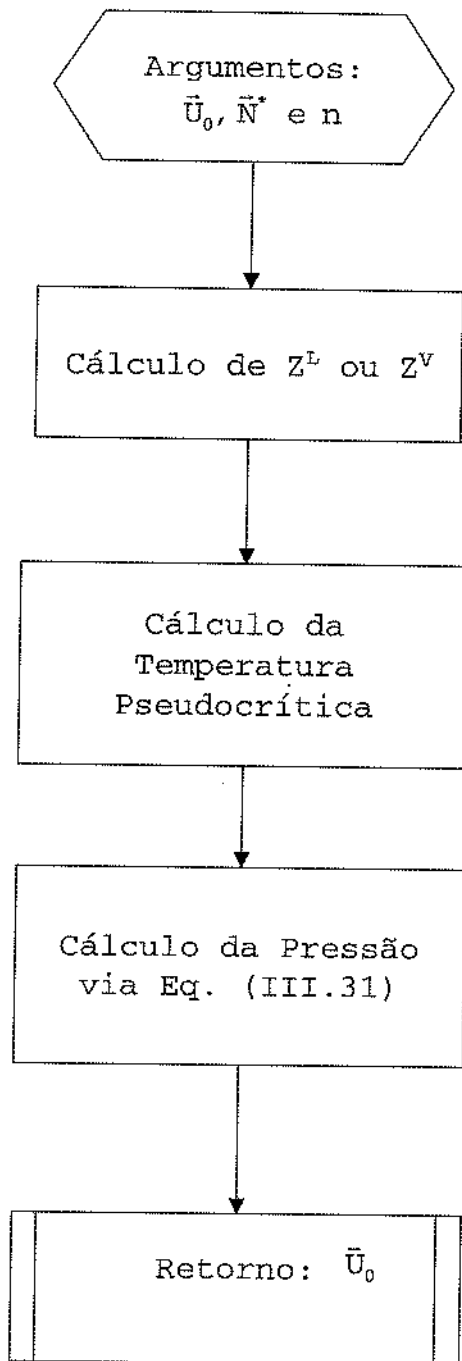


Figura III.6 Fluxograma do procedimento para a estimativa inicial ordinária.



Legenda

$$\bar{U}_0 = (P_0, T_0, N_0^V, N_0^L, \bar{x}_0, \bar{y}_0)$$

$$T_0 = T_{pc} - \Delta T$$

$$P_0 = P(T_0, \underline{V}_{pc}, z) = \bar{N}^*$$

Figura III.7. Fluxograma do procedimento para determinação da estimativa inicial com base no ponto pseudocrítico.

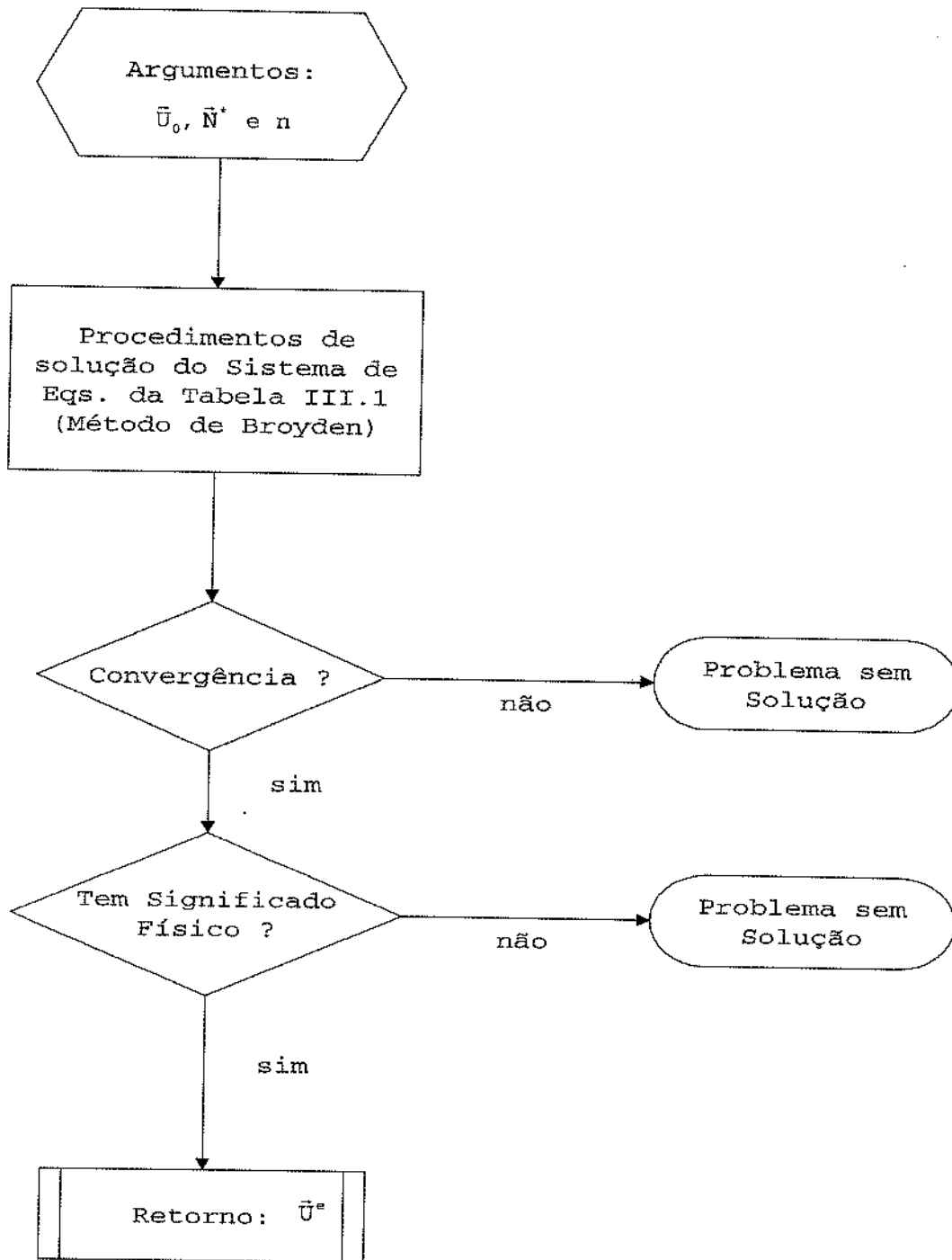


Figura III.8. Procedimento de solução iBpt.

2.7. Estimação de Parâmetros

Na modelagem de processos de extração supercrítica de óleos essenciais, a solubilidade do óleo em dióxido de carbono é um parâmetro importante na determinação das condições de operação do processo (temperatura, pressão, quantidade de dióxido de carbono e de matéria-prima). O cálculo da solubilidade através de equações de estado é um problema típico de equilíbrio de fases a altas pressões.

A representação satisfatória de misturas complexas através de equações de estado exige o conhecimento de parâmetros de interação binária. Por sua vez, a determinação dos parâmetros ótimos se baseia usualmente em medidas de equilíbrio de fases, modelos para representação do equilíbrio de fases e métodos de otimização.

Várias modificações têm sido propostas em relação à equação de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong com o objetivo de calcular o equilíbrio de fases em sistemas específicos. Em geral, essas modificações são propostas para as regras de misturas ou, para o caso de sistemas fortemente polares (por ex., álcool/ CO_2), uma forma de dependência do parâmetro atrativo com o fator acêntrico. Como o óleo essencial é formado por uma mistura de componentes de diferentes classes químicas, por exemplo: álcoois, aldeídos, terpenos, etc., tais modificações ficam restritas apenas para alguns componentes e classes químicas devido à falta de informações experimentais ou parâmetros disponíveis. Por essa razão, optou-se por desenvolver uma metodologia de estimação de parâmetros robusta que descrevesse melhor os sistemas de interesse na área de alimentos, fármacos e química fina.

A proposta deste tópico é a aplicação do método generalizado da máxima verossimilhança [Stragevitch e d'Ávila, 1997] para a determinação de parâmetros de interação binária entre o dióxido de carbono e componentes do óleo

essencial. O equilíbrio líquido-vapor foi modelado através das equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong utilizando a formulação de Asselineau et al. [1979]. Para as equações de estado foram usadas regras de mistura envolvendo dois parâmetros de interação.

A escolha do método da máxima verossimilhança deve-se ao fato do mesmo permitir que as incertezas experimentais sejam consideradas no cálculo dos parâmetros e à sua versatilidade em ajustar parâmetros utilizando simultaneamente diversos tipos de conjuntos de dados. Podem ser usados dados isotérmicos ou isobáricos para misturas com qualquer número de componentes.

2.7.1. Aplicação do Método da Máxima Verossimilhança

Na aplicação do método da máxima verossimilhança é necessário fornecer as equações do modelo físico relativo aos dados experimentais, as quais contêm os parâmetros a serem otimizados. No presente trabalho, estas são representadas pelo conjunto de equações na Tabela III.1.

A metodologia de Asselineau et al. [1979] possui a vantagem de representar simultaneamente todos os problemas básicos de equilíbrio de fases.

Os dados experimentais em ELV a altas pressões são, geralmente, do tipo P-T-x-y ou P-T-y, os quais podem ser descritos através dos procedimentos dos problemas do tipo P-N^v e T-N^v, vistos nos tópicos anteriores.

Os coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) foram determinados através das equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, Eq. (III.2), com as regras de misturas representadas pelas equações (III.3) e (III.4).

Para evitar problemas de convergência na obtenção dos parâmetros de interação adotou-se o procedimento de calcular,

para cada estimativa do par (k_{ij}, k''_{ij}) e na estimativa atual da temperatura (ou pressão) dos dados experimentais, um conjunto de pontos de equilíbrio espaçados entre si por pequenos incrementos na composição da fase líquida. Cada conjunto consiste em uma série de pontos de equilíbrio calculados a partir da região de baixas pressões, usando a metodologia desenvolvida nos tópicos anteriores, até o valor do ponto experimental de maior pressão (ou temperatura) para cada conjunto de dados experimentais disponível. Em seguida, selecionam-se os pontos de equilíbrio calculados que apresentam o menor valor do desvio absoluto entre a pressão (ou temperatura) experimental e calculada. Os pontos de equilíbrio calculados foram utilizados como fonte de estimativas iniciais para o cálculo dos pontos de equilíbrio correspondentes aos dados experimentais.

Com essas informações a função objetivo é avaliada e um novo par de parâmetros é estimado. Tal procedimento é repetido até a otimização dos parâmetros. O critério de finalização usado neste trabalho foi de 10^{-8} .

No processo de otimização utilizou-se a seguinte função objetivo:

$$S = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \left(\frac{P_{jk}^{CALC} - P_{jk}^{EXP}}{\sigma_{P_{jk}}} \right)^2 + \left(\frac{T_{jk}^{CALC} - T_{jk}^{EXP}}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^{CALC} - x_{ijk}^{EXP}}{\sigma_{x_{ijk}}} \right) + \left(\frac{y_{ijk}^{CALC} - y_{ijk}^{EXP}}{\sigma_{y_{ijk}}} \right) \right] \right\} \quad (III.35)$$

em que k representa o k -ésimo conjunto de dados experimentais, j representa o j -ésimo ponto experimental de um determinado conjunto de dados experimentais e i representa o i -ésimo componente.

2.8. Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono

A maioria dos dados experimentais sobre o equilíbrio de fases de óleos essenciais a altas pressões são de solubilidade. Em vista disso, foi desenvolvida, neste trabalho, uma metodologia para calcular a solubilidade de óleos essenciais baseada na formulação de Asselineau et al. [1979], para a solução de problemas do tipo T-N^v.

A definição de solubilidade aqui adotada se relaciona diretamente com a quantidade necessária de dióxido de carbono para solubilizar completamente uma dada amostra de óleo, conforme o processo representado na Figura III.9

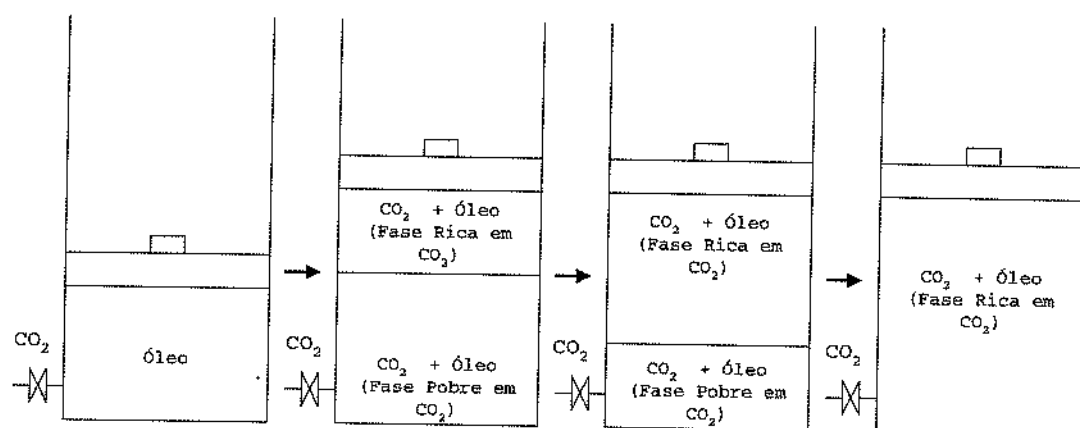


Figura III.9. Etapas do processo de solubilização de uma amostra de óleo essencial em dióxido de carbono a temperatura e pressão constantes.

Sejam $\bar{z}^* = (z_1^*, z_2^*, \dots, z_{nc-1}^*)$ e $\bar{y} = (y_1, y_2, \dots, y_{nc})$ as respectivas composições molares do óleo essencial original e da mistura final representados na Figura III.9 e seja a relação entre o número de moles dessas duas misturas representada por:

$$\gamma = \frac{N_{\text{óleo}}}{N_{\text{mistura}}}; \quad i = 1, 2, \dots, n_c - 1 \quad (\text{III.36})$$

A fase rica em CO_2 será representada por V e a fase pobre por L. Tomando por base, $N_{\text{mistura}} = 1$ mol, a composição da fase rica em CO_2 (V) quando a fase pobre (L) desaparece pode ser dada por:

$$N_i^* = z_i^* N_{\text{óleo}}^* = z_i^* \gamma \quad i = 1, 2, \dots, (n_c - 1) \quad (\text{III.37})$$

$$N_{nc}^* = N_{\text{CO}_2}^* = 1 - N_{\text{óleo}}^* = 1 - \gamma \quad (\text{III.38})$$

$$N^V = 1 \quad (\text{III.39})$$

A solubilidade será definida pela relação entre as massas de óleo e de CO_2 usadas no processo indicado na Figura III.9:

$$Sb = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{CO}_2}} = \frac{\sum_{i=1}^{nc-1} N_i^* M_i}{N_{\text{CO}_2}^* M_{\text{CO}_2}} = \frac{\gamma \sum_{i=1}^{nc-1} z_i^* M_i}{(1 - \gamma) M_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.40})$$

em que M_i e M_{CO_2} são, respectivamente, as massas moleculares dos componentes i do óleo essencial e do CO_2 .

Definindo $\alpha = T$ e $\beta = N^V$, e usando as informações nas Eqs (III.36), (III.37) e (III.38), o sistema de equações da Tabela III.1 pode ser transformado no sistema de equações da Tabela III.2. O número total de equações é $2 \cdot n_c + 4$, os dados especificados são T^*, N^V, \bar{z}^*, P e as incógnitas são $\bar{x}, \bar{y}, N^V, N^L, T$ e γ . Portanto, esse é um novo problema do tipo T - N^V que, em relação ao problema já tratado, apresenta uma nova

variável (γ) e um dado adicional (P). As coordenadas do sistema serão representadas nesse caso por:

$$\bar{U} = (T, P, N^L, N^V, \bar{x}, \bar{y}, \gamma) \quad (\text{III.42})$$

Para a solução do novo sistema de equações também será usado o método de Broyden [Press et al., 1992], e uma vez que esta seja obtida para um conjunto de dados, a solubilidade, S_b , poderá ser obtida a partir da Eq. (III.40).

Da mesma forma que o sistema de equações da Tabela III.1, o sistema da Tabela III.2 depende fortemente da estimativa inicial. Uma maior garantia de convergência foi obtida através do seguinte procedimento:

Tabela III.2.. Sistema de equações baseado no trabalho de Asselineau et al. [1979].

Equações de Balanço Molar por Componente:	$N^L x_i + N^V y_i - \gamma z_i^* = 0; i = 1, 2, \dots, n_c - 1$
	$N^L x_i + N^V y_i + \gamma - 1 = 0; i = 1, 2, \dots, n_c$
Relações de Equilíbrio:	$y_i \hat{\phi}_i^V - x_i \hat{\phi}_i^L = 0; i = 1, 2, \dots, n_c$
Equações Estequiométricas Combinadas:	$\sum_{i=1}^{n_c} x_i - \sum_{i=1}^{n_c} y_i = 0$
Balanço Molar Total:	$N^L + N^V - 1 = 0$
Equações Especificadas:	$T - T^* = 0$
	$N^V - N^{V^*} = 0$

- (i) determinação da solubilidade para uma pressão baixa P_0 , nas condições dadas $T^*, N^{V^*} = 1$ e z^* , usando uma estimativa inicial ordinária (via lei de Raoult) conforme descrição no próximo item;

- (ii) determinação da solubilidade para uma nova pressão $P_0 + \Delta P$, usando como estimativa inicial as coordenadas da solução anterior. Para o incremento na pressão foi adotado $\Delta P \leq 2$. Em caso de não convergência, novas tentativas são realizadas, até em máximo de cinco, com sucessivas reduções de ΔP à metade;
- (iii) repetição do procedimento em (ii) até que a pressão desejada seja atingida.

Desse modo, foram obtidas isotermas, em diagramas S_b vs P , que se estendem desde a região de baixas pressões até a de altas pressões.

2.8.1. Estimativa Inicial Ordinária

Aplicando-se o raciocínio usado no item 2.1 ao sistema de equações do sistema da Tabela III.2, as Eqs. III.15, III.16 e III.19 se mantêm válidas para o novo sistema, mas as Eqs. III.17, III.18 e III.20 transformam-se em:

$$x_{i,0} = \frac{z_i^* \gamma_0}{N_0^L + K_{i,0} N_0^V}; \quad (i = 1, 2, \dots, n_c - 1) \quad (\text{III.42})$$

$$x_{nc,0} = \frac{(1 - \gamma_0)}{N_0^L + K_{nc,0} N_0^V}; \quad (\text{III.43})$$

$$y_{i,0} = \frac{K_{i,0} z_i^* \gamma_0}{N_0^L + K_{i,0} N_0^V}; \quad (i = 1, 2, \dots, n_c - 1) \quad (\text{III.44})$$

$$y_{nc,0} = \frac{K_{nc,0} (1 - \gamma_0)}{N_0^L + K_{nc,0} N_0^V}; \quad (\text{III.45})$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(1 - K_{i,0}) z_i^* \gamma_0}{(1 - N_0^v) + K_{i,0} N_0^v} + \frac{(1 - K_{nc,0})(1 - \gamma_0)}{(1 - N_0^v) + K_{nc,0} N_0^v} = 0 \quad (\text{III.46})$$

Considerando os dados $T_0 = T^*$, $N_0^v = 1$, \bar{z}^* e P_0 as coordenadas ainda desconhecidas do vetor $\bar{U} = (T_0, P_0, N_0^v, N_0^L, \bar{x}_0, \bar{y}_0, \gamma_0)$ são obtidas com o seguinte procedimento:

a-) com os valores de $T_0 = T^*$, $T_{c,i}$, $T_{b,i}$, $P_{c,i}$, $P_{b,i}$ e com a Eq. (III.16) obtém-se P_i^{sat} ($i = 1, 2, \dots, n_c$);

b-) com os valores de P_0 e P_i^{sat} obtém-se $K_{i,0} = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P_0}$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$);

c-) com os valores de z_i^* , $N_0^v = N_0^L = 1$ e $K_{i,0}$ obtém-se de (III.44):

$$\gamma_0 = \frac{\left(\frac{1}{K_{nc,0}} - 1 \right)}{\left[\frac{1}{K_{nc,0}} - \sum_{i=1}^{nc-1} \frac{z_i^*}{K_{i,0}} \right]} \quad (\text{III.47})$$

d-) com os valores de γ_0 , $N_0^v = 1$, $N_0^L = 0$ e $K_{i,0}$ ($i = 1, 2, \dots, n_c$) obtém-se \bar{x}_0 e \bar{y}_0 das Eqs. (III.42) e (III.45).

3. RESULTADOS

Para uma melhor clareza, os resultados e as conclusões foram subdivididos de acordo com as metodologias propostas.

3.1. Estimação de Parâmetros

A metodologia de Estimação de Parâmetros foi aplicada aos sistemas referidos na Tabela III.3. Tal escolha está relacionada ao cálculo da solubilidade do óleo de laranja no dióxido de carbono, de interesse do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI).

Tabela III.3. Sistemas selecionados para a obtenção dos parâmetros k_{ij} e k_{ij}^* .

Sistemas	Nº de Ptos	T (K)	P (bar)	Tipo de dados	Ref.
CO ₂ /Etanol	10	313,2	60-81	P-T-x-y	Yoon et al. [1993]
CO ₂ /Etanol	23	313,4-333,4	5-105	P-T-x-y	Suzuki et al. [1990]
CO ₂ /Linalol	13	313,2-333,4	40-110	P-T-x-y	Iwai et al. [1994]
CO ₂ /α-Pineno	34	313,1-328,1	78-95	P-T-x-y	Pavlícek & Richter [1993]
CO ₂ /α-Pineno	23	313,2	46-75	P-T-y	Pavlícek & Richter [1993]
CO ₂ /d-Limoneno	20	308,2-323,2	30-95	P-T-x-y	Giacomo et al. [1989]
CO ₂ /d-Limoneno	15	313,2-333,2	39-103	P-T-y	Iwai et al. [1996]

As propriedades dos componentes puros que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros de interação são fornecidas na Tabela III.4.

Tabela III.4. Propriedades de componentes puros.

Componente	P _c (bar)	T _c (K)	T _{eb} (K)	ω^3
Etanol ¹	61,48	513,92	351,65	0,6452
Linalol ²	25,82	635,99	472,15	0,7617
α -Pineno ²	28,90	630,87	429,35	0,32417
d-Limoneno ²	27,56	661,11	451,15	0,31698
CO ₂ ¹	73,815	304,19	194,7	0,2276

¹DIPPR [1984]; ²CRC [1975]; ³Lee-Kesler (Reid et al., 1987).

Na Tabela III.5 são apresentados os parâmetros de interação obtidos sendo que, para o seu cálculo, foram usados todos os pontos experimentais disponíveis nas referências citadas na Tabela III.3.

Tabela III.5. Parâmetros de interação calculados.

Equação cúbica	PR		SRK	
Parâmetros	$k_{ij} \times 10^2$	$k''_{ij} \times 10^2$	$k_{ij} \times 10^2$	$k''_{ij} \times 10^2$
CO ₂ /Etanol	9,048	-1,414	8,543	-1,412
CO ₂ /Linalol	4,281	-3,156	4,363	-3,249
CO ₂ / α -Pineno	9,482	-2,820	10,28	-2,805
CO ₂ /d-Linomeno	10,15	1,960	9,921	-1,415

A Tabela III.6 contém o desvio padrão global da pressão e da composição da fase vapor calculados, em relação a todos os dados experimentais utilizados no cálculo dos parâmetros de interações.

Nas Figuras III.10 a III.17 são apresentadas as isotermas calculadas e os correspondentes pontos experimentais para isotermas de equilíbrio dos sistemas

binários utilizados na estimação dos parâmetros de interação binária da equação de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong.

Tabela III.6. Desvio padrão global em relação aos dados experimentais utilizados no cálculo dos parâmetros.

Equações cúbicas		PR		SRK	
Sistemas em ELV Utilizados	Nº de ptos	$\sigma_P \times 10^1$ (bar)	$\sigma_{Y_1} \times 10^3$	$\sigma_P \times 10^1$ (bar)	$\sigma_{Y_1} \times 10^3$
CO2(1)/ Etanol(2)	31	5,0	3,9	5,7	3,6
CO2(1)/ Linalol(2)	13	0,8	2,2	0,9	2,4
CO2(1)/ α -Pineno(2)	47	4,0	1,0	3,3	0,5
CO2(1)/ d-Limoneno(2)	26	3,0	0,5	1,1	0,5

Analisando os resultados das Figuras III.10 a III.17 em conjunto com os da Tabela III.6 verifica-se que ambas as equações cúbicas descrevem satisfatoriamente o equilíbrio de fases representados pelos sistemas binários experimentais utilizados na estimação dos parâmetros de interação binária.

Devido às isotermas calculadas a partir das equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, usando os parâmetros de interação binária otimizados da Tabela III.5, serem próximas, para as condições de temperatura e pressão de um mesmo conjunto de dados experimentais, a visualização gráfica comparativa entre os resultados obtidos por ambas as equações é prejudicada. Por esta razão, optou-se em representar em gráficos distintos as isotermas calculadas para cada equação cúbica utilizada e os respectivos conjuntos de dados experimentais.

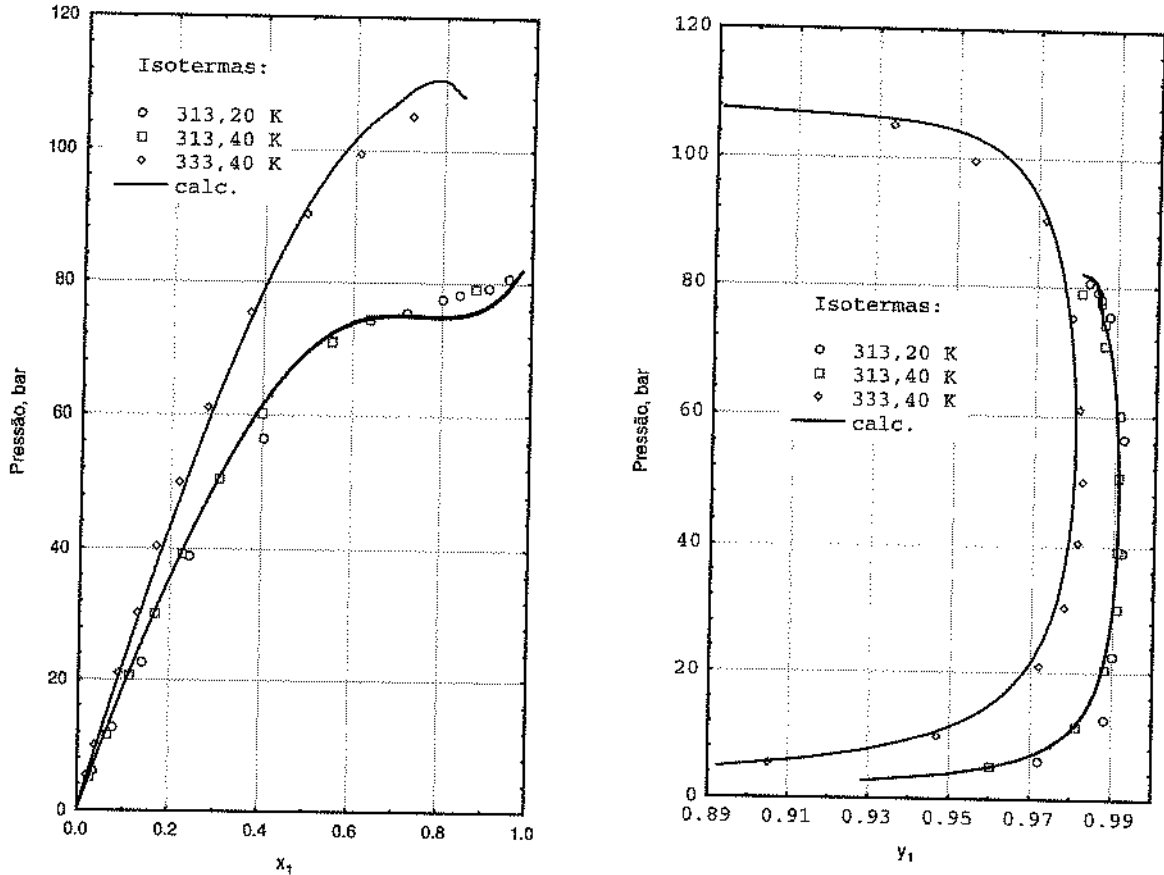


Figura III.10. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 9,048 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -1,414 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO₂/Etanol.

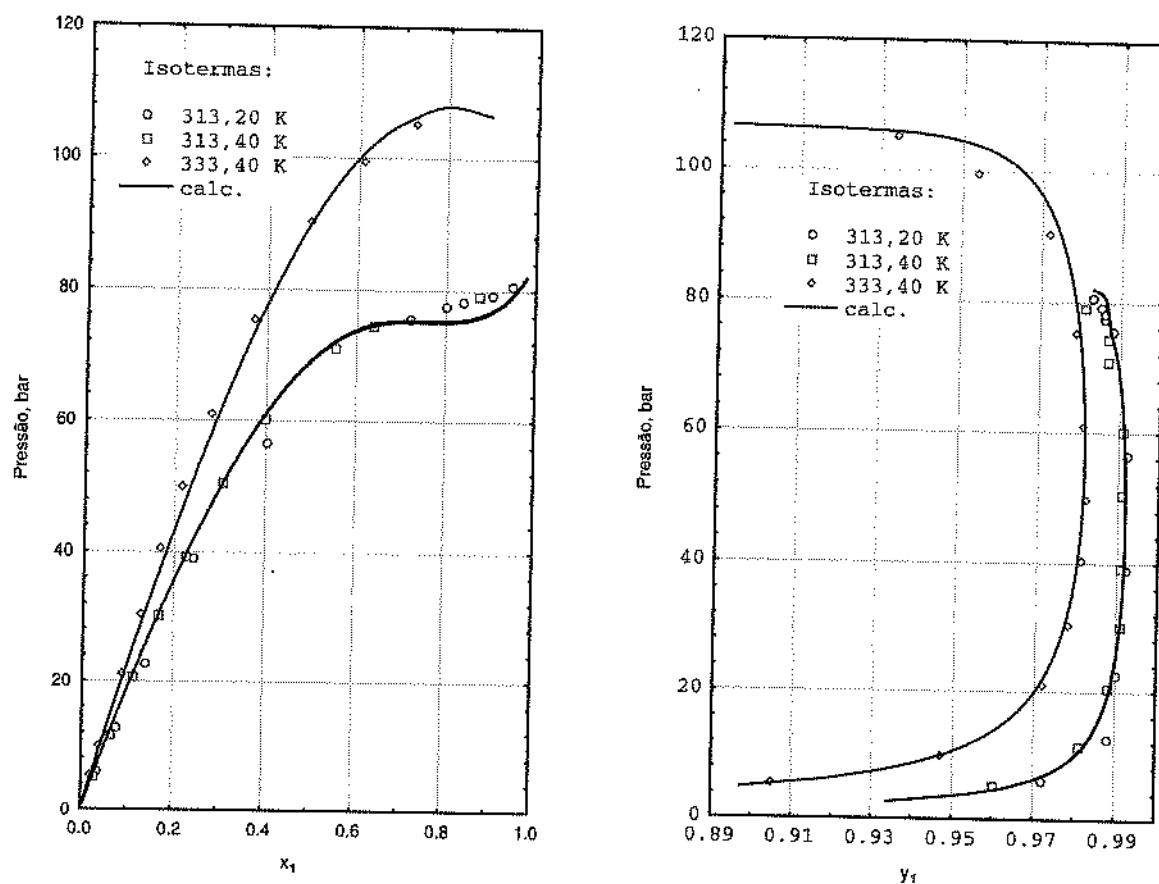


Figura III.11. Comparação entre isothermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{1,j} = 8,543 \times 10^{-2}$ e $k''_{1,j} = -1,412 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO₂/Etanol.

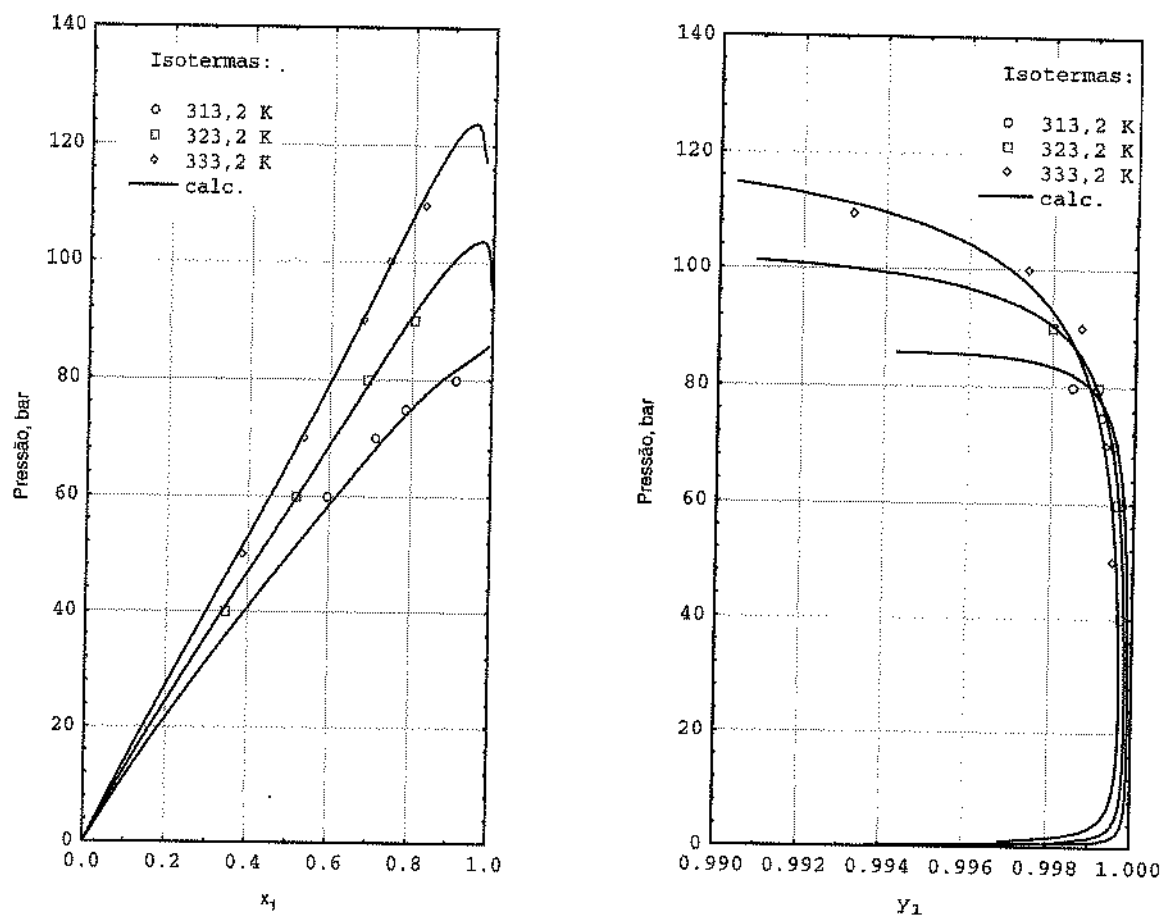


Figura III.12. Comparação entre isothermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 4,281 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -3,156 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO₂/Linalol.

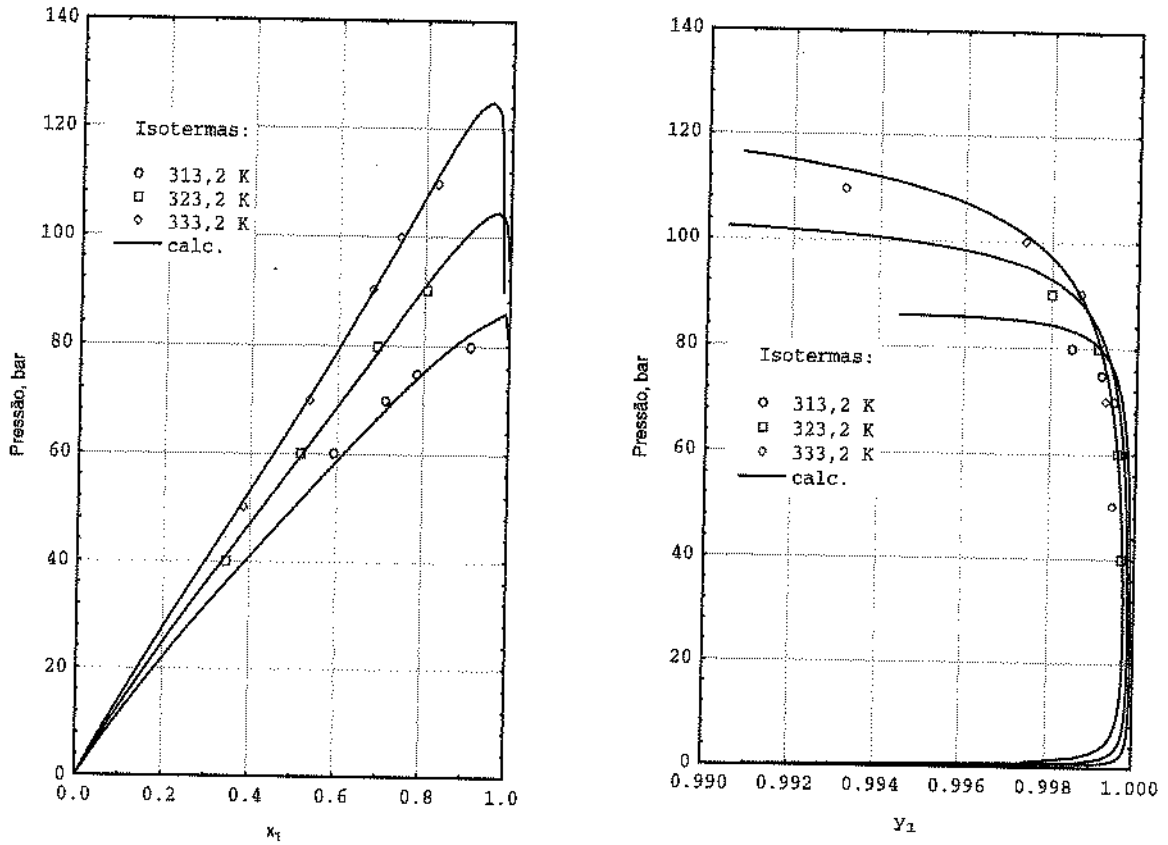


Figura III.13. Comparação entre isothermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{i,j} = 4,363 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -3,249 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário CO₂/Linalol.

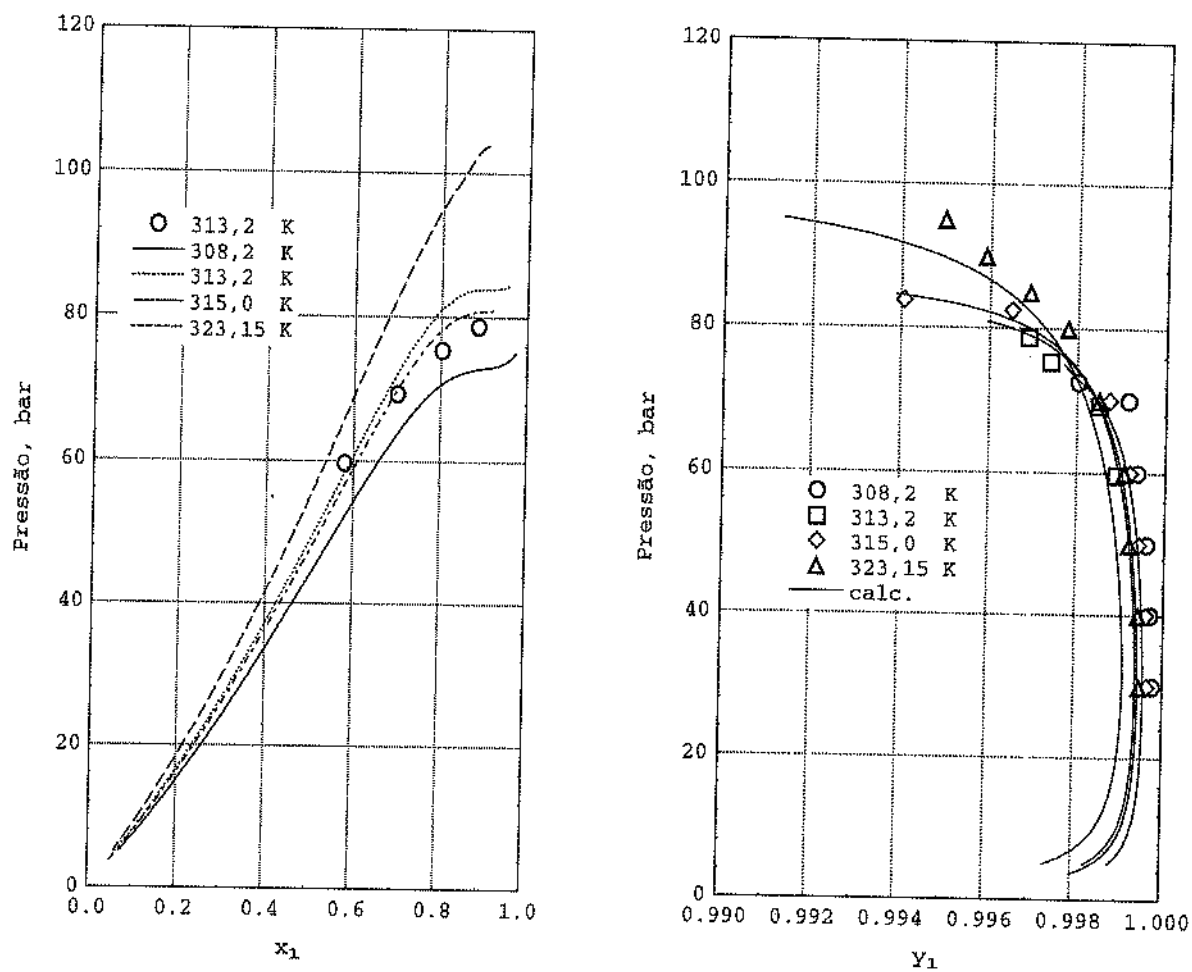


Figura III.14. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 10,15 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -1,960 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário $\text{CO}_2/\text{d-Limoneno}$.

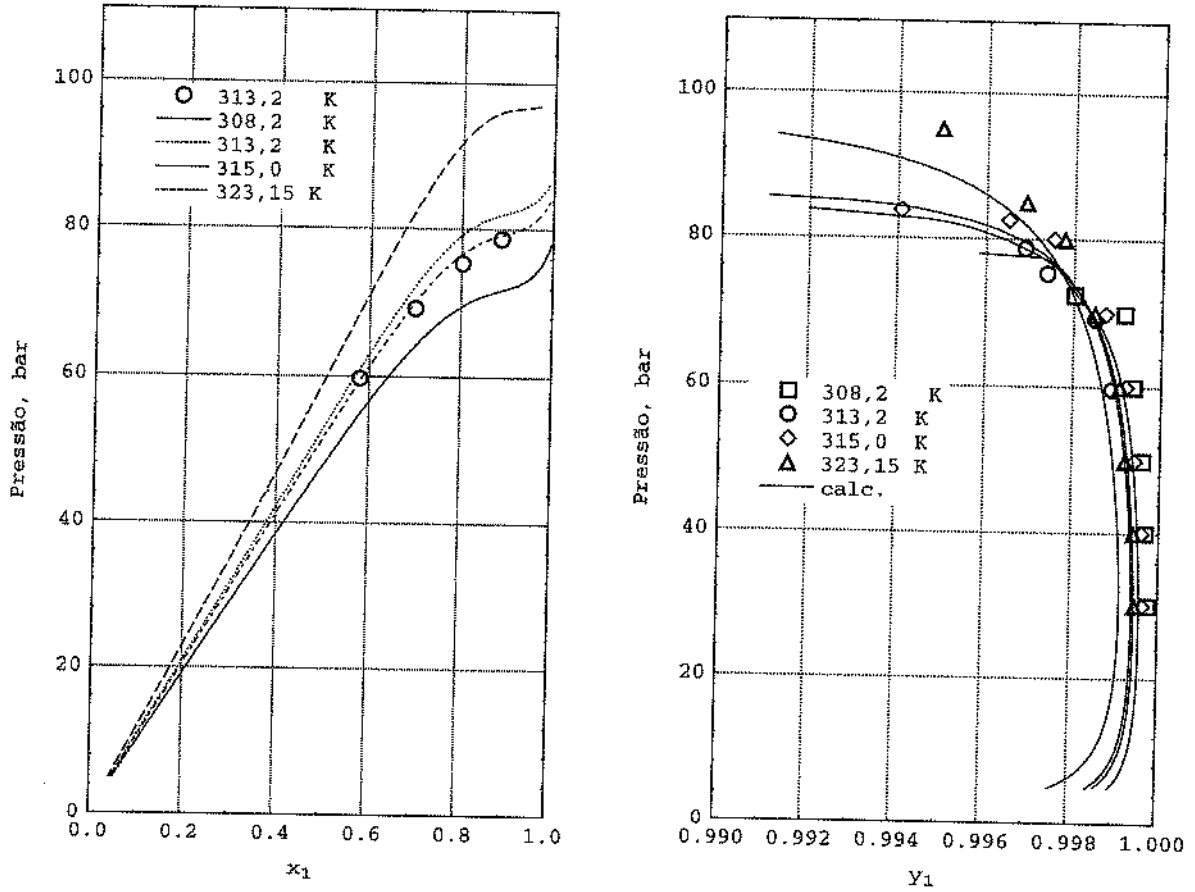


Figura III.15. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{i,j} = 9,921 \times 10^{-2}$ e $k'_{i,j} = -1,415 \times 10^{-2}$) e experimentais para o sistema binário CO₂/d-Limoneno.

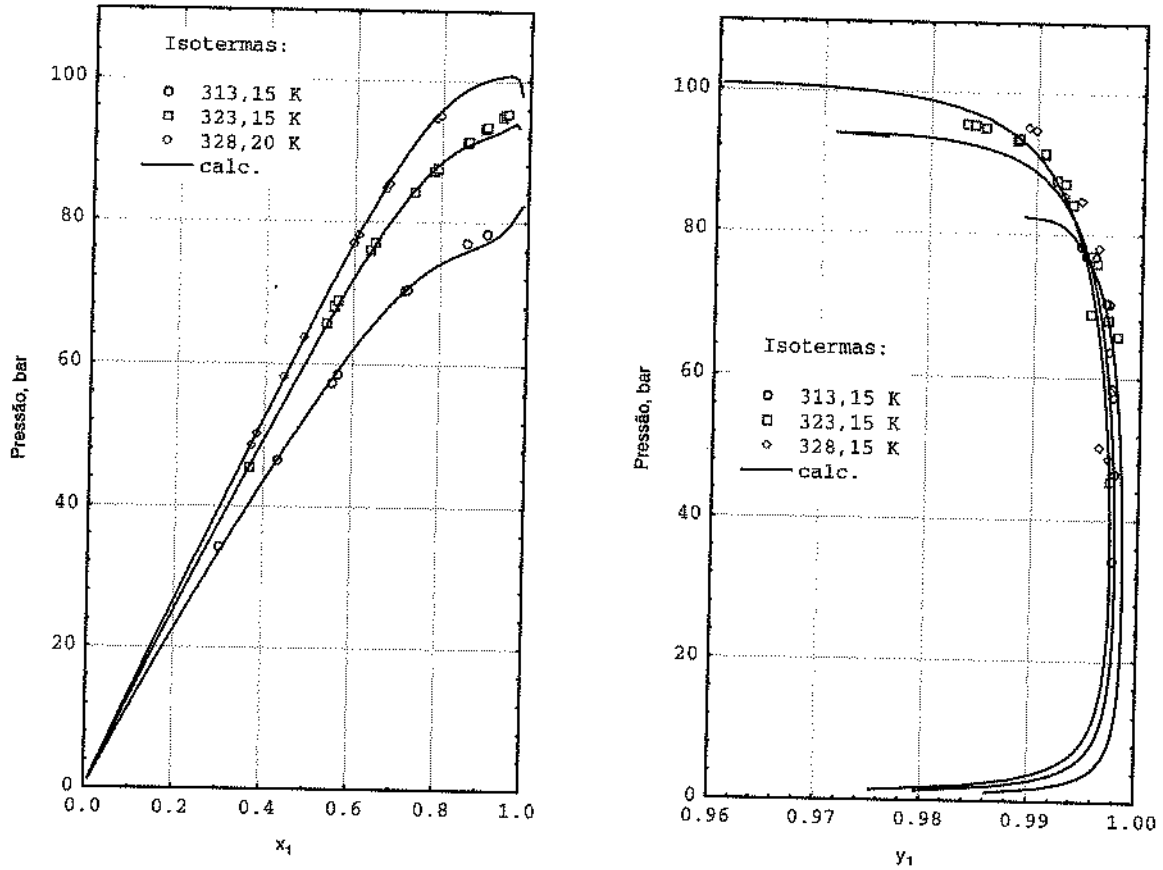


Figura III.16. Comparação entre isotermas de equilíbrio calculadas pela equação de Peng-Robinson ($k_{i,j} = 9,482 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -2,820 \times 10^{-2}$) e pontos experimentais para o sistema binário $\text{CO}_2/\alpha\text{-Pineno}$.

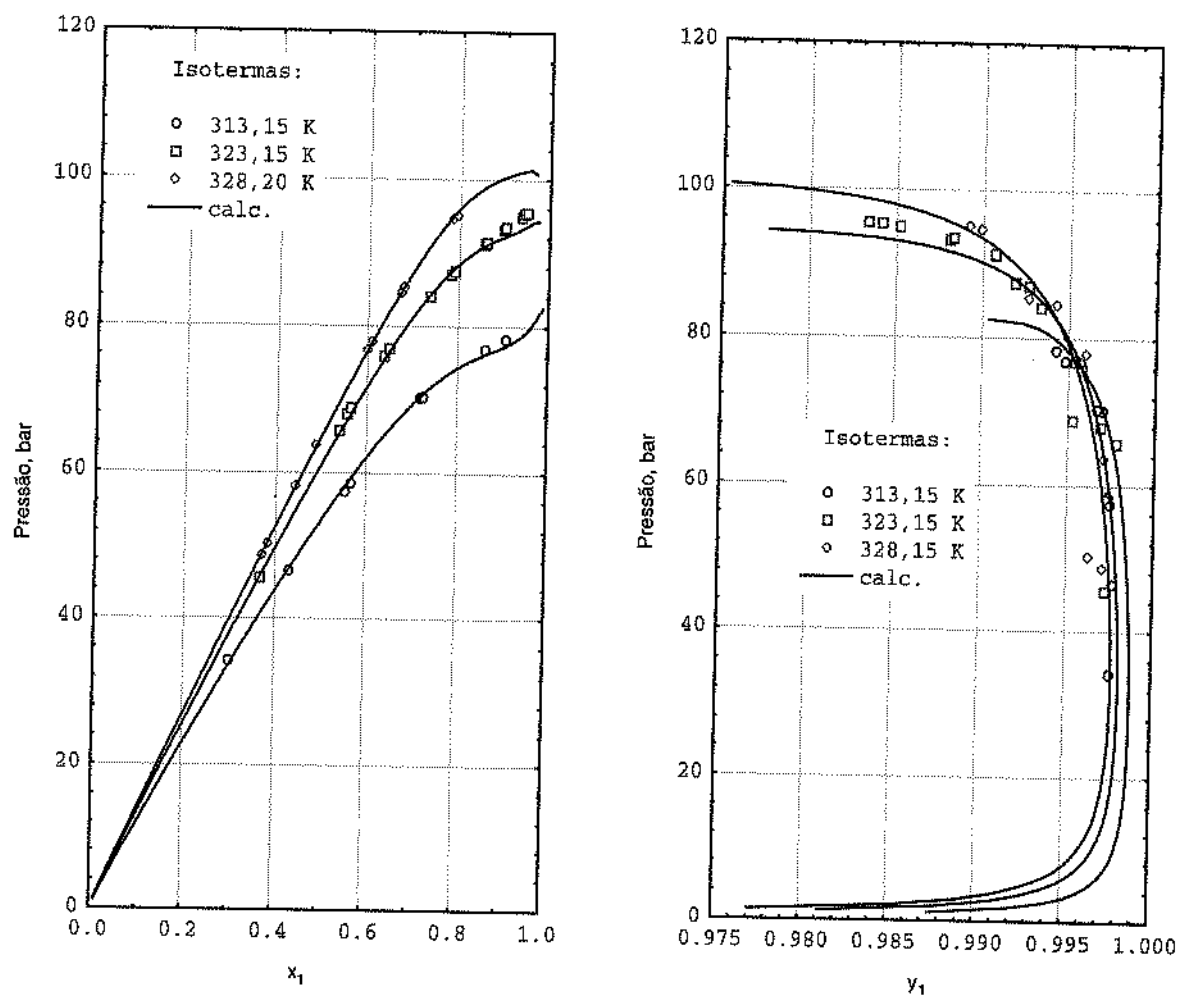


Figura III.17. Comparação entre isothermas de equilíbrio calculadas pela equação de Soave-Redlich-Kwong ($k_{i,j} = 10,28 \times 10^{-2}$ e $k''_{i,j} = -2,805 \times 10^{-2}$) e experimentais para o sistema binário $\text{CO}_2/\alpha\text{-Pineno}$.

3.2. Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono

Para exemplificar o uso da metodologia do cálculo da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono foi escolhido o óleo essencial de laranja cuja composição foi determinada por Marques [1997] e por Santana [1996].

Nas Tabelas III.7 e III.8 são dadas informações sobre a composição molar do óleo, além de pressão crítica, temperatura crítica, temperatura normal de ebulição e fator acêntrico dos seus componentes.

Na Tabela III.5 são apresentados os parâmetros de interação binária obtidos por Cardozo et al. [1997] para alguns pares de componentes do óleo essencial de laranja. Para os demais pares considerou-se $k_{ij} = k''_{ij} = 0$, tendo em vista a falta de informações.

A solubilidade do óleo essencial de laranja em dióxido de carbono foi determinada experimentalmente por Santana [1996] em função da pressão para a temperatura de 308,15 K.

Através das equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong e utilizando as composições determinadas por Santana [1996] e por Marques [1997] foi calculada a solubilidade do óleo essencial de laranja em dióxido de carbono para as condições experimentais utilizadas por Santana [1996]. Os resultados são apresentados na Tabela III.9 e na Figura III.18.

Tabela III.7. Composição molar do óleo essencial de laranja determinado por Marques [1997] e propriedades de seus componentes.

Componentes	z_i^*	$P_{c,i}$ (bar)	$T_{c,i}$ (K)	$T_{b,i}$ (K)	ω_i^4
Etanol ¹	0,0886	61,48	513,92	351,65	0,6452
Linalol ²	0,00586	25,82	635,99	472,15	0,7617
α -Terpineol ²	0,00055	29,50	635,99	493,15	0,7133
trans-2, Hexenal ²	0,00012	35,94	615,15	419,65	0,4199
Octanal ²	0,00361	27,35	620,10	444,15	0,5558
Nonanal ²	0,00053	24,80	637,67	464,15	0,6052
Decanal ²	0,00287	22,59	651,94	481,65	0,6536
Dodecanal	0,00027	18,97	675,98	484,94	0,7585
Citronelal ³	0,00050	24,05	663,86	480,65	0,5570
Neral	0,00051	25,25	699,97	502,15	0,7174
Geranial	0,00125	25,25	699,97	502,15	0,7174
β -Simensal ³	0,00012	17,64	782,72	592,58	0,6853
α -Simensal ³	0,00015	17,79	794,25	600,06	0,6749
Butirato de etila ¹	0,00100	30,6	571,00	369,15	0,4190
α -Pineno ²	0,00421	28,90	630,87	429,35	0,3242
Δ -3-Careno	0,00102	28,90	646,74	440,15	0,3242
β -Mirceno ²	0,01620	28,08	642,32	440,15	0,3425
Valenceno ³	0,00342	18,97	780,55	564,52	0,4324
d-Limoneno ²	0,94895	27,56	661,11	451,15	0,3170

DIPPR¹ [1991]; CRC² [1975]; JOBAK³ (Reid, et al., 1987); Lee - Kesler⁴ (Reid, et al., 1987).

Tabela III.8. Composição molar do óleo essencial de laranja determinado por Santana [1996] e propriedades de seus componentes.

Componentes	z_i^*	$P_{c,i}$ (bar)	$T_{c,i}$ (K)	$T_{b,i}$ (K)	ω^4
Linalol ²	0,00727	25,82	635,99	472,15	0,7617
α -Pineno ²	0,00610	28,90	630,87	429,35	0,3242
β -Mirceno ²	0,00726	28,08	642,32	440,15	0,3425
Sabineno ³	0,00177	29,35	640,12	437,15	0,3547
d-Limoneno ²	0,97760	27,56	661,11	451,15	0,3170

DIPPR¹ [1991]; CRC² [1975]; JOBAK³ (Reid, et al., 1987); Lee - Kesler⁴ (Reid, et al., 1987).

Tabela III.9. Solubilidade do óleo de laranja em dióxido de carbono a 308,15 K: comparação entre valores experimentais e valores calculados com as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK).

P	Sb	Solubilidade (mg/g) ¹				Solubilidade (mg/g) ²			
		PR	Δ	SRK	Δ	PR	Δ	SRK	Δ
Bar	(mg/g)								
50	1,7 \pm 0.1	1,44	0,26	1,28	0,42	1,83	-0,13	1,51	0,19
60	2,8 \pm 0.1	2,20	0,60	2,04	0,76	2,60	0,20	2,13	0,67
65	3,1 \pm 0.1	2,90	0,20	2,74	0,36	3,32	-0,22	2,72	0,38
70	3,6 \pm 0.1	4,14	0,54	3,96	-0,36	4,64	-1,04	3,79	-0,19
	Média		0,40		0,48		0,40		0,36

1 - composição do óleo essencial de laranja determinado por Marques [1997];

2 - composição do óleo essencial de laranja determinado por Santana [1996].

Tabela III.10. Comparação entre os desvios médios dos pontos experimentais e dos pontos calculados com os parâmetros de interação binária determinados neste trabalho.

Sistema	Nº de pontos	Temp. K	P MPa	Tipo	Referência Bibliográfica	Desvios Médios						Ref.
						Este trabalho				Ref.		
						EDE - PR		EDE - SRK		EDE - PR		
						P, MPa	Y	P, MPa	Y	P, MPa	Y	
1 CO2(1)/ Limoneno(2)	4	313,2	5,97-7,87	P-T-x-y	Iwai et al., 1996	0,183	3,15E-04	0,508	1,15E-04	6,79E-04		
2 CO2(1)/ Limoneno(2)	6	308,2	3,00-7,25	P-T-y	Giacomo et al., 1989	0,0	1,47E-04	0,0	1,58E-04	n.d		
3 CO2(1)/ Limoneno(2)	7	315,0	3,00-8,38	P-T-y	Giacomo et al., 1989	0,0	2,57E-04	0,0	2,74E-04	n.d		
4 CO2(1)/ Limoneno(2)	9	323,2	3,00-9,50	P-T-y	Giacomo et al., 1989	0,0	6,73E-04	0,0	1,11E-03	n.d		
1 CO2(1)/ Etanol(2)	10	313,2	0,60-8,07	P-T-x-y	Yoon et al., 1993	0,246	1,55E-03	2,29	1,50E-03	n.d		
2 CO2(1)/ Etanol(2)	10	313,4	0,51-7,90	P-T-x-y	Suzuki et al., 1990	0,0723	1,19E-03	0,679	1,55E-03	n.d		
3 CO2(1)/ Etanol(2)	11	333,4	0,54-10,51	P-T-x-y	Suzuki et al., 1990	0,171	1,38E-02	1,42	1,41E-02	n.d		
1 CO2(1)/ Linalool(2)	4	313,2	6,00-7,99	P-T-y	Iwai et al., 1994	0,0	4,50E-05	0,0	7,50E-05	1,00E-04		
2 CO2(1)/ Linalool(2)	4	323,2	4,00-9,00	P-T-y	Iwai et al., 1994	0,0	9,00E-05	0,0	6,50E-05	5,00E-04		
3 CO2(1)/ Linalool(2)	5	333,2	5,00-10,96	P-T-y	Iwai et al., 1994	0,0	1,84E-04	0,0	3,69E-04	6,00E-04		
1 CO2(1)/ α-Pineno(2)	8	313,2	3,42-7,82	P-T-x-y	Pavlicek, J. & Richter, M., 1993	0,0689	4,36E-04	0,631	3,69E-04	n.d		
2 CO2(1)/ α-Pineno(2)	16	323,2	4,55-9,54	P-T-x-y	Pavlicek, J. & Richter, M., 1993	0,0804	1,41E-03	0,713	8,85E-04	n.d		
3 CO2(1)/ α-Pineno(2)	10	328,2	4,86-9,51	P-T-x-y	Pavlicek, J. & Richter, M., 1993	0,0245	1,22E-03	0,257	7,59E-04	n.d		
4 CO2(1)/ α-Pineno(2)	23	313,2	4,63-7,54	P-T-y	Richter, M. & Sovova, H., 1993	0,0	2,90E-04	0,0	2,45E-04	n.d		
n.d - não disponível												

n.d - não disponível

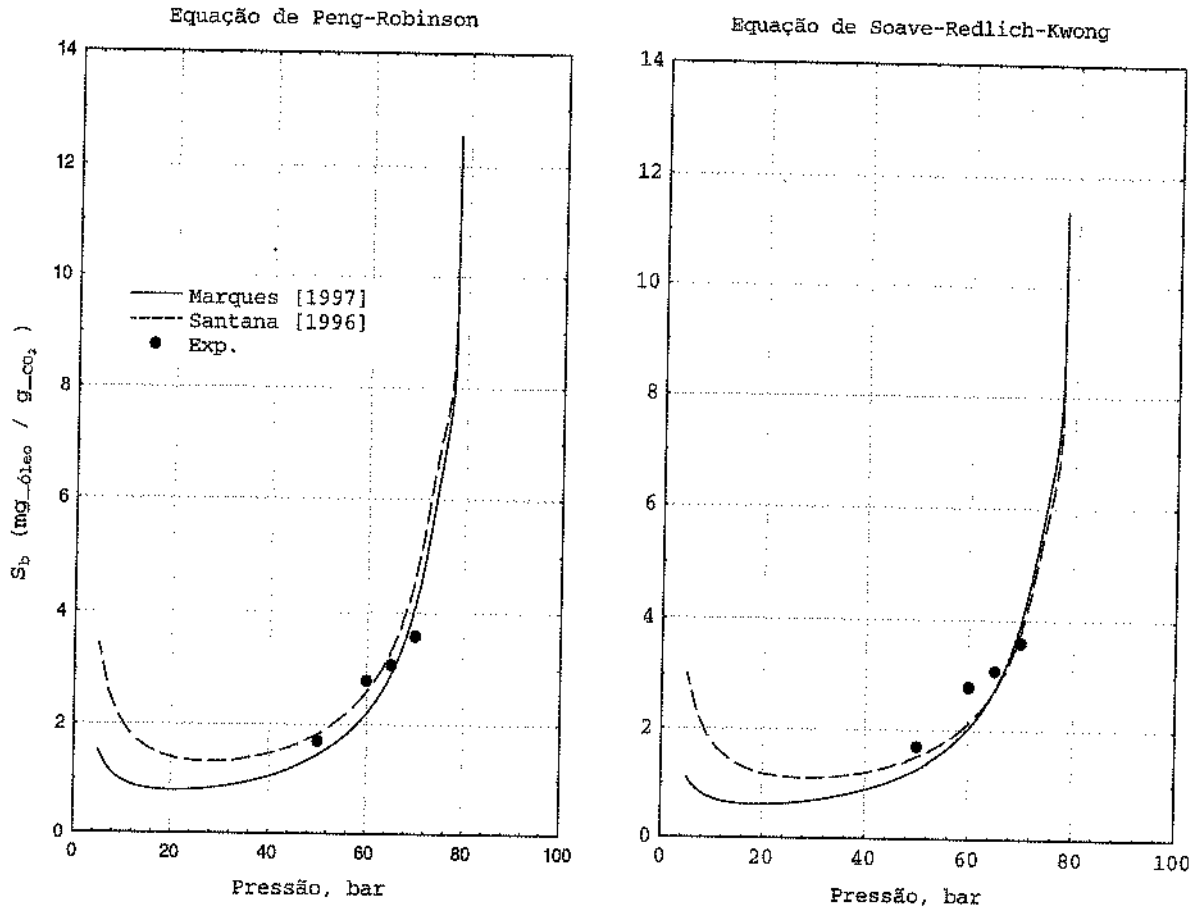


Figura III.18. Solubilidade do óleo essencial de laranja em dióxido de carbono a 308,15 K obtidas com as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. ● valores experimentais de Santana [1996]; — composição molar do óleo essencial de laranja determinado por Marques [1997]; --- composição molar do óleo essencial de laranja determinado por Santana [1996].

4. CONCLUSÕES

4.1. Estimação de Parâmetros

Os desvios médios entre pontos experimentais e pontos calculados com os parâmetros de interação binária determinados neste trabalho são, geralmente, menores que aqueles publicados nas referências da Tabela III.3. Esse fato corrobora a superioridade da metodologia utilizada em relação a outros métodos de estimação de parâmetros (vide Tabela III.10).

A utilização do método da máxima verossimilhança que leva em conta as incertezas experimentais em conjunto com a metodologia proposta para estimação dos parâmetros de interação binária das equações cúbicas mostrou-se um método robusto e eficiente, apesar do tempo computacional ser superior em relação às metodologias convencionais, que consideram como estimativa inicial os pontos experimentais disponíveis.

A metodologia proposta para cálculo dos parâmetros evita as dificuldades de convergência usualmente mencionadas para problemas de equilíbrio de fases a altas pressões, tais como: estimativa inicial e solução trivial.

Analisando os resultados apresentados na Tabela III.6, verifica-se que as equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong representam satisfatoriamente os sistemas binários analisados. Os resultados para o sistema Dióxido de carbono/Etanol devem ser enfatizados, em vista da reconhecida dificuldade para a sua representação através de equações de estado cúbicas.

4.2. Solubilidade de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono

A metodologia utilizada para o cálculo da solubilidade não apresentou as dificuldades de convergência usualmente mencionadas para problemas de equilíbrio de fases a altas pressões.

As equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, utilizadas no presente trabalho, apresentaram o mesmo desempenho na determinação da solubilidade do óleo essencial de laranja. A expectativa do seu uso para outros óleos essenciais é de que o desempenho seja similar.

Com relação à qualidade dos resultados a avaliação é dificultada pela carência de publicações sobre medidas experimentais da solubilidade do óleo essencial de laranja.

Apesar da composição do óleo essencial de laranja determinado por Marques [1997] e Santana [1996] serem diferentes, os desvios dos dados experimentais em relação aos calculados não são significativos para a região de altas pressões.

A metodologia adotada não está limitada às equações de estados usadas neste trabalho. Em princípio, qualquer equação de estado pode ser aplicada ao algoritmo desenvolvido.

5. NOMENCLATURA

a, b	parâmetros das equações PR e SRK;
K_i	coeficiente de partição do componente i entre duas fases;
$k_{i,j}$ e $k''_{i,j}$	parâmetros de interação binária das equações PR e SRK;
m_i	massa do componente i ;
M_i	peso molecular do componente i ;
n_c	número de componentes do óleo;

N_i^*	número de moles do componente i do óleo essencial;
\vec{N}^*	vetor número de moles do óleo;
N^L	número total de moles na fase pobre em dióxido de carbono;
N^V	número total de moles na fase rica em dióxido de carbono;
N_{TOT}	número total de moles;
P	pressão;
P_b	pressão normal de bolha;
P_c	pressão crítica;
P_i^{sat}	pressão de saturação do componente i ;
R	constante dos gases;
S_b	solubilidade;
T	temperatura;
T_b	temperatura normal de bolha;
T_c	temperatura crítica;
T_{eb}	temperatura normal de ebulição;
\vec{U}	vetor das variáveis do sistema;
u	constante que depende do tipo da ECE;
\underline{v}	volume específico;
w	constante que depende do tipo da ECE;
x_i	fração molar do componente i na fase pobre em dióxido de carbono;
y_i	fração molar do componente i na fase rica em dióxido de carbono;
Z^L	fator de compressibilidade da fase líquida;
Z^V	fator de compressibilidade da fase vapor;
z_i^*	fração molar do componente i do óleo essencial.

Letras Gregas

α	variável especificada;
β	variável especificada;
ω	fator acêntrico;
γ	fração molar do óleo essencial completamente solubilizado na mistura rica em dióxido de carbono;
σ	incerteza experimental;
$\hat{\phi}_i$	coeficiente de fugacidade do componente i;
$\hat{\phi}_i^L$	coeficiente de fugacidade do componente i na fase pobre em dióxido de carbono;
$\hat{\phi}_i^V$	coeficiente de fugacidade do componente i na fase rica em dióxido de carbono.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ARAÚJO, M. E., Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1997.
- [2] ASSELINEAU, L.; BOGDANIC, G. & VIDAL, J., *A Versatile Algorithm For Calculating Vapour-Liquid Equilibria*. Fluid Phase Equilibria. vol. 3, p. 273-290, 1979.
- [3] BARTON, A. F. M., CRC Solubility Parametres. Chemical Reviews, vol.75, nº 6, 1975.
- [4] BRUNNER, G., Gas Extration: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation Process. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.

- [5] CARDOZO FILHO, L., STRAGEVITCH, L., WOLFF, F. & MEIRELES, M. A. A., *The Generalized Maximum Likelihood Method Applied to High Pressure Phase Equilibrium*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, vol. 17, nº 4, pp. 481-484, 1997.
- [6] DANNER, R. P. & DAUBERT, T. E., Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - DIPPR. American Institute of Chemical Engineers, New York, a partir 1984.
- [7] FUNDAÇÃO CARGILL, 1º Simpósio de Óleos Essenciais, 27 a 28/03 - Campinas - S.P., 1986.
- [8] GIACOMO, G.; BRANDANI, V.; RE, G. D. & MUCCIANTE, V., *Solubility of Essential Oil Components in Compressed Supercritical Carbon Dioxide. Fluid Phase Equilibria*. vol. 52, pag. 405-411, 1989.
- [9] HEIDEMANN, R. A., *Computation of High Phase Equilibria. Fluid Phase Equilibria*. v. 14, pag. 55-78, 1983.
- [10] IWAI, Y.; HOSOTANI, N.; MOROTOMI, T.; KOGA, Y. & ARAI, Y., *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Linalool*. *J. Chem. Eng. Data*. vol. 39, pag. 900-902, 1994.
- [11] IWAI, Y.; MOROTOMI, T.; SAKAMOTO, K.; KOGA, Y. & ARAI, Y., *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Limonene*. *J. Chem. Eng. Data*. vol. 41, pag. 951-922, 1996.
- [12] MARQUES, D. S., Desterpenação de Óleo Essencial de laranja por Cromatografia Preparativa de Fluido Supercrítico. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de

Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1997.

[13] MICHELSEN M. L., *Multiphase Isenthalpic and Isentropic Flash Algorithms*. Fluid Phase Equilibria. vol. 33, pag. 13-27, 1987.

[14] MICHELSEN M. L., *Phase Equilibrium Calculations. What is Easy and What is Difficult ?* Fluid Phase Equilibria. vol. 17, no. 5/6, pag. 431-439, 1993.

[15] PAVLÍCEK, J. & RICHTER, M., *High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide - α -Pinene System*. Fluid Phase Equilibria. vol.90, pag. 125-133, 1993.

[16] PRESS, W. H.; VETTERLING, W. T.; TEUKOLSKY, S.A. & FLANNERY, B. P., Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

[17] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E., The Properties Gases & Liquids, 4a edition, McGraw-Hill Book Company, 1987.

[18] RICHTER, M. & SOVOVÁ, H., *The Solubility of Two Monoterpenes in Supercritical Carbon Dioxide*. Fluid Phase Equilibria. vol.85, pag. 285-300, 1993.

[19] SANTANA, H. B., Desenvolvimento de uma Metodologia para a Determinação da Solubilidade de Componentes de Óleo Essencial em Dióxido de Carbono. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de

Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996.

[20] STRAGEVITCH, L. & D'ÁVILA, S. G., *Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data*. Brazilian Journal of Chemical Engineering. vol. 14, n. 01, pag. 41-52, 1997.

[21] SUZUKI, K.; SUE, H.; ITOU, M.; SMITH, R. L.; INOMATA, H.; ARAI, K. & SAITO, S., *Isothermal Vapor-Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressure: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methanol-Ethanol, Methanol-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems*. J. Chem. Eng. Data. vol. 35, pag. 63-66, 1990.

[22] YOON, J. H.; LEE, H. S. & LEE, H., *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Methanol, Carbon Dioxide + Ethanol, and Carbon Dioxide + Methanol + Ethanol*. J. Chem. Eng. Data. vol. 38, pag. 53-55, 1993.

CAPÍTULO - IV

TRANSFERÊNCIA DE MASSA

1. INTRODUÇÃO

O objetivo da modelagem matemática de qualquer processo é identificar e descrever os principais fenômenos de interesse através de uma equação ou um sistema de equações simples que requeiram poucos parâmetros e de preferência, que estes parâmetros possuam significado físico. Este mesmo preceito deve ser aplicado na modelagem do processo de extração supercrítica.

A extração supercrítica de espécies químicas de uma matriz sólida é realizada pelo contato entre a mesma e o solvente supercrítico. Essa matriz sólida (porosa), também denominada de substrato sólido, geralmente, forma um leito fixo, através do qual o fluido supercrítico escoar e extrair as espécies químicas do substrato. Geralmente esta operação de extração caracteriza-se como um processo batelada em regime transiente.

Em uma primeira aproximação a extração com solvente supercrítico pode ser modelada matematicamente através de uma equação empírica que considere apenas os valores médios das variáveis do processo em relação ao tempo. Os coeficientes desconhecidos da equação empírica devem ser determinados através do ajuste de dados experimentais da cinética de extração. Geralmente este tipo de abordagem descreve satisfatoriamente a cinética de extração supercrítica do processo, mas os resultados obtidos são inerentes às

condições específicas do processo de extração, impedindo sua extrapolação ou utilização para outras condições operacionais desejadas. Assim, para obter-se um modelo de extração supercrítica que independa das condições de operações específicas do processo é necessário que, além de satisfazer o princípio de conservação de massa, o modelo a ser desenvolvido inclua os mecanismos de transferência de massa entre as fases envolvidas, já que estes modelos e muitos outros desenvolvidos até o momento têm como finalidade a descrição do movimento das espécies químicas no interior de um dado sistema.

Uma outra proposta na modelagem da extração supercrítica seria utilizar as equações de balanço de massa diferencial aplicados sobre toda a extensão do leito de extração supercrítica para as fases envolvidas. Assim, é possível obter-se um perfil axial de concentração da espécie química desejada ao longo de todo o leito de extração. Para obter informações da concentração das espécies químicas em um determinado período de extração e em uma posição específica do leito é necessário integrar as equações diferenciais do balanço de massa em relação ao tempo e espaço. Para integrar as equações diferenciais são necessárias informações sobre os mecanismos de transferência de massa que caracterizam o processo de extração, além dos dados do equilíbrio entre as fases envolvidas. Adicionalmente, pode-se considerar que as espécies químicas são transportadas da fase sólida para a fase supercrítica. As equações de balanço de massa diferenciais de ambas as fases podem ser acopladas através da relação de equilíbrio entre as concentrações das espécies químicas a serem extraídas das fases envolvidas. Portanto, na modelagem da extração supercrítica são necessárias três equações bem definidas. A primeira equação consiste em descrever a concentração das espécies químicas no fluido supercrítico, que se encontra nos interstícios da matriz

sólida. A segunda equação descreve o processo de difusão no interior da partícula e a terceira equação acopla as duas primeiras equações em termos da película externa de resistência que envolve a partícula.

Devido à semelhança intrínseca da extração supercrítica com o leito fixo de adsorção é possível aplicar os modelos de transferência de massa desenvolvidos para o leito fixo na modelagem da extração supercrítica.

Neste trabalho utilizou-se o modelo de difusão em sólido homogêneo aplicado ao leito fixo de adsorção na modelagem do processo de extração supercrítica. Para aplicar este modelo, é necessário conhecer o coeficiente de transferência de massa para a fase fluida, o coeficiente de difusão efetivo na fase sólida e a isoterma de adsorção linear.

O modelo de difusão em sólido homogêneo para sorção em leito fixo de partículas esféricas foi resolvido analiticamente e numericamente por Rosen [1952 e 1954]. As hipóteses deste modelo são: sistema isotérmico, escoamento unidimensional na direção axial do leito empistonado, sem dispersão axial e com isoterma linear. Segundo Brunner [1994], as hipóteses desse modelo são adequadas para descrever a maioria dos processos de extração supercrítica de óleos essenciais. Na Figura IV.1 encontra-se representado, esquematicamente, um extrator de leito fixo de partículas esféricas e alguns aspectos dos mecanismos de transporte de massa considerados.

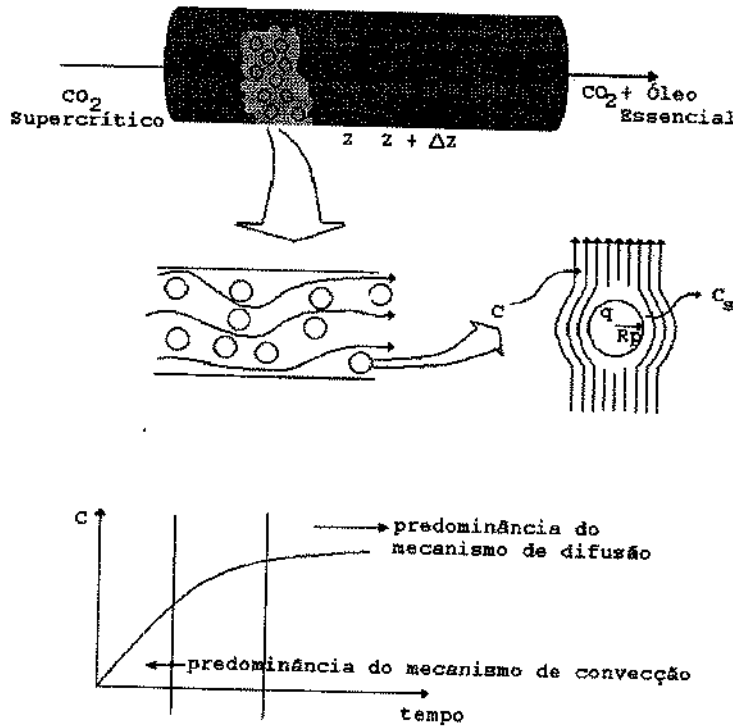


Figura IV.1. Esquema representativo de um extrator de leito fixo e dos mecanismos de transporte de massa proposto pelo modelo de difusão em sólido homogêneo.

2. METODOLOGIA

2.1. Modelo Físico

O sistema considerado consiste em um leito cilíndrico de partículas esféricas homogêneas de raio uniforme, através do qual o fluido escoia com uma velocidade constante.

À partir desse modelo obtém-se uma expressão para a concentração do efluente, $c(x, \theta)$, em função do tempo e do comprimento do leito, que na entrada do leito sofre um degrau na concentração de zero a c_0 , em $t=0$.

Para a obtenção desse resultado são necessárias certas hipóteses simplificadoras que não comprometem sua aplicação

em muitas situações práticas. As duas primeiras hipóteses são: (a) O coeficiente de transferência de massa do filme externo que encobre a partícula, h , e o coeficiente efetivo de difusão da partícula, D_{ef} , são independentes da posição x e da concentração do efluente $c(x, \theta)$. (b) O sistema possui uma isoterma de adsorção linear que sob as condições de equilíbrio pode ser determinada por $q_s = K c$, em que q_s é a concentração do material adsorvido na partícula e K é uma constante de equilíbrio efetiva definida pela expressão anterior.

2.2. Solução Exata

O problema pode ser formulado em termos das equações diferenciais de balanço de massa por componente e das condições de contorno a serem satisfeitas. Desprezando-se as variações da concentração e da velocidade na direção radial ao escoamento, e, supondo-se que a concentração dependa apenas da posição axial e do tempo, pode-se expressar a concentração do efluente através da seguinte equação:

$$-D_f \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{(\partial q / \partial t)}{m} \quad (\text{IV.1})$$

Nesta equação, v é a velocidade intersticial constante, m é o volume de vazios por volume de adsorvente, D_f é o coeficiente de dispersão axial, q é a concentração média sobre uma partícula do material adsorvido por unidade de volume de sólido e z é a variável axial.

Na formulação do problema supõe-se $v \frac{\partial c}{\partial z} \gg -D_f \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$.

Assim:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{(\partial q / \partial t)}{m} \quad (\text{IV.2})$$

Com a mudança de variáveis $x = z / m v$ e $\theta = t - z/v$, tem-se que,

$$\frac{\partial c(x, \theta)}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{1}{m v} \quad (\text{IV.4})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = - \frac{1}{v} \quad (\text{IV.5})$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial \theta} \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial \theta} \quad (\text{IV.7})$$

Substituindo as Eqs. (IV.3) a (IV.7) na Eq. (IV.2) obtém-se:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{\partial q}{\partial \theta} \quad (\text{IV.8})$$

A taxa $\partial q / \partial t = \partial q / \partial \theta$, na qual o material é adsorvido da solução pelas partículas sólidas, é determinada pelo efeito combinado de difusão, através do filme do fluido para o interior das partículas, e do sólido.

Todo o material que difunde para o interior de uma partícula deve inicialmente alcançar a superfície da partícula por difusão através de uma camada estática do

fluido que envolve a partícula. Para levar em conta o efeito desta camada idealiza-se a situação do seguinte modo. Supõe-se que um filme do fluido uniforme envolve cada partícula sólida esférica e que a concentração externa do filme seja a concentração no seio do fluido para o valor correspondente das variáveis x e θ , isto é, $c(x, \theta)$. A taxa na qual a difusão através do filme se realiza é considerada proporcional à variação de concentração através do filme, $c - \frac{q_s}{K}$. É possível que devido ao escoamento em torno da partícula, a camada estagnada de fluido não seja uniforme. Contudo, é possível escolher o valor do coeficiente h do filme do fluido de modo que $h\left(c - \frac{q_s}{K}\right)$ forneça a vazão média do material através do filme que envolve a partícula, por unidade de área da superfície. O modelo idealizado acima é válido se as partículas são pequenas o suficiente, de modo que a variação da concentração ao longo de um comprimento igual ao diâmetro da partícula seja desprezível. Isto é, requer-se que $2b \frac{\partial c}{\partial z} \ll c$, em que b é o raio da partícula. A Figura IV.2 apresenta um esquema representativo do processo de difusão do filme do fluido e do sólido.

Com essas condições, a taxa $\partial q / \partial \theta$ é dada em termos da concentração na superfície q_s , pela solução das duas equações seguintes:

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} = \frac{3h}{b^3} \left[c - \frac{q_s}{K} \right] = \frac{1}{k_f} \left[c - \frac{q_s}{K} \right] \quad (\text{IV.9})$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial \theta} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (\text{IV.10})$$

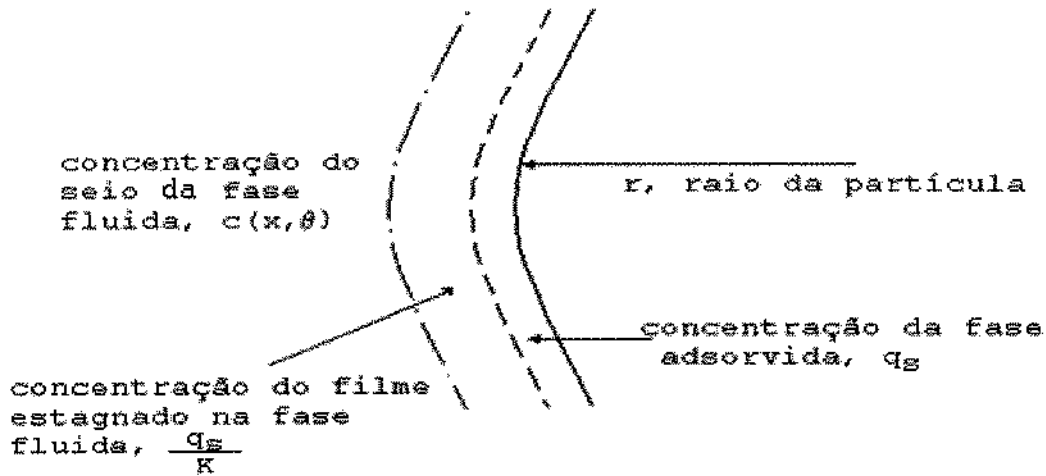


Figura IV.2. Esquema representativo do processo de difusão do filme estagnado e da partícula.

em que $q_i = q_i(r, x, \theta)$ é a concentração do material adsorvido no interior das partículas esféricas e $q_s(x, \theta) = q_i(b, x, \theta)$. A concentração média no interior da partícula é dada por

$$q(x, \theta) = \frac{3}{b^3} \int_0^b q(r, x, \theta) r^2 dr \quad (\text{IV.11})$$

As condições, inicial e de contorno, podem ser consideradas como: o leito inicialmente livre de material adsorvido e a função degrau para a concentração de entrada.

$$q_i(r, x, \theta) = 0, \quad 0 \leq r \leq b, \quad x \geq 0 \quad (\text{IV.12})$$

$$u(0, \theta) = \frac{c(0, \theta)}{c_0} = \begin{cases} 0, & \theta = t \\ 1, & \theta = t > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

Devido à linearidade do sistema a expressão $u(0, \theta) = c(x, \theta)/c_0$, obtida com essas condições, inicial e de contorno, pode ser usada para calcular a concentração do efluente para condições mais gerais do leito. O leito pode estar inicialmente em equilíbrio com um valor constante de $q(x, 0) = q_i(r, x, 0) = q_0$ e com uma concentração de entrada de c_0 para $\theta > 0$. Então, a concentração do efluente é dada por:

$$c(x, \theta) = \frac{q_0}{K} + \left(c_0 - \frac{q_0}{K} \right) u(x, \theta) \quad (\text{IV.14})$$

Para o caso em que $c_0 = 0$, a partir da Eq. (IV.14), a concentração do efluente para a eluição de uma coluna saturada é dada por:

$$c(x, \theta) = \frac{q_0}{K} [1 - u(x, \theta)] \quad (\text{IV.15})$$

A formulação matemática do problema está completa. Para a resolução do problema é necessário calcular as três funções $c(x, \theta)$, $q(x, \theta)$ e $q_i(r, x, \theta)$ que satisfaçam o sistema de equações (IV.8), (IV.9), (IV.10) e (IV.11), com as condições inicial e de contorno das equações (IV.12) e (IV.13).

A solução exata deste problema foi determinada por Rosen, [1952] e é dada pela seguinte integral imprópria, cuja determinação numérica será apresentada adiante.

$$u = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp[g(\gamma, x, v, \lambda)] \operatorname{sen}[h(\sigma, \theta, x, \gamma, v, \lambda)] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (\text{IV.16})$$

em que $g(\gamma, x, v, \lambda)$ e $h(\sigma, \theta, x, \gamma, v, \lambda)$ são funções complexas que podem ser encontradas no trabalho de Rosen [1952] para maiores detalhes.

2.3. Método Numérico

A integral da Eq.(IV.16) é oscilatória. Devido à alta oscilação do integrando para certos valores dos parâmetros, especialmente para longos períodos de tempo, a integração direta falha. Para contornar essa dificuldade foi desenvolvido um método numérico de integração especial. A integração é realizada por etapas. A maior dificuldade para realização desta integral é a escolha do intervalo de integração adequado, pois o limite de integração superior (∞) deve ser um número finito que possibilite sua integração numérica. Portanto, o maior problema consiste em definir este limite, para obter-se a convergência da integral. Rosen [1952] dividiu os intervalos de integração em três subintervalos: 0 a 0,5; 0,5 a 4,5 e 4,5 a ∞ . Esta divisão foi baseada na análise dos seguintes parâmetros dimensionais γx , $\sigma \theta$ e v . Combinando-se esses intervalos com a determinação dos zeros da função

$$\text{sen}[h(\lambda_n)] = 0 \quad n=1,2,\dots \quad (\text{IV.17})$$

foram determinados os valores dos intervalos de integração mais adequados. O método de Newton-Raphson (Press et al., 1992) foi utilizado na determinação dos zeros da Eq. (IV.17). Em seguida, a integral foi resolvida numericamente através do método do trapézio (Press et al., 1992). Esse procedimento, definição dos intervalos e integração numérica, termina quando a diferença absoluta entre a iteração anterior e posterior satisfaz um erro de 10^{-10} .

Cabe registrar que Rosen [1954] e Rasmuson [1985] também desenvolveram métodos numéricos para resolver a mesma integral oscilatória da Eq. (IV.16). Os resultados obtidos para a convergência da integral, por ambos os autores, foram idênticos ao método proposto.

2.4. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Na simulação do processo de extração supercrítica é necessário o conhecimento dos seguintes parâmetros: D_{ef} , k_f e K , que são respectivamente, coeficiente de difusão efetivo na fase sólida, coeficiente de transferência de massa da fase fluida e constante de equilíbrio efetiva da isoterma linear. Os coeficientes D_{ef} e k_f podem ser calculados por correlações empíricas ou semi-empíricas. Já a constante de equilíbrio efetiva, quando não se conhece a isoterma de adsorção, pode ser obtida conhecendo-se a concentração inicial do óleo presente no sólido (q_0) e a concentração do óleo na fase fluida em equilíbrio com q_0 , ou ainda, pelo ajuste dos dados experimentais da cinética de extração supercrítica do óleo essencial.

Para o cálculo do D_{ef} foi empregada a correlação sugerida por Wakao & Kaguei [1982], aplicada a partículas monodispersas, dada por:

$$D_{ef} = \varepsilon_p^2 D_m \quad (IV.18)$$

em que D_{ef} , ε_p e D_m são respectivamente, a difusividade efetiva do soluto (óleo essencial) dentro da fase sólida (sílica gel), a porosidade da partícula e o coeficiente de difusão molecular do soluto (óleo essencial) no solvente (dióxido de carbono).

O coeficiente de difusão molecular (D_m) foi calculado através da correlação empírica proposta por Catchpole (King *et al.*, 1993) obtida a partir do ajuste de dados experimentais do coeficiente de difusão de solutos pesados em fluidos próximos ao ponto crítico:

$$D_m = 2^{3/2} \frac{D_{11} R}{Y} \quad \rho_r < 2,5 \quad (\text{IV.19})$$

em que Y é dado por:

$$Y = \frac{\left(1 + \left(\frac{V_{c2}}{V_{c1}}\right)^{1/3}\right)^2}{\left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2}} \quad (\text{IV.20})$$

e os subscritos 1 e 2 são respectivamente, solvente e soluto. O coeficiente de auto-difusão do solvente pode ser obtido por:

$$D_{11} = \frac{D_c T_r (\rho_r^{1/3} - 0,4358 \rho_r)}{0,5642 \rho_r} \quad 0,4 \leq \rho_r \leq 2,5 \quad (\text{IV.21})$$

$$D_{11} = \frac{D_c T_r}{\rho_r} \quad \rho_r < 0,4 \quad (\text{IV.22})$$

Para solutos cíclicos, R é dado por:

$$R = 0,664 Y^{0,17} \quad 2 \leq Y \leq 10 \quad (\text{IV.23})$$

e para solutos lineares:

$$R = 0,011Y^{-2} - 0,145Y + 1,32 \quad 2^{1,5} \leq Y \leq 10 \quad (\text{IV.24})$$

$$R = 1 \quad Y \geq 2,5 \quad (\text{IV.25})$$

D_c é obtido através da equação empírica do coeficiente de difusão de Fuller/Schettler/Giddings modificada (King et al., 1993):

$$D_c = \frac{4,300 \times 10^{-7} M_1^{1/2} T_c^{0,75}}{\sum v_1^{2/3} \rho_c} \quad (\text{IV.26})$$

em que $\sum v_1$ são os volumes de difusão do solvente obtido de Reid et al., [1987].

No cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase fluida, h , foram empregadas duas correlações: a correlação proposta por Wakao & Kaguei [1982], largamente empregada na área de extração supercrítica:

$$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad 3 < Re < 3000 \quad (\text{IV.27})$$

e a correlação proposta por Lim et al., [1989], para fluidos em elevadas pressões, que considera o efeito da convecção natural em sentido contrário à convecção forçada, devido ao fluxo ascendente do solvente na coluna de extração, dada por:

$$\frac{Sh}{(Sc \cdot Gr)^{1/4}} = 1,692 \left(\frac{Re}{Gr^{1/2}} \right)^{0,356} \quad \begin{cases} 2 < Re < 10 \\ 2 < Sc < 11 \\ 78 < Gr < 3,25 \times 10^7 \end{cases} \quad (\text{IV.28})$$

em que Gr , Re , Sc e Sh são os números adimensionais de Grashof, Reynolds, Schmidt e Sherwood, respectivamente.

Para a determinação dos números adimensionais Grashof, Reynolds, Schmidt também é necessário o conhecimento da viscosidade dinâmica do solvente.

A viscosidade dinâmica do solvente (dióxido de carbono) foi calculada usando o método de Chung (Reid et al., 1987), e o efeito da pressão sobre a viscosidade foi corrigido através do método de Reichenberg (Reid et al., 1987).

Como a isoterma de adsorção para o sistema em estudo não é conhecida, a constante de equilíbrio efetiva foi obtida a partir da seguinte relação:

$$K = \frac{q_0}{c^*} \quad (\text{IV.29})$$

em que q_0 é a concentração inicial de óleo presente no sólido e c^* é a concentração do óleo na fase fluida em equilíbrio com q_0 . Para o cálculo de c^* avaliou-se o emprego de dois procedimentos:

1-) $c^* = c_{\text{sat}}$, em que a c_{sat} foi calculada usando uma equação de estado cúbica (Cardozo et al., 1997);

2-) $c^* = c_{\text{saída},i}$, em que a $c_{\text{saída},i}$ corresponde a concentração do óleo no dióxido de carbono na saída da coluna no início do experimento.

3. RESULTADOS

A desterpenação do óleo essencial de laranja é uma preocupação da indústria cítrica. O uso do óleo essencial de laranja como aromatizante, que é um subproduto da indústria cítrica, permite restabelecer o sabor e aroma do suco de laranja processado, além de ser um produto totalmente

natural. Infelizmente, o uso do óleo de essencial laranja *in natura* como aromatizante ao suco de laranja processado não é recomendado, devido à presença de uma alta concentração de terpenos em sua composição original. Apesar dos compostos terpênicos não contribuírem para o sabor, podem sofrer oxidação e produzir compostos indesejáveis tais como α -terpineol. Portanto, a desterpenação do óleo essencial de laranja é um processo que consiste em concentrar os compostos oxigenados do óleo essencial de laranja. Segundo Marques [1997], a desterpenação do óleo essencial de laranja utilizando o dióxido de carbono pressurizado consiste em quatro etapas distintas. Na primeira etapa uma coluna é recheada com sílica gel como fase estacionária, cujo objetivo é reter os componentes oxigenados do óleo essencial de laranja original. Numa segunda etapa, após a adsorção, o excesso de óleo essencial é removido do espaço intersticial entre as partículas de sílica gel através da purga com nitrogênio. Na terceira etapa, a coluna é pressurizada com dióxido de carbono em condições de temperatura e pressão controladas. Nesta etapa, após a pressurização do sistema, o dióxido de carbono pressurizado fica em contato com o óleo essencial de laranja por um longo período de tempo. Finalmente, após a estabilização das condições operacionais, inicia-se o processo de dessorção com fluxo constante de dióxido de carbono supercrítico.

A partir das condições do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja realizado por Marques [1997] foram simuladas curvas de dessorção do óleo de laranja retido na sílica gel, utilizando o modelo descrito no item anterior, para a temperatura de 313 K e pressão de 78,4 bar. As condições operacionais e as características do leito utilizadas na simulação são apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Dados operacionais e características do leito utilizados no cálculo das curvas de extração do óleo essencial de laranja obtidos de Marques [1997].

Dados	
$^1C_{sat}$ (mmol/cm ³)	0,0039
$C_{saída,i}$ (mmol/cm ³)	0,57
v (cm/s)	0,13
m	0,43
Z (cm)	67,0
q_0 (mmol/cm ³)	3,606
ϵ_p	0,45
ϵ	0,30

¹Obtido empregando uma equação de estado de Peng-Robinson segundo metodologia proposta por Cardozo et al., 1997.

O modelo de sorção proposto aplica-se apenas para sistemas monocomponentes. E como o óleo essencial de laranja é uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados foi necessário utilizar uma regra de mistura para torná-lo um pseudocomponente. A regra de mistura utilizada para a determinação das propriedades (temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico, temperatura normal de ebulição, peso molecular e densidade) necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos do processo de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja foi a média ponderada entre as propriedades e as composições das espécies químicas que constituem o óleo essencial de laranja. As temperaturas críticas, as pressões críticas, os fatores acêntricos e as temperaturas normal de ebulição das espécies químicas que constituem o óleo essencial de laranja foram obtidos na literatura e encontram-se no Capítulo II na Tabela II.3.

A partir do modelo proposto e com os dados da Tabela IV.1 foram realizados dois estudos de casos. Inicialmente, tentou-se reproduzir os dados experimentais de dessorção do óleo essencial de laranja utilizando-se as condições experimentais de temperatura, de pressão, de vazão e as características do leito empacotado com sílica gel, usadas por Marques [1997]. A partir dessas informações foram calculados os parâmetros de transferência de massa, D_{ef} e k_f , utilizando as correlações empíricas disponíveis na literatura. Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, k_f , foram testadas duas correlações empíricas: Wakao & Kaguei [1982] e Lim et al., [1989]. O objetivo foi verificar a influência da convecção natural na dessorção do óleo essencial de laranja. Ainda em relação ao coeficiente de transferência de massa, foram selecionados mais dois valores de k_f com a finalidade de verificar sua influência no processo de dessorção do óleo essencial de laranja. No cálculo da constante de equilíbrio efetiva, Eq. IV.29, a concentração c^* foi obtida através da equação de estado de Peng-Robinson, utilizando a metodologia descrita nos Capítulos II e III, ou seja $c^* = c_{sat}$.

A Tabela IV.2 contém os diferentes valores do coeficiente de transferência de massa da fase fluida empregados na construção das curvas simuladas, bem como os valores de D_{ef} e D_m utilizados em os ambos casos de estudos (c_{sat} e $c_{saída,i}$).

A Figura IV.3 contém dois gráficos. Ambos os gráficos possuem as mesmas variáveis em seus eixos de coordenadas mas, com escalas diferentes. No gráfico com a escala de tempo menor e com a escala de concentração de saída da coluna maior, encontram-se os dados experimentais do processo de dessorção do óleo essencial de laranja obtidos por Marques [1997], realizado à temperatura de 313 K e a pressão de 78,4 bar e as curvas calculadas a partir do modelo de dessorção

Tabela IV.2. Coeficientes usados nas curvas calculadas.

Coeficiente	Valor	Correlação Usada
k_f (cm/s)	$8,60 \times 10^{-2}$	Lim et al., [1989]
k_f (cm/s)	$1,30 \times 10^{-1}$	Wakao-Kaguei [1982]
k_f (cm/s)	$8,60 \times 10^{-4}$	Valor proposto
k_f (cm/s)	$8,60 \times 10^{-6}$	Valor proposto
D_{ef} (cm ² /s)	$7,55 \times 10^{-5}$	Wakao & Smith [1962]
D_m (cm ² /s)	$3,73 \times 10^{-4}$	Catchpole [King et al., 1993]

proposto, para o caso em que $c^* = c_{sat}$, para vários valores de k_f . Observa-se que o processo de dessorção do óleo essencial de laranja medido experimentalmente ocorre em um período muito inferior ao previsto. O inverso ocorre com o valor da concentração de saída experimental em relação ao seu valor previsto, independente dos valores assumidos para k_f . Estas observações podem ser melhor visualizadas através do gráfico com escala de tempo maior e com escala de concentração de saída da coluna menor. Esta situação pode ser justificada através do valor muito inferior da concentração de saturação ($c_{sat} = 0,0039$ mmol/cm³) prevista em relação à condição inicial da concentração de saída da coluna ($c_{saída,i} = 0,57$ mmol/cm³), pois de acordo com os procedimentos experimentais adotados por Marques [1997], o valor inicial da concentração de saída da coluna deveria ser próximo à condição de saturação da coluna. Portanto, o valor previsto da concentração de saturação resultou num valor da constante de equilíbrio efetiva muito elevado, $K = 928,9$, inviabilizando a predição do processo de dessorção do óleo essencial de laranja de acordo com as condições obtidas por Marques [1997].

No segundo caso de estudo, foram simuladas curvas de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja para o caso em que $c^* = c_{saída,i}$ usando o mesmo procedimento do caso

de estudo anterior. A Figura IV.4 apresenta uma comparação entre as curvas simuladas e os dados experimentais semelhante à Figura IV.3. Neste caso, a constante de equilíbrio efetiva, K , foi calculada assumindo-se que a concentração do óleo essencial de laranja, c^* , em equilíbrio com a concentração do óleo essencial de laranja adsorvido na sílica gel, q_0 , é igual à concentração inicial do óleo essencial de laranja na saída da coluna determinada por Marques [1997]. Esta hipótese está fundamentada no procedimento experimental adotado por Marques [1997]. Portanto, se $c^* = c_{saída,i} = 0,57 \text{ mmol/cm}^3$ e usando a Eq. IV.29 tem-se que $K=6,3$.

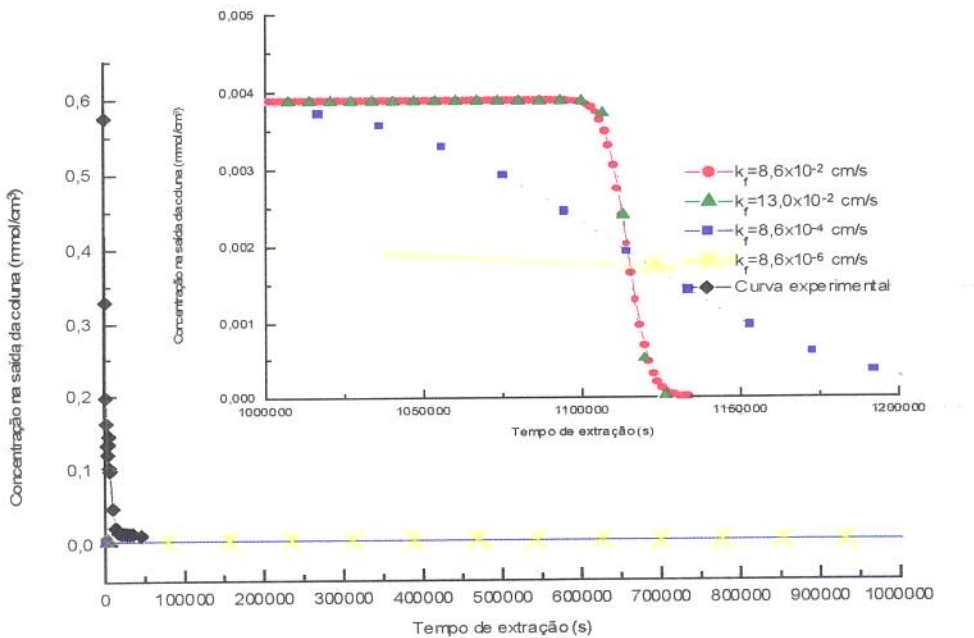


Figura IV.3. Comparação dos resultados entre os dados experimentais do processo de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja, obtidos por Marques [1997], e as curvas simuladas para o caso em que $c^* = C_{sat}$.

As curvas simuladas do processo de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja da Figura IV.4 representam satisfatoriamente o esgotamento da coluna. A

curva simulada mais representativa dos dados experimentais é a que possui o valor de k_f igual a $8,6 \times 10^{-6}$ cm/s, indicando que o coeficiente de resistência de película que envolve a superfície da partícula é pequeno.

As curvas simuladas, utilizando-se os valores dos coeficientes de transferência de massa calculados pelas correlações empíricas de Lim et al., [1989] e Wakao-Kaguei [1982] apresentaram desempenhos semelhantes na representação da curva de dessorção supercrítica experimental do óleo de laranja, em ambos casos de estudo.

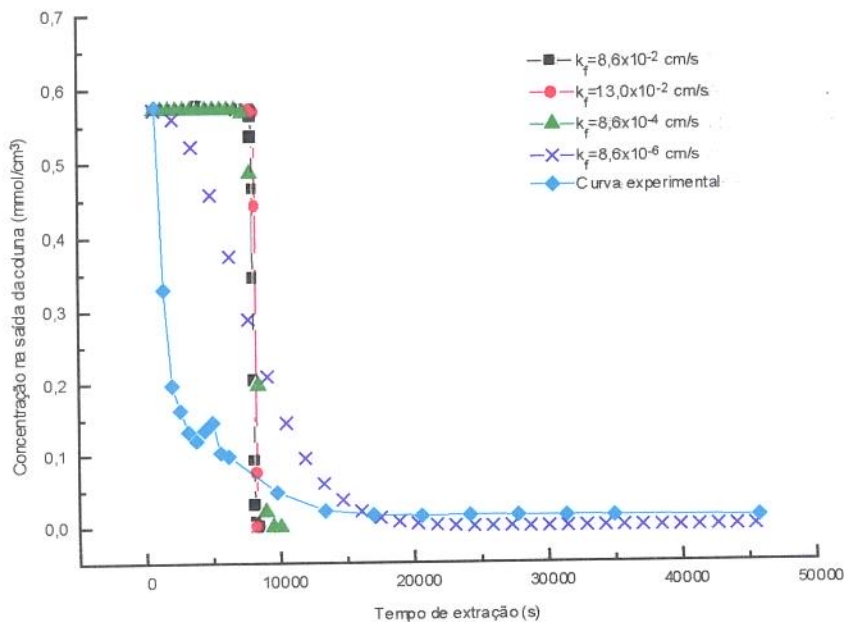


Figura IV.4. Comparação dos resultados entre os dados experimentais do processo de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja, obtidos por Marques [1997], e as curvas simuladas para o caso em que $c^* = C_{saída,i}$.

Com o objetivo de verificar-se a influência do coeficiente de difusão efetivo do soluto na matriz sólida, foram simuladas curvas dos processos de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja. Os resultados dos cálculos para ambos os casos de estudos, $c^* = C_{sat}$ e $c^* = C_{saída,i}$,

encontram-se nas Figuras IV.5 e IV.6, respectivamente. Em ambos os casos de estudos foi utilizado o mesmo conjunto de valores para os parâmetros cinéticos necessários ao modelo de dessorção proposto.

A análise dos resultados das curvas simuladas do processo de dessorção supercrítica do óleo essencial de laranja representadas nas Figuras IV.5 e IV.6 indica que as curvas simuladas com um mesmo valor de k_f e diferentes valores de D_{ef} não apresentam variações significativas nos resultados. Portanto, para a representação dos dados experimentais analisados o parâmetro cinético mais significativo é o coeficiente de transferência de massa k_f .

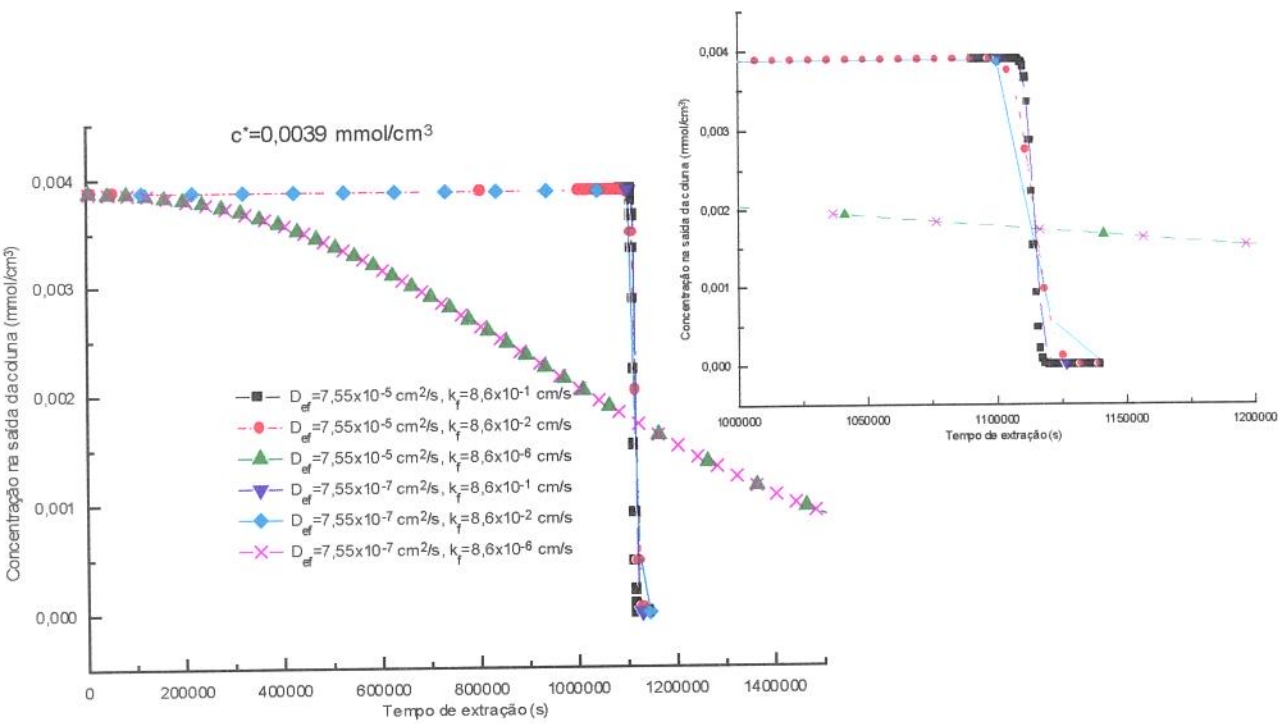


Figura IV.5. Influência da difusividade efetiva do soluto na fase sólida no modelo de difusão em sólido para $c^+ = 0.0039$ mmol/cm³.

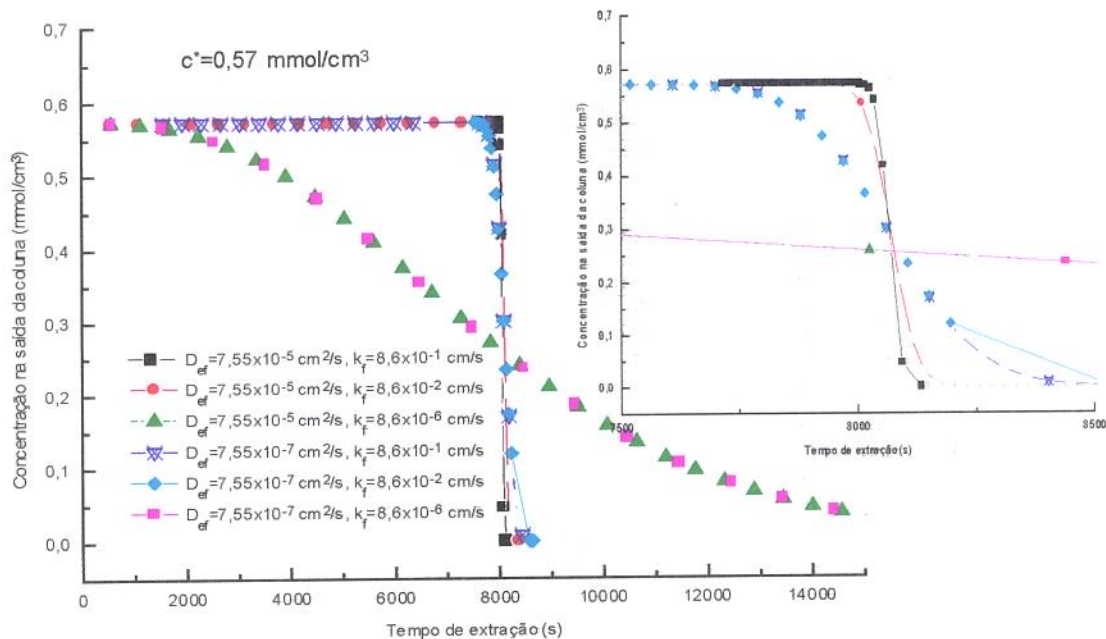


Figura IV.6. Influência da difusividade efetiva do soluto na fase sólida para $c^* = 0.57 \text{ mmol/cm}^3$.

4. CONCLUSÃO

O modelo de transferência de massa proposto mostrou-se capaz de descrever o comportamento qualitativo e quantitativo do processo de dessorção do óleo essencial de laranja para o caso em que $c^* = c_{saída,i}$. Para o caso em que $c^* = c_{sat}$ os resultados calculados não descreveram satisfatoriamente os dados experimentais de dessorção do óleo essencial de laranja.

Para a predição do c_{sat} utilizando a equação de estado de Peng-Robinson é necessário o conhecimento dos parâmetros de

interação binária de todas as espécies químicas que constituem o óleo essencial de laranja. Como eram disponíveis apenas alguns pares de parâmetros de interação binária das espécies químicas que constituem o óleo essencial de laranja, inviabilizou um cálculo exato da c_{sat} . Portanto, os desvios entre os resultados das curvas simuladas e os dados experimentais, para o caso em que $c^* = c_{sat}$, podem ser esclarecidos por este fato. Uma outra hipótese seria o efeito da dessorção não contemplado pelo modelo físico.

As correlações utilizadas na determinação do coeficiente de transferência de massa não apresentaram diferenças significativas na simulação das curvas de extração apesar da Eq. de Lim et. al. [1989] considerar o efeito da convecção natural, agindo em sentido oposto à convecção forçada (fluxo ascendente), de acordo com o procedimento experimental de Marques [1997].

Na parametrização do coeficiente de difusão efetivo observou-se, para o caso em que $c^* = 0,0039 \text{ mmol/cm}^3$, que houve uma pequena influência do coeficiente de difusão efetivo apenas para k_f igual a $8,6 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$ e $8,6 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$. Para o caso em que $c^* = 0,57 \text{ mmol/cm}^3$, observou-se uma influência maior do coeficiente de difusão efetivo para a mesma faixa de k_f na curva de extração. Para valores de k_f de ordem de grandezas inferiores, o valor do coeficiente de difusão efetivo não influenciou o comportamento da curva de extração para qualquer valor de c^* selecionado.

Em uma segunda etapa deste trabalho, os coeficientes de transferência de massa poderão ser ajustados utilizando-se os dados experimentais disponíveis.

5. NOMENCLATURA

$c = c(x, \theta)$	concentração do componente extraído na fase fluida por unidade de volume da fase fluida (mmol/cm^3).
$c_0 = c(0, \theta) = 0$	concentração do componente na fase fluida por unidade de volume da fase fluida na entrada da coluna (mmol/cm^3) para $t > 0$;
$C_{\text{saída}, i}$	corresponde a concentração do óleo no dióxido de carbono na saída da coluna no início do experimento;
C_{sat}	concentração de saturação do componente na fase fluida (mmol/cm^3);
c^*	concentração do componente da fase fluida em equilíbrio com a concentração do componente adsorvido na superfície da partícula;
D_c	coeficiente de auto-difusão do solvente no ponto crítico (m^2/s);
D_{ef}	coeficiente de difusão efetivo na matriz sólida (cm^2/s);
D_m	coeficiente de difusão molecular (cm^2/s);
d_p	diâmetro médio da partícula esférica (cm);
D_{11}	coeficiente de auto-difusão do solvente (m^2/s);
g	aceleração da gravidade (cm^2/s);
$Gr = \frac{d_p^3 g \rho \Delta \rho}{\mu^2}$	número de Grashof;
h	coeficiente de transferência de massa do filme do fluido (cm/s);
$k_f = b/3h$	resistência de transferência de massa efetiva na superfície do filme (cm/s);

K	constante de equilíbrio efetiva da isoterma linear de adsorção;
L	distância medida da entrada da coluna (cm).
m	$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$;
M_1	peso molecular do solvente (g/gmol);
M_2	peso molecular do soluto (g/gmol);
P_c	pressão crítica do solvente(atm);
$q = q(r, x, \theta)$	concentração interna do componente adsorvido por unidade de volume da partícula (mmol/cm ³);
$q_0 = q(r, x, 0)$	concentração inicial do componente adsorvido por unidade de volume da partícula (mmol/cm ³);
q_0/K	concentração inicial do componente na fase fluida por unidade de volume da fase fluida (mmol/cm ³);
r	distância radial do centro de um partícula esférica (cm);
$Re = \frac{\rho d_p v_s}{\mu}$	número de Reynolds;
b	raio da partícula esférica (cm);
$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$	número de Schmidt;
$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m}$	número de Sherwood;
t	tempo em que inicia o processo de extração (s);
T	temperatura em Kelvin;
T_r	temperatura reduzida;
$u = u(x, \theta)$ $= \frac{C(x, \theta)}{C_0}$	adimensional;

$x = \frac{(1 - \varepsilon) L}{\varepsilon v}$	tempo requerido para o fluido escoar a distância $\frac{(1 - \varepsilon) L}{\varepsilon}$ (s^{-1});.
v	velocidade linear do fluxo (velocidade intersticial) (cm/s);
V_{c1}	volume crítico do solvente (cm^3/mol);
V_{c2}	volume crítico do soluto (cm^3/mol);
v_s	velocidade superficial do fluido (cm/s);
Z	comprimento do leito fixo (cm).

Letras Gregas

ε	porosidade do leito fixo;
ε_p	porosidade da partícula;
$\gamma = \frac{3D_{ef}K}{R_p^2}$	s^{-1} ;
$v = \frac{D_{ef}K}{R_p k_f}$	adimensional;
λ	variável de integração;
$\theta = t - \frac{L}{v}$	tempo medido a partir de um ponto que é alcançado pelo fluido (s^{-1});
μ	viscosidade dinâmica do solvente (g/cm s);
ρ	densidade do solvente (g/cm^3);
ρ_c	densidade crítica do solvente (Kg/m^3);
ρ_r	densidade reduzida;
$\Delta\rho$	diferença de densidade entre a mistura em equilíbrio do óleo essencial em CO_2 e CO_2 puro (g/cm^3).

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] BRUNNER, G., Gas Extration: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation Process. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.

- [2] CARDOZO, L. F., WOLFF, F. & MEIRELES, M. A. A., *High Pressure Phase Equilibrium: Prediction of Essencial Oil Solubility*. Ciênc. Tecnol. Aliment. vol. 17(4), pag. 485-488, 1997.

- [3] CARDOZO, L. F., FERRUA, F. Q. & MEIRELES, M. A. A., *Estudo do Processo da Extração Supercrítica de Óleos Essenciais de Produtos Naturais*. Ciênc. Tecnol. Aliment. vol. 17(4), pag. 449-455, 1997.

- [4] KING, M. B. & BOTT, T. R., Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, 1993, Madaras, India.

- [5] LIM, G. B.; HOLDER, G. D. & SHAH, Y. T., Solid-Fluid Mass Transfer in a Packed Bed Under Supercritical Conditions. Supercritical Fluid Science and Technology, cap 24, pag. 379-395, 1989.

- [6] MARQUES, D. S., Desterpenação de Óleo Essencial de laranja por Cromatografia Preparativa de Fluido Supercrítico. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1997.

- [7] PRESS, W. H.; VETTERLING, W. T; TEUKOLSKY, S. A. & FLANNERY, B. P., Numerical Recipes in FORTRAN : The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [8] RASMUSON, A., *Exact Solution of Model for Diffusion in Particles and Longitudinal Dispersion in Packed Beds: Numerical Evaluation*. AIChE Journal, vol. 31, nº 3, pag. 518-520, 1985.
- [9] REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E. The Properties Gases & Liquids, 4a Edition, McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [10] ROSEN, J. B., *Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles*. The Journal of Chemical Physics, vol. 20, nº 3, pag. 387-394, 1952.
- [11] ROSEN, J. B., *General Numerical Solution for Solid Diffusion in Fixed Beds*. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 46, nº 8, pag. 1590-1594, 1954.
- [12] WAKAO, N. & KAGUEI, S., Heat and Mass Transfer in Packed Beds. Gordon and Breach Science Publishers. 1982.

CAPÍTULO - V

ANÁLISE ECONÔMICA

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como objetivo avaliar economicamente um processo de extração de produtos naturais utilizando como solvente o dióxido de carbono supercrítico ou próximo ao ponto crítico.

Foram selecionados, através da literatura, os equipamentos necessários ao processo de extração: dois vasos de extração, dois reservatórios, seis trocadores de calor, dois separadores e uma bomba, bem como as condições de operação para a extração de um produto natural selecionado.

O produto natural selecionado foi o óleo essencial de laranja que é um subproduto da indústria cítrica nacional com um grande potencial de aproveitamento no país.

Os critérios escolhidos para avaliação econômica foram: custo energético, custo de instalação de equipamentos e custo de capital.

Através das correlações obtidas da literatura, procurou-se estabelecer uma metodologia de cálculo que possibilitasse avaliar economicamente um processo de extração supercrítica baseada em plantas industriais citadas na literatura (Tabela V.1).

Houve também a necessidade de encontrar correlações adequadas que possibilitassem o cálculo de propriedades termodinâmicas e físico-químicas a altas pressões, tais como

densidade, viscosidade e condutividade térmica, necessárias nos cálculos de viabilidade econômica do processo. Utilizando-se as informações da quantidade processada, tipo de equipamento, assim como as condições de operação, foi possível estimar a viabilidade econômica da planta. Os resultados de avaliação econômica mostram-se condizentes quando comparados com os apresentados na literatura (Tabela V.1) validando as correlações utilizadas e as considerações realizadas.

Tabela V.1. Análise Econômica de Processos de Extração Supercrítica Disponíveis na Literatura.

Referência	Sistema	Capacidade ton./ano	Custo de Capital (US\$ $\times 10^6$)
Passey, [1994].	Refino do Óleo de Amendoim.	1.000	6,1
Leyers, et al., [1991].	Descafeinação do Café.	11.000	22,0
King e Boot, [1993].	Extração de Lúpulo.	5.000	16,9
Singh e Rizvi, [1994].	Fracionamento do Creme de Leite.	10.000	4,4

A motivação deste capítulo foi decorrente do crescente interesse da extração supercrítica utilizando como solvente o dióxido de carbono, por apresentar algumas características desejáveis na obtenção de produtos naturais tais como: atoxidade, não inflamabilidade, pressão crítica moderada e ponto de ebulição baixo, facilitando a separação. Uma das dificuldades encontradas é o alto custo de investimento envolvido neste processo. Portanto, uma análise econômica

rápida torna-se necessária quando se deseja implantar um processo de extração supercrítica ou próximo da região crítica.

A Tabela V.2 (Araújo, 1995) apresenta alguns componentes importantes que influenciam diretamente a análise econômica rápida de uma planta industrial. A análise desses componentes econômicos também pode ser aplicada aos processos de extração supercrítica e próximo à região crítica.

Tabela V.2. Componentes Econômicos.

Variável	Exatidão da Previsão	Possibilidade de Erro
Custo Instalado do Investimento Fixo	Boa	Grande
Capital de Giro	Razoável	Grande
Previsão do Preço do Produto	Boa	Pequeno
Tempo de Depreciação	Boa	Média
Valor de Depreciação	Ruim	Pequeno
Taxa Mínima Atrativa de Retorno	Boa	Média
Imposto Sobre a Renda	Razoável	Média

Estudos recentes de avaliação econômica sobre processos de extração supercrítica e próximo da região crítica foram realizados em processos semi-contínuos na extração de produtos naturais a partir de matrizes sólidas.

A metodologia adotada para o desenvolvimento da avaliação econômica rápida para um processo semi-contínuo de extração supercrítica ou próximo da região crítica é semelhante à abordagem realizada nos processos contínuos em relação aos itens custo de capital, custo energético e custo

de operação; embora os detalhes dos processos sejam diferentes, as pressões envolvidas são similares.

Pode-se destacar alguns resultados obtidos na avaliação econômica rápida de processos de extração próximo da região crítica citados na literatura (Passey, 1994; Leyer et al., 1991; King et al., 1987; King e Boot, 1993; Singh e Rizvi, 1994):

(i) Existe uma relação econômica entre o custo de operação e de capital por tonelada de produto, que diminui com o aumento da capacidade de produção da planta em direção a um valor limite;

(ii) O custo homem/hora sendo uma percentagem do custo total de operação, é alto para plantas com capacidade de produção baixa e diminui com o aumento da capacidade de produção da planta. O custo de capital e energia, sendo uma fração do custo total de operação, aumenta com a capacidade de produção da planta;

(iii) O custo de reposição do dióxido de carbono representa uma contribuição significativa sobre o custo total de separação caso a capacidade de produção da planta seja grande;

(iv) Em plantas em que o produto é recuperado através da redução de pressão, a contribuição do custo do dióxido de carbono reciclado, através da compressão, pode ser significativa sobre o custo total de separação, energia e capital.

O objetivo desta etapa do trabalho é então elaborar uma metodologia que possibilite realizar uma análise econômica rápida de processos de extração de produtos naturais utilizando como solvente o dióxido de carbono supercrítico ou próximo ao ponto crítico.

Esta análise é feita de forma a observar a viabilidade econômica do processo frente às variações nas condições de operação, tais como capacidade de produção da planta e mesmo quanto a diferentes tipos de materiais processados.

2. METODOLOGIA

As etapas que constituem o desenvolvimento da análise econômica rápida são as seguintes:

1-) Escolha do processo. Optou-se por um processo semi-contínuo de desterpenação do óleo essencial de laranja, devido à disponibilidade de dados na literatura e ao grande interesse econômico em desenvolver um processo que permita refinar o óleo de laranja, incorporando o preço tecnológico ao valor do produto, uma vez que o potencial de aproveitamento do óleo essencial de laranja do país é grande [Marques, 1997; Melo, 1997];

2-) Desenvolvimento do processo de extração. Nesta etapa estudou-se o fluxograma e o diagrama T-S (Temperatura vs Entropia) do processo, observando os pontos de extração (A), separação (B e D), vaporização (C e E), condensação (F e G) e recuperação do solvente (H e I). O processo foi constituído de dois extratores em série, seis trocadores de calor, dois separadores, dois reservatório e uma bomba (vide as Figuras V.1 e V.2). Na Tabela V.3 estão representadas as condições de temperatura e pressão correspondente ao diagrama T-S.

3-) Seqüência de operações do processo. Inicialmente, o óleo de laranja é alimentado ao vaso de extração T1, que contém a matriz sólida (sílica gel). Nesta etapa os compostos oxigenados (álcoois, aldeídos, terpenos, etc.) são adsorvidos na sílica gel. Em seguida, o óleo não adsorvido, contido nos

espaços vazios do leito, é arrastado pela passagem do nitrogênio, proveniente do reservatório R3, através da matriz sólida. Em seguida, o dióxido de carbono, contido no reservatório R1, é alimentado ao vaso de extração T1. O dióxido de carbono solubiliza parte do material adsorvido, esta mistura, óleo desterpenado - solvente, sofre uma redução de pressão através da válvula V1.

A passagem pelas válvulas V1 e V2 provoca uma queda de temperatura da mistura (efeito Joule-Thompson), de modo que os trocadores de calor TC1 e TC2 corrigem a temperatura para os valores definidos para as extrações em S1 e S2.

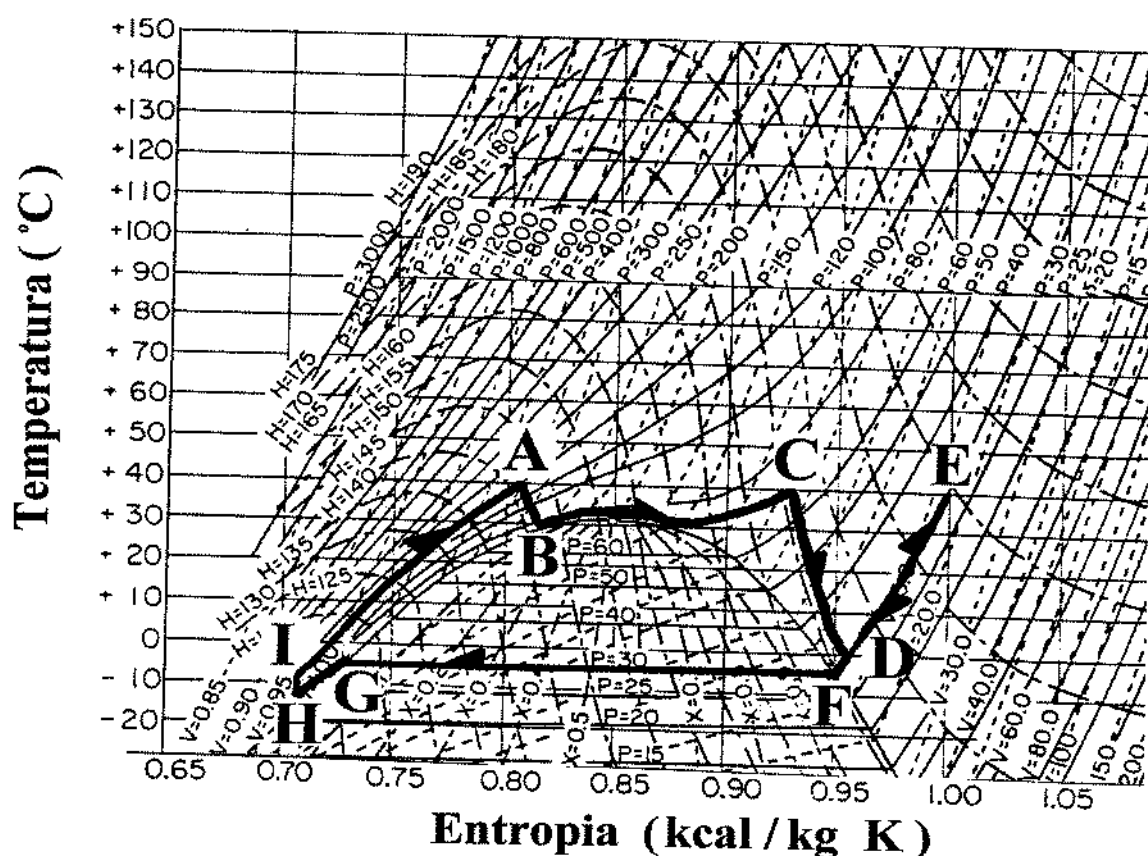


Figura V.1. Diagrama de TS para o dióxido de carbono durante o ciclo de expansão e compressão do processo proposto.

Em seguida a mistura é parcialmente separada em um tanque tipo *flash*, S1. O óleo é separado por decantação em um coletor na base do separador. Como a mistura ainda é rica em óleo torna-se necessário repetir o mesmo procedimento.

Reduz-se novamente a pressão por meio da válvula V2, corrige-se a temperatura do processo através do trocador TC2 e faz-se a separação do óleo e do solvente por meio do separador S2. Novamente, o óleo é separado por decantação em um coletor na base do separador, S2.

Tabela V.3. Condições de Operação.

Pontos	Condições	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
A	V	150	40
B	V	75	28
C	V	75	40
D	V	30	-3
E	V	30	40
F	L + V	30	-6
G	L	30	-13
H	L	150	-5
I	L	150	14

O óleo proveniente dos separadores S1 e S2 são armazenados em um reservatório R2. Em seguida, o solvente vaporizado segue para o trocador TC3, onde é resfriado até o estado de ponto de orvalho.

Antes que o solvente passe pela bomba B1 é necessário resfriá-lo um pouco abaixo do seu estado de ponto de orvalho para evitar problemas como cavitação na bomba. Esta operação é realizada através do trocador TC4.

Neste momento, as perdas do solvente são repostas pelo reservatório R1. Antes de repor o dióxido de carbono através

do R1, também é necessário garantir que o solvente repostado esteja nas mesmas condições de operação da corrente de saída do trocador TC4. Esta operação é realizada através do trocador TC6.

Após a bomba B1, o solvente líquido passa novamente pelo trocador TC3 e sofre um pré-aquecimento. Neste equipamento ocorrem portanto, os seguintes fenômenos: condensação do solvente no lado dos tubos e vaporização do solvente no lado do casco. O calor para vaporizar o solvente no lado do casco vem da condensação do solvente contido no lado dos tubos.

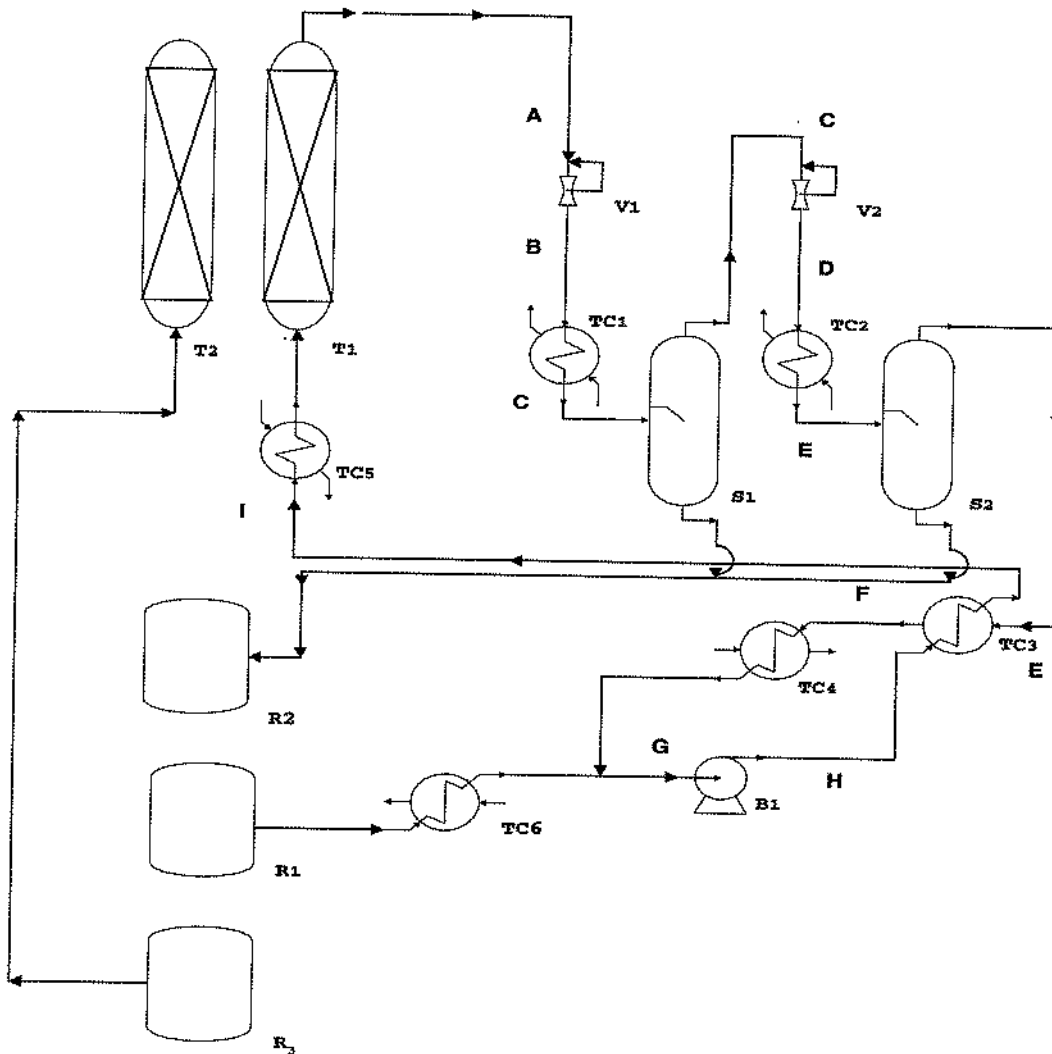


Figura V.2. Fluxograma do Processo de Extração Semi-contínuo.

Finalmente, o solvente passa pelo trocador de calor TC5 de modo que a sua temperatura seja corrigida para a temperatura do processo.

Considera-se que existe uma perda de 1% do solvente durante o processamento do produto, exigindo que o solvente seja repostado continuamente através do reservatório R1 e que a sua temperatura, antes de entrar no processo, seja corrigida através do trocador TC6;

4-) Desenvolvimento de um roteiro de cálculo para a análise rápida da viabilidade econômica do processo. Os detalhes desta etapa são extensos e serão discutidos no próximo tópico que, além das correlações para o cálculo dos custos dos equipamentos e gastos com a energia elétrica do processo, também inclui as considerações e simplificações necessárias ao cálculo rápido de viabilidade econômica do processo;

5-) Simulações realizadas. Nesta etapa, utilizou-se a metodologia proposta em seis plantas de refino do óleo essencial de laranja com capacidades anuais diferentes (800, 1200, 1600, 3200, 6400 e 10000 toneladas/ano) baseada nos dados de disponibilidade de óleo essencial de laranja *in natura* produzido no país;

6-) Análise dos resultados. Os resultados obtidos nas simulações permitiu que fosse concluído o estudo rápido da viabilidade econômica do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja utilizando como solvente o dióxido de carbono supercrítico. Estas análises são apresentadas na forma de gráficos e tabelas.

3. ROTEIRO DE CÁLCULOS

3.1. Condições de Processamento

A partir do trabalho de Marques [1997] foram selecionadas as condições de operação para a desterpenação do óleo essencial assim como, as características do leito empacotado de sílica gel.

Na temperatura de 40°C e pressão de 150 bar Marques [1997] obteve os melhores resultados na desterpenação do óleo essencial de laranja, assumiu-se então essa temperatura e pressão, como as condições de operação para o "refino" do óleo essencial de laranja.

3.2. Dimensionamento dos Extratores

Para o dimensionamento dos Extratores foi utilizado a correlação de transferência de massa determinado por Lim et al. [1989]:

$$\frac{Sh}{(Sc Gr_m)^{1/4}} = 1,692 \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^{0,356} \quad (V.1)$$

em que, os seguintes limites devem ser obedecidos:

$$2 < Re < 10, \quad 2 < Sc < 11 \text{ e } 78 < Gr_m < 3,25 \times 10^7.$$

Esta correlação foi obtida a partir de dados da cinética de extração supercrítica do naftaleno, usando o dióxido de carbono como solvente. A escolha desta correlação deve-se ao fato das condições de temperatura e pressão empregadas no processo de desterpenação do óleo essencial, resultarem em valores dos adimensionais dentro dos limites determinados pela Eq. (V.1).

Na Tabela V.4 estão representadas as propriedades físico-químicas do óleo essencial de laranja, do dióxido de carbono na temperatura e pressão de processamento do produto e as características do leito empacotado com sílica gel determinadas por Marques [1997]. Esses dados juntamente com a Eq. (V.1) foram utilizados na estimativa da altura dos vasos de extração. No Apêndice D encontra-se o roteiro de cálculo para o dimensionamento dos vasos de extração.

Após a especificação do diâmetro, da altura e do tipo de material de construção dos vasos de extração, também foi necessário especificar a posição (horizontal ou vertical) de operação do equipamento. Neste trabalho, assumiu-se que os vasos de extração operam na posição vertical, facilitando a carga e descarga da matéria-prima.

Tabela V.4. Dados sobre o Sistema Óleo Essencial de Laranja/Dióxido de Carbono.

Variável	Fonte de dados ou referência de cálculo
$\rho_{CO_2} = 777,9 \text{ kg/m}^3$	Angus et al. [1976].
$\mu_{CO_2} = 6,61 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}$	Método de Jossi, Stiel e Thodos [Reid et al. 1987].
$d_p = 8,15 \times 10^{-5} \text{ m}$	Marques [1997].
$v = 0,17 \text{ m/s}$	Marques [1997].
$\epsilon_i = 0,3$	Marques [1997].
$D_{AB} = 9,91 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	Método de Catchpole [King e Bott, 1993].
$\rho_{mistura} = 466,3 \text{ kg/m}^3$	Calculada via a equação de estado de Peng-Robinson, considerando o óleo essencial de laranja como pseudocomponente.
$S_b = 8,5 \times 10^{-3} \text{ kg de óleo/kg de CO}_2$	Calculada utilizando a metodologia do Capítulo II.

3.3. Dimensionamento dos Separadores

Os separadores foram considerados como tambores tipo *flash*. A velocidade superficial do vapor, o diâmetro e a altura foram calculados usando as equações abaixo, apresentadas por Ulrich [1984]:

$$U_g = 0,064 \text{ m/s} \left(\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad (\text{V.2})$$

$$D = \left(\frac{4\dot{V}}{\pi \rho_g U_g} \right)^{1/2} \quad (\text{V.3})$$

3.4. Dimensionamento dos Reservatórios

O reservatório R1 foi dimensionado baseado no consumo de dióxido de carbono durante o período de cinco dias, considerou-se a perda de 1% de solvente durante o processamento do óleo e a densidade do dióxido de carbono na temperatura e pressão de armazenamento. Para o reservatório R2, armazenagem do óleo, considerou-se um período de 15 dias de processamento, produção diária e a densidade do óleo na temperatura e pressão ambiente.

3.5. Dimensionamento dos Trocadores de Calor

O parâmetro mais importante no dimensionamento dos trocadores é a determinação do coeficiente global de troca térmica. Existem basicamente duas maneiras de determinar o coeficiente global de troca térmica. A primeira é utilizar os valores dos coeficientes global de troca térmica tabelados a partir das referências clássicas [Perry et al., 1997; Kern,

1980 e etc.] como valores estimados. A segunda maneira é utilizar as correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor a partir de correlações envolvendo os números adimensionais de Nusselt, Reynolds e Prandtl. Neste trabalho, optou-se pelo segundo método devido à grande inexatidão dos valores tabelados para regiões de altas pressões.

Para o cálculo dos coeficiente de transferência de calor foram utilizados correlações do tipo:

$$Nu = c Re^a Pr^b \quad (V.4)$$

Além da estimativa do coeficiente global de troca térmica também foi necessário especificar o tipo do trocador de calor. A escolha do tipo de trocador de calor foi feita de acordo com a pressão de operação e com a dimensão necessária da área de troca térmica.

Os tipos de trocadores de calor usados foram: Duplo Tubo, Múltiplo Duplo Tubo e Casco-Tubo. Este procedimento foi baseado nos trabalhos de Ulrich [1984], King e Boot [1993] e Singh e Rizvi [1994].

Nos Apêndices B e C encontram-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes globais de troca térmica, bem como, as correlações e métodos usados nas estimativas das propriedades do dióxido de carbono.

3.6. Dimensionamento da Bomba

Para a especificação da bomba foi necessário selecionar o tipo de bomba, de acordo com as condições de operação exigidas e estimar a potência requerida.

De acordo com Ulrich [1984] e King e Boot [1993] para processos envolvendo fluidos no estado supercrítico o tipo de bomba mais conveniente é do tipo centrífuga radial.

A potência pode ser calculada por:

$$W_s = \frac{q\Delta P}{\varepsilon_b} \quad (V.5)$$

3.7. Custos dos Equipamentos

O material selecionado para a construção de todos os equipamentos foi o aço inox (304) por se tratar de planta industrial de processamento de produto alimentício.

O procedimento para as estimativas dos custos dos equipamentos foi baseado nas Figuras e Tabelas de Ulrich [1984].

Os custos dos equipamentos foram atualizado através do *Chemical Engineering Plant Cost Index*. Para o mês de dezembro de 1997 o índice foi de 381,7 (Anônimos, 1997) e para o ano base, ano de confecção das Tabela e Gráficos dos custos dos equipamentos, de agosto de 1984 o índice foi de 315 (Ulrich, 1984).

A correção é dada por:

$$Cp\$ (\text{atualizado}) = Cp\$ (\text{ano base}) \times \left(\frac{381,7}{315} \right) \quad (V.6)$$

Nas Tabelas V.5 a V.9 estão representados os custos dos equipamentos, fatores de correções, tipo e dimensões para as capacidade anuais de processamento selecionadas.

Na Tabela V.7 encontram-se os custos dos dois reservatórios R1 e R2.

O reservatório R1 armazena o dióxido de carbono necessário para a reposição devido a perdas no processamento. Foi considerada uma perda de 1% do dióxido de carbono e do óleo essencial de laranja durante o processamento.

Essas perdas são minimizadas com o aumento da capacidade anual da planta.

Todas as Figuras e Tabelas propostas por Uldrich [1984] para as estimativas dos custos dos equipamentos foram transformadas em correlações. Este procedimento possibilitou codificar em um programa computacional a metodologia desenvolvida.

As correlações obtidas foram:

a-) Custo dos Vasos de Extração:

$$Cp\$ = [938,8505 - 237,433 \times D \times H \times \ln(4466,28 \times D \times H) + 4343,659 \times D \times H] \times F_{BM} \quad (V.7)$$

$$F_{BM} = 2,492 + 1,712 \times F_P \times F_M \quad (V.8)$$

$$F_P = 1,35647 + 0,0451653 \times P^{0,9588323} \quad (V.9)$$

b-) Custo dos Separadores:

$$Cp\$ = [856,187 \times (D \times H)^{0,9602014} + 995,7316 \times \log(5,137533 \times D)] \times F_{BM} \quad (V.10)$$

$$F_{BM} = 1,465397 \times F_P \times F_M + 1,64879 \quad (V.11)$$

$$F_P = 1,35647 + 0,0451653 \times P^{0,9588323} \quad (V.12)$$

Obs.: Foram selecionados os tambores tipo *flash* na posição horizontal por apresentar um menor custo.

c-) Custo dos Reservatórios:

$$Cp\$ = (2411,983 \times V^{0,638513}) \times F_{BM} \quad (V.13)$$

$$F_{BM} = 4,8 \quad (V.14)$$

Obs.: Os reservatórios são do tipo cilíndrico de aço inox.

d-) Custo da Bomba:

$$Cp\$ = 102,8215 \times Ws + 3088,78 \times Ws^{0,243697} \quad (V.15)$$

$$F_{BM} = 2,0 + 1,5 \times F_P \times F_M \quad (V.16)$$

$$F_P = -1,26528 + 0,888306 \times \ln(P) \quad (V.17)$$

Obs.: o preço do motor está incluído.

e-) Custo dos Trocadores Duplo Tubo:

$$Cp\$ = F_{BM} \times [871,193 + 142,214 \times \log(A)] \quad (V.18)$$

$$F_{BM} = 0,54 + 1,209 \times F_M \times F_P \quad (V.19)$$

$$F_P = 3,39 - 0,0183 \times P + 7,777 \times 10^{-5} \times P^2 - 123,752/P + 2099,31/P^2 \quad (V.20)$$

Obs.: $0,2 \leq A \leq 10 \text{ m}^2$.

f-) Custo dos Trocadores Múltiplo Duplo Tubo:

$$Cp\$ = F_{BM} \times 100 \times A \quad (V.21)$$

$$F_{BM} = 1,666 + 1,513 \times F_M \times F_P \quad (V.22)$$

$$F_P = 1,083 + 0,00249 \times P - 6,3 \times 10^{-6} \times P^2 - 2,042/P + 9,658553/P^2 \quad (V.23)$$

Obs.: $11 \leq A \leq 75 \text{ m}^2$.

g-) Custo do Trocador Casco-Tubo:

$$Cp\$ = F_{BM} \times [4301,0 + 358,75 \times \ln(A) \times A^{0,5} - 1136,41 \times A^{0,5} - 12312,10 \times \ln(A)/A^2] \quad (V.24)$$

$$F_{BM} = 1,666 + 1,513 \times F_M \times F_P \quad (V.25)$$

$$F_P = 1,083 + 0,00249 \times P - 6,3 \times 10^{-6} \times P^2 - 2,042/P + 9,658553/P^2 \quad (V.26)$$

Obs.: $76 \leq A \leq 1200 \text{ m}^2$.

Tabela V.5. Estimativa do Custo Atualizado para um Extrator.

	Capacidade Anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
Vazão do CO ₂ , 14,11 (kg/h) x 10 ³	21,16	28,22	56,45	112,86	176,36	
Vazão do óleo 100 essencial de laranja, kg/h	150	200	400	800	1249	
Altura, m	1,0	1,15	1,26	1,60	2,0	2,32
Diâmetro, cm	10,0	11,5	12,6	16,0	20,0	23,2
F _M ^a	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
F _P ^b	6,87	6,87	6,87	6,87	6,87	6,87
F _{BM} ^c	49,53	49,53	49,53	49,53	49,53	49,53
Cp\$ x 10 ⁴ , \$R	7,37	7,85	8,28	9,67	11,80	13,70

F_M^a = fator de correção para o tipo de material de construção; F_P^b = fator de correção para pressões acima de 1 bar de operação; F_{BM}^c = fator de correção total.

Tabela V.6. Estimativa do Custo Atualizado da Bomba.

	Capacidade Anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
Tipo	Radial Centrífuga					
ε _b	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
q x 10 ⁻³ , m ³ /s	3,72	5,58	7,44	14,9	29,7	46,5
ΔP, bar	120	120	120	120	120	120
Ws, kW	0,56	0,84	1,12	2,23	4,46	6,97
F _M	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
F _P	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99
F _{BM}	10,51	10,51	10,51	10,51	10,51	10,51
Cp\$ x 10 ³ , R\$	3,32	3,69	3,98	4,83	5,94	6,88

Tabela V.7. Estimativa do Custo Atualizado dos Reservatório.

	Capacidade Anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
R1, CO ₂	Cilindro Arredondado					
T, °C	30	30	30	30	30	30
P, bar	30	30	30	30	30	30
V, m ³	267	400	534	1068	2136	3337
F _M	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Cp\$ x10 ³ , R\$	495	644	774	1200	1870	2490
R2, óleo	Cilindro Arredondado					
T, °C	30	30	30	30	30	30
P, bar	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V, m ³	44	66	88	175	351	548
F _M	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Cp\$ x10 ³ , R\$	157	203	244	380	591	786

Tabela V.8. Estimativa do Custo Atualizado para os Separadores.

	Capacidade Anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
S1						
T, °C	40	40	40	40	40	40
P, bar	75	75	75	75	75	75
U _g , m/s	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
D, m	0,92	1,12	1,30	1,84	2,60	3,25
H, m	2,75	3,37	3,89	5,51	7,79	9,74
F _M	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
F _P	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19	4,19
F _{BM}	26,22	26,22	26,22	26,22	26,22	26,22
Cp\$ x10 ³ , R\$	87,6	122	155	282	524	788
S2						
T, °C	40	40	40	40	40	40
P, bar	30	30	30	30	30	30
U _g , m/s	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121
D, m	0,84	1,02	1,18	1,67	2,36	2,95
H, m	2,51	3,07	3,54	5,01	7,09	8,86
F _M	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
F _P	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53
F _{BM}	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50
Cp\$ x10 ³ , R\$	47,4	65,7	83,3	150	278	417

Tabela V.9.a. Estimativa do Custo Atualizado para os Trocadores de Calor.

Capacidade Anual (ton./ano)						
	800	1200	1600	3200	6400	10000
TC1						
Tipo ^a	C.T	C.T	C.T	C.T	C.T	C.T
A, m ²	299	449	598	1200	2390	3740
F _M	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
F _P	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
F _{BM}	7,15	7,15	7,15	7,15	7,15	7,15
Cp x 10 ³ , R\$	173,0	231,0	283,0	459,0	739,0	999,0
TC2						
Tipo ^a	C.T	C.T	C.T	C.T	C.T	C.T
A, m ²	502	754	1000	2010	4020	6280
F _M	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
F _P	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
F _{BM}	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64
Cp x 10 ³ , R\$	232,0	308,0	377,0	608,4	973,0	1309
TC3						
Tipo ^a	M.D.T	M.D.T	M.D.T	C.T	C.T	C.T
A, m ²	19,2	29,2	39,3	80,8	167,0	268
F _M	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
F _P	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
F _{BM}	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64
Cp\$ x10 ³ , R\$	15,4	23,5	31,6	66,2	107,0	148,8

^a D.T = Duplo Tubo; M.D.T = Múltiplo Duplo Tubo; C.T = Casco-Tubo.

Tabela V.9.b. Estimativa do Custo Atualizado para os Trocadores de Calor.

Capacidade Anual (ton./ano)						
	800	1200	1600	3200	6400	10000
TC4						
Tipo ^a	D.T	D.T	D.T	M.D.T	M.D.T	M.D.T
A, m ²	4,88	7,32	9,76	19,5	39,0	61,0
F _M	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
F _P	1,12	1,12	1,12	1,09	1,09	1,09
F _{BM}	4,59	4,59	4,59	6,64	6,64	6,64
Cp\$ x10 ³ , R\$	5,40	5,53	5,63	15,70	31,39	49,05
TC5						
Tipo ^a	M.D.T	M.D.T	C.T	C.T	C.T	C.T
A, m ²	44,2	66,3	88,4	177,0	354,0	552,0
F _M	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
F _P	1,30	1,30	1,12	1,30	1,30	1,39
F _{BM}	7,57	7,57	4,59	7,57	7,57	7,57
Cp x 10 ³ , R\$	40,6	60,8	80,0	127,3	206,6	282,9
TC6						
Tipo ^a	D.T	D.T	D.T	D.T	D.T	D.T
A, m ²	0,82	0,94	1,05	1,40	2,02	2,65
F _M	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
F _P	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12
F _{BM}	4,59	4,59	4,59	4,59	4,59	4,59
Cp\$ x10 ³ , R\$	4,78	4,83	4,86	4,96	5,09	5,18

3.8. Custo com Matéria-prima

A produção anual de suco de laranja concentrado do país está estimada em torno de 1 milhão de toneladas, gerando como subproduto 42.000 toneladas de óleo essencial de laranja *in natura*. O país exporta grande parte da produção do óleo essencial de laranja *in natura* a um baixo preço - em torno de US\$ 2,00/kg - e importa o óleo essencial de laranja refinado a um alto valor agregado. O valor do óleo essencial de laranja refinado depende do grau de refino exigido (Melo, 1997).

A partir destas informações, projetou-se uma planta industrial para o "refino" (desterpenação) do óleo essencial de laranja para seis capacidades anuais de processamento diferentes: 800, 1200, 1600, 3200, 6400 e 10000 ton/ano.

3.9. Custo com Honorários, Manutenção e Taxas Locais

Para a estimativas dos custos com honorários, manutenção e taxas locais, assumiu-se as seguintes considerações:

- a-) A planta opera em três turnos de oito horas com dois operários por turno;
- b-) O valor homem/hora em torno de 10 reais, incluindo todos os benefícios trabalhista;
- c-) Assumiu-se como taxa local, o imposto sobre produto industrializado (I.P.I) do Estado do Paraná que é de 17%.

3.10. Consumo de Utilidades

Considerou-se como utilidade os seguintes itens:

- a-) O vapor d'água médio gerado a uma pressão de 5,0 bar ($\Delta H = 505$ kcal/kg). O vapor d'água é necessário no reaquecimento

do óleo 30° API ($0,88 \text{ g/cm}^3$) utilizado nos trocadores de calor TC1, TC2 e TC5;

b-) A água fria (4°C) usada no resfriamento dos trocadores de calor TC4 e TC6;

c-) A eletricidade consumida pelo motor da bomba B1.

Na Tabela V.10 estão representados os valores estimados para os custos de cada utilidade.

Tabela V.10. Custos das Utilidades

Utilidade	Custo
Água (poço artesiano)	0,2 R\$/m ³
Eletricidade (para indústria)	0,06779 R\$/KWh
Vapor (a partir do bagaço de cana)	$8,0 \times 10^{-3}$ R\$/kg

3.11. Capital Fixo Total

O Capital fixo total foi considerado como a soma dos seguintes itens: custo total dos equipamentos, custos das tubulações, custo dos sistemas de controle, projeto de engenharia, contingências e serviços auxiliares.

Na Tabela V.11 estão representados os valores de cada item considerado para as seis capacidades anuais de processamento estimadas.

3.12. Insumos

Considerou-se como insumos os seguintes itens: os custos da matéria-prima, reposição diária da carga da sílica gel para os dois vasos de extração e do dióxido de carbono de reposição.

Estimou-se o custo do quilograma da sílica gel em seis reais [Saguaragi, 1998] e do quilograma do dióxido de carbono em 0,08 reais.

Na Tabela V.12 estão representados os custos dos insumos para cada capacidade anual de processamento selecionada.

Tabela V.11. Capital Fixo Total.

	Capacidade Anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
Equipamentos						
Extratores (2) R\$ $\times 10^6$	0,147	0,157	0,166	0,193	0,236	0,273
Separadores (2) R\$ $\times 10^6$	0,135	0,188	0,238	0,432	0,802	1,200
Trocadores (6) R\$ $\times 10^6$	0,472	0,634	0,782	1,281	2,062	2,795
Reservatórios (2) $\times 10^6$	0,654	0,847	1,018	1,584	2,466	3,279
Bomba (1) R\$ $\times 10^6$	0,0033	0,0037	0,0040	0,0048	0,0059	0,0069
Custo Total R\$ $\times 10^6$	1,411	1,829	2,207	3,496	5,571	7,559
Instalação, Tubulação e controle (40% do CTE ^a) R\$ $\times 10^6$	0,564	0,732	0,883	1,398	2,229	3,024
Contingências e serviços auxiliares (10% CTE ^a) R\$ $\times 10^6$	0,141	0,183	0,221	0,349	0,557	0,756
Projeto de Engenharia R\$ $\times 10^6$	0,141	0,183	0,221	0,349	0,557	0,756
Total do Capital Fixo R\$ $\times 10^6$	2,257	2,930	3,532	5,593	8,914	12,09

3.13. Cálculo da Depreciação da Planta e Taxa de Retorno

Admitiu-se a depreciação linear correspondente a 30% do capital fixo total em um período de 15 anos de operação. A taxa de retorno adotada foi de 20%. Essas considerações foram baseadas em Singh e Rizvi [1994].

Tabela V.12. Insumos.

	Capacidade Anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
Matéria-prima R\$ $\times 10^6$	1,60	2,40	3,2	6,4	12,80	20,00
Sílica gel R\$ $\times 10^3$	2,24	3,36	4,47	8,95	17,90	28,00
Solvente R\$ $\times 10^3$	90,30	135,40	180,60	361,20	722,40	1129,0
Total R\$ $\times 10^6$	1,69	2,54	3,38	6,77	13,54	21,16

3.14. Custo de conversão

O custo de conversão foi calculado como sendo o total das despesas de fabricação dividido pela capacidade da planta. Este valor foi corrigido pois a planta não tem 100% de eficiência. Esta correção foi feita dividindo-se o valor encontrado pela eficiência da planta, que neste caso foi considerada como sendo de 99% [Singh e Rizvi, 1994].

3.15. Cálculo do preço de venda do produto

O preço de venda do produto é a soma do total gasto e do lucro após as taxas, dividido pela capacidade anual de processamento da planta. O preço de venda pode ser estimado a partir das equações abaixo:

$$A_{NNP} = (i \cdot A_{CT}) / 100 - A_{BD} \quad (V.27)$$

$$A_{NP} = A_{NNP} + [(t / (1-t)) \cdot A_{NNP}] \quad (V.28)$$

$$\text{Preço de Venda} = (A_{NP} + A_{TE}) / \text{Capacidade da Planta} \quad (\text{V.29})$$

3.16. Cálculo do Preço Adicionado

O preço adicionado é calculado considerando o preço de venda do produto, do custo de conversão e do custo da matéria-prima, através da seguinte equação:

$$PA = PV - CC - CMP \quad (\text{V.30})$$

4. RESULTADOS

Utilizando os dados operacionais do experimento de Marques [1997] para a desterpenação do óleo essencial de laranja e com a metodologia proposta foi possível realizar uma análise econômica rápida para as seis capacidades anuais de processamento da planta (800, 1200, 1600, 3200, 6400 e 10000 ton/ano).

A partir do roteiro de cálculo e com as informações contidas nas Tabelas V.3 a V.12 foi possível construir uma planilha de custo para seis tipos de casos (Tabela V.13).

Usando os dados da Tabela V.13 foi possível mostrar que, quanto maior a capacidade de produção da planta, menor o custo de conversão, conforme pode ser observado na Figura V.3.

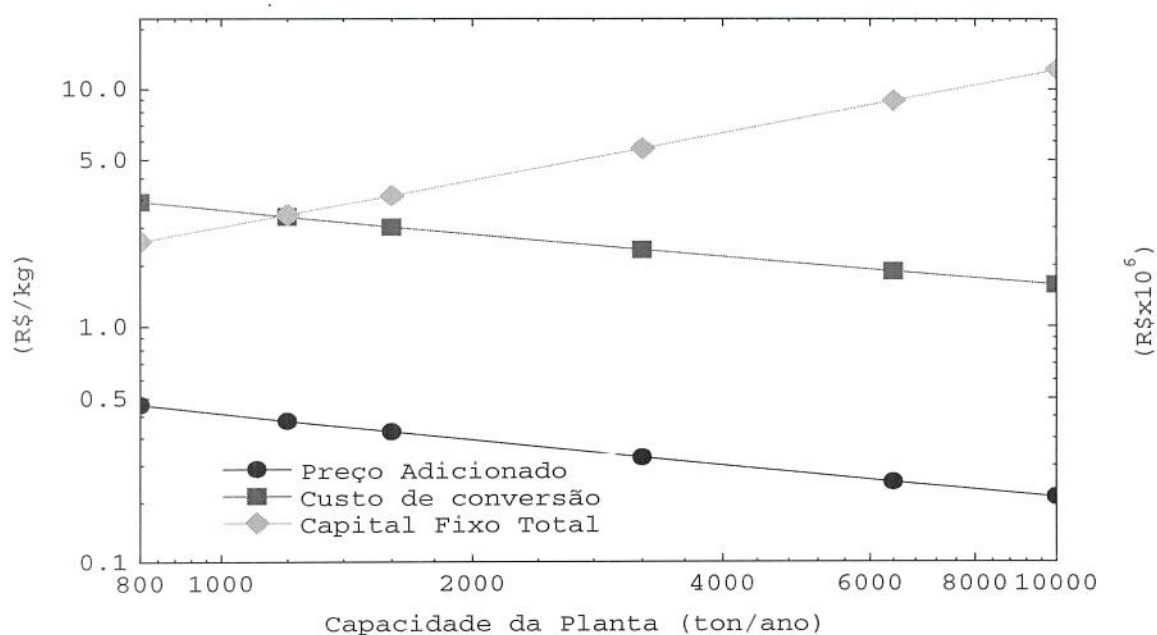


Figura V.3. Custo do Capital Fixo Total, Custo Adicionado, Custo de Conversão em função da Capacidade Anual de processamento do óleo essencial de laranja.

5. CONCLUSÃO

Analizando os resultados contidos na Tabela V.13 e na Figura V.3 verifica-se que quanto maior a capacidade de produção da planta menor será o custo final do produto. Observa-se ainda que, a metodologia proposta pode ser utilizada para encontrar um ponto ótimo de operação e, conseqüentemente, um menor custo do produto final.

A metodologia desenvolvida para uma análise econômica rápida do processo de desterpenação semi-contínuo de óleo essencial de laranja mostrou-se satisfatória, pois as implicações de ordem econômica são semelhantes às descritas na literatura. Além disso, pode-se aplicar essa metodologia a outros tipos de produtos, de capacidade e condições de operação.

Tabela V.13- Planilha de Custos.

	Capacidade anual (ton./ano)					
	800	1200	1600	3200	6400	10000
Capital Fixo Total, R\$	2,26 x10 ⁶	2,93 x10 ⁶	3,53 x10 ⁶	5,59 x10 ⁶	8,91 x10 ⁶	12,1 x10 ⁶
Insumos, R\$	1,69 x10 ⁶	2,54 x10 ⁶	3,38 x10 ⁶	6,77 x10 ⁶	13,54 x10 ⁶	21,1 x10 ⁶
Água, R\$	1,25 x10 ⁴	1,87 x10 ⁴	2,50 x10 ⁴	4,99 x10 ⁴	9,99 x10 ⁴	1,56 x10 ⁵
Eletricidade, R\$	3,02 x10 ²	4,54 x10 ²	6,05 x10 ²	1,21 x10 ³	2,42 x10 ³	3,78 x10 ³
Vapor, R\$	6,92 x10 ⁴	1,04 x10 ⁵	1,40 x10 ⁵	2,77 x10 ⁵	5,54 x10 ⁵	8,65 x10 ⁵
Honorários, R\$	1,60 x10 ⁵	1,60 x10 ⁵	1,60 x10 ⁵	1,60 x10 ⁵	1,60 x10 ⁵	1,60 x10 ⁵
Manutenção (1,5% do Capital Fixo Total), R\$	3,38 x10 ⁴	4,39 x10 ⁴	5,30 x10 ⁴	8,39 x10 ⁴	1,34 x10 ⁵	1,81 x10 ⁵
Custo total de processamento, R\$	4,22 x10 ⁶	5,79 x10 ⁶	7,30 x10 ⁶	12,9 x10 ⁶	23,4 x10 ⁶	34,6 x10 ⁶
Depreciação, R\$	1,05 x10 ⁵	1,37 x10 ⁵	1,65 x10 ⁵	2,61 x10 ⁵	4,16 x10 ⁵	5,64 x10 ⁵
A _{MP} , R\$	4,17 x10 ⁵	5,40 x10 ⁵	6,52 x10 ⁵	1,03 x10 ⁶	1,65 x10 ⁶	2,23 x10 ⁶
A _{MNP} , R\$	3,46 x10 ⁵	4,49 x10 ⁵	5,41 x10 ⁵	8,58 x10 ⁵	1,37 x10 ⁶	1,85 x10 ⁶
Custo de Conversão (R\$/kg)	3,33	2,87	2,60	2,08	1,69	1,49
Preço Adicionado (R\$/kg)	0,47	0,40	0,36	0,28	0,22	0,19
Preço de Venda (R\$/kg)	5,80	5,28	4,96	4,36	3,91	3,68

Uma observação importante foi a escassez das propriedades físico-químicas da mistura óleo-solvente na literatura para as faixas de pressões de trabalho escolhidas, obrigando, na maioria dos casos, a considerar apenas as propriedades do solvente.

Uma outra dificuldade encontrada foi no cálculo do coeficiente global de troca térmica do separador devido aos fenômenos de condensação e vaporização da mistura óleo-solvente, pois esses fenômenos são calculados através de correlações que, em sua maioria, são aplicáveis apenas para misturas de hidrocarbonetos a baixas pressões. Portanto, é necessário corrigir as correlações disponíveis para altas pressões, mas essas correções são muitas vezes subjetivas.

A maior incerteza no cálculo do coeficiente de película refere-se ao fenômeno de ebulição. O coeficiente de película na ebulição é a soma de dois mecanismos de transferência de calor, a convectiva e a nucleada. O coeficiente de película é necessário para o cálculo do coeficiente global de troca térmica (vide Apêndice B).

A transferência de calor convectiva pode ser calculada através de uma correlação semelhante a Eq. (V.5), mas não foi encontrada uma correlação apropriada para o cálculo da transferência de calor nucleada, portanto não foi possível incluí-la nos cálculos. Consequentemente, a área de troca térmica do trocador de calor TC3 ficou, aparentemente, super especificada.

6. NOMENCLATURA

a, b e c	constantes ajustadas;
A (m^2)	área;

A_{BD} (R\$/ano)	taxa de depreciação;
A_{CT} (R\$)	capital total;
A_{NNP} (R\$)	lucro após as taxas
A_{NP} (R\$)	lucro antes das taxas
A_{TE} (R\$)	gasto total de processamento;
CC (R\$)	custo de conversão;
CMP (R\$)	custo da matéria-prima;
C_p (J/kg °C)	calor específico do fluido
$Cp\$$ (R\$)	custo do equipamento;
d_p (m)	diâmetro da partícula;
D (m)	diâmetro interno
D_{AB} (m ² /s)	coeficiente de difusão binário;
F_{BM}	fator de correção;
F_M	fator de correção
F_P	fator de correção;
g (m/s)	aceleração da gravidade;
h_i (W/m ² °C)	coeficiente de película
H (m)	Altura do vaso;
i (%)	taxa de retorno;
k_f (W/m°C)	condutividade térmica;
k_y (m/s)	coeficiente de transf. de massa;
$M_{Médio}$ (kg/kgmol)	peso molecular médio;
P (bar)	pressão;
PA (R\$)	preço adicionado;
PV (R\$)	preço de venda;
q (m ³ /s)	vazão volumétrica;
Sb (kg de óleo / kg de CO ₂)	solubilidade;
t	taxa de imposto de renda;
T (°C)	temperatura;
u_s (m/s)	velocidade superficial;
U_g (m/s)	velocidade do gás;
v (m/s)	velocidade intersticial;

\dot{V} (mol/s)

fluxo molar;

 W_s (kW)

trabalho de eixo;

Letras gregas

 Δ

variação;

 ϵ_b

eficiência da bomba;

 ϵ_i

porosidade do leito;

 μ (kg/m.s)

viscosidade;

 μ_{CO_2} (kg/m.s)viscosidade do CO_2 ; ρ (kg/m³)

densidade;

 ρ_{CO_2} (kg/m³)densidade do CO_2 ; ρ_g (mol/m³)

densidade do vapor;

 ρ_l (mol/m³)

densidade do líquido;

 $\rho_{mistura}$ (kg/m³)

densidade da mistura;

Números Adimensionais

$$Gr_m = \frac{d_p^3 g \rho \Delta \rho}{\mu^2}$$

número de Grashof mássico

$$Re = \frac{\rho u_s d_e}{\mu}$$

número de Reynolds

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k_f}$$

número de Prandtl

$$Nu = \frac{h_i d_e}{k_f}$$

número de Nusselt

$$Sc = \frac{\mu}{D_{AB} \rho}$$

número de Schmidt

$$Sh = \frac{k_y M_{\text{médio}} d_p}{D_{AB}}$$

número de Sherwood;

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] ANGUS, S. A.; ARMSTRONG, B. & REUCK, K. M., International Thermodynamics Tables of the Fluid State Carbon Dioxide. Pergamon Press Inc., Elmsford, NY, 1976.
- [2] ANÔNIMO, *Economics Indicators*. Chem. Eng., August, 1997.
- [3] ARAÚJO, R. S., Estimativa Rápida de Avaliação Econômica da Produção do Tensoativo CIS-9,10:12,13 Diepoxiesteárico. Capítulo VII, Tese de Mestrado, PPGEQ-UFRN 1995.
- [4] COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. & SINOOTT, R. K., Chemical Engineering, vol. 6, Cap. 12, Pergamon Press Inc., Elmsford, NY, 1983.
- [5] DANNER, R. P. & DAUBERT, T. E., Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - DIPPR. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1984.
- [6] FERREIRA, S. R. S., Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta-do-Reino. Tese de Doutora em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996.
- [7] HEWITT, G. F.; SHIRES, G. L. & BOTT, T. R., Process Heat Transfer. CRC Press, Inc., Florida, U.S.A, 1994.
- [8] KERN, D. Q., Processos de Transmissão de Calor, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, Brasil, 1982.

- [9] LIM, G. B.; HOLDER, G. D. & SHAH, Y. T., Solid-Fluid Mass Transfer in Packed Bed Under Supercritical Conditons. Supercritical Fluid Science and Technology, New York, 1989.
- [10] KING, M. B.; BOYES, A. P.; BOTT, T. R. & MUBARAK, A. D., Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 103:351. Pergamon Press Inc., Elmsford, NY, 1987.
- [11] KING, M. B. & BOOT, T. R., Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Great Britain, 1993.
- [12] LEYERS, W. E.; NOVAK, R. A. & LINNING, D. A., *The economics of supercritical coffee decaffeination*. 2nd Int. Conf. Supercritical Fluids. Pag. 261, Dep. Chem. Eng. Johns Hopkins Univ., Baltimore, MD.
- [13] MARQUES, D. S., Desterpenação de Óleo Essencial de Laranja por Cromatografia Preparativa de Fluido Supercrítico. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1997.
- [14] MEIRELES, M. A. A., Comunicação Pessoal, 1998.
- [15] MELO, S. A. B. V., Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO₂ Supercrítico. Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia de Química - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

- [16] PASSEY, C. A., Commercial Feasibility of a Supercritical Extraction Plant for Making Reduced Calorie Peanuts. Blackie Academic and Professional, Glasgow, England, 1994.
- [17] PERRY, R. H. & GREEN, D. W., Perry's Chemical Engineers' Handbook - 7^a ed., McGraw-Hill Companies Inc., New York, USA, 1997.
- [18] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & POLING, B. E., The Properties of Gases and Liquids. 4^a ed. McGrall-Hill, New York, NY, 1987.
- [19] SAGUARAGI S/A. Distribuidora Nacional de Sílica Gel, São Paulo, 1998
- [20] SINGH, B. & RIZVI, S. S. H., *Design and Economic Analysis for Continuous Countercurrent Processing of Milk Fat with Supercritical Carbon Dioxide*. J. Dairy Sci., vol. 77, pag. 1731-1745, 1994.
- [21] ULRICH, G. D., A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics. John Wiley & Sons, New York, NY, 1984.

APÊNDICE - B

ESTIMATIVAS DE Q e U

B.1. Cálculo do Calor Trocado nos Tubos (Q)

$$Q = S C_p \Delta T \quad (B.1)$$

$$S = \Omega / Y \quad (B.2)$$

$$\Omega = 3,47 \cdot 10^{-5} \cdot A \quad (B.3)$$

em que ΔT - gradiente de temperatura nos tubos, K;

A - capacidade anual da planta, ton/ano;

C_p - capacidade calorífica, J/kg K;

S - fluxo de solvente , kg/s;

Y - solubilidade do óleo no solvente, kg/kg;

Ω - fluxo de produto , kg/s.

B.2. Cálculo do Coeficiente Global de Troca Térmica (U)

$$\begin{aligned} (1/U) = & (1/h_0) + (1/h_{0d}) + d_0 \ln(d_0/d_i) / (2 \cdot \lambda) + (d_0/d_i) \cdot (1/h_i) \\ & + (d_0/d_i) \cdot (1/h_{id}) \end{aligned} \quad (B.4)$$

em que d_0 - diâmetro externo dos tubos, m;

- d_i - diâmetro interno dos tubos, m;
 h_i - coeficiente de película interno, $W.m^{-2}.K^{-1}$;
 h_{id} - coeficiente de incrustação interno, $W.m^{-2}.K^{-1}$;
 h_o - coeficiente de película externo, $W.m^{-2}.K^{-1}$;
 h_{od} - coeficiente de incrustação externo, $W.m^{-2}.K^{-1}$;
 λ - condutividade térmica da parede, $W.m^{-1}.K^{-1}$.

B.3. Estimativa para d_o e d_i e do Número de Tubos (N_t)

Adotou-se os valores de $d_o = 0,405$ in e $d_i = 0,215$ in para os diâmetros externo e interno dos tubos, respectivamente. As dimensões dos diâmetros dos tubos selecionados suportam até uma pressão de 200 bar. A escolha das dimensões dos diâmetros está de acordo com a padronização BWG. O material de confecção selecionado para os tubos foi o aço inox. O número de tubos e o número de passagem dos tubos pelo casco estão de acordo com a norma TEMA.

B.4. Cálculo do Coeficiente de Película Interno (h_i)

Uma equação geral que se pode usar para o projeto do trocador, quando não ocorre mudança de fase (TC1, TC2, TC4 e TC5), é dada por:

$$Nu = C \times Re^{0,8} \times Pr^{0,33} (\mu/\mu_w)^{0,14} \quad (B.7)$$

em que $C = 0,021$ no caso de gases;

$C = 0,023$ no caso de líquidos não viscosos;

$C = 0,027$ no caso de líquidos viscosos.

Obs: Neste trabalho considerou-se que $(\mu/\mu_{\text{parede}})^{0,14} = 1$.

B.5. Estimativa do Coeficiente de Incrustação Interno (h_{id})

Considerou-se, neste trabalho, que o dióxido de carbono sempre passa através dos tubos, assim, h_{id} é desprezível.

B.6. Cálculo do Coeficiente de Condensação (h_c)

Nos trocadores de calor TC3 e TC6, ocorre a condensação do dióxido de carbono no lado dos tubos. Neste caso, utilizou-se a correlação de Boyko-Kruzhilin, dada por:

$$(h_c)_{B.K} = h_i \cdot \{ (J_1^{0,5} + J_2^{0,5}) / 2 \} \quad (B.7)$$

$$J = 1 + \{ (\rho_L - \rho_v) / \rho_v \} \cdot x \quad (B.8)$$

$$h_i = 0,021 \cdot (K_L / d_i) \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (B.9)$$

em que ρ_L - densidade do líquido, kg/m^3 ;

ρ_v - densidade do vapor, kg/m^3 ;

x - fração mássica de vapor.

Os índices inferiores 1 e 2 referem-se a entrada e saída dos tubos, respectivamente.

B.7. Cálculo do Coeficiente de Película Externo (h_o)

Nos trocadores de calor TC1, TC2, TC4, TC5 e TC6 foram utilizados o óleo 30° API e a água fria (4 °C) para aquecer e

resfriar o dióxido de carbono, respectivamente. Os valores dos coeficientes de película externas estimados estão representados na Tabela B.1.

Tabela B.1. Coeficiente de Película Externo, h_o .

Fluido	Lado do Casco, h_o	Fonte
Óleo, 30° API	0,4826 kW / m ² K	Hewitt et al., [1994]
Água	3,97 kW / m ² K	Hewitt et al., [1994]

B.8. Cálculo do Coeficiente de Incrustação Externo (h_{od})

Os coeficientes de incrustação externo também foram estimados, já que os fluidos utilizados são bem conhecidos e existe uma grande disponibilidade deste tipo dados. Na Tabela B.2 estão representados os valores utilizados.

Tabela B.2. Coeficiente de Incrustação, h_{od} .

Fluido	Lado do Casco, h_o	Fonte
Óleo, 30o API	0,2841 kW / m ² K	Hewitt et al. [1994]
Água	2,84 kW / m ² K	Hewitt et al. [1994]

A temperatura usada nos cálculos das propriedades foi a temperatura média entre a entrada e a saída, tanto para o lado do casco como para o lado dos tubos.

APÊNDICE C

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DO CO₂

C.1. Cálculo da Densidade

As densidades da fase líquida e vapor foram calculadas usando as equações apresentadas por Angus et al., [1973].

C.1.1 Cálculo da Densidade do Líquido

$$(\rho_L/\rho_C) - 1 = C_0 \cdot [1 - (T/T_C)]^{0,347} + \sum_{i=1}^2 C_i [1 - (T/T_C)]^{(i+1)/3} \quad (C.1)$$

em que $C_0 = 1,90737930$;

$C_1 = 0,38225012$;

$C_2 = 0,42897885$.

T - temperatura, K;

T_C - temperatura crítica, K;

ρ_C - densidade crítica, mol/cm³.

ρ_V - densidade do vapor, mol/cm³.

C.1.2 Cálculo da Densidade do Vapor

$$(\rho_V/\rho_C) - 1 = d_0 \cdot [1 - (T/T_C)]^{0,347} + \sum_{i=1}^2 d_i [1 - (T/T_C)]^{(i+1)/3} \quad (C.2)$$

em que $d_0 = -1,7988929$;

$d_1 = -0,71728276$;

$$d_2 = 1,7739244.$$

T - temperatura, K;

T_c - temperatura crítica, K;

ρ_c - densidade crítica, mol/cm³.

ρ_v - densidade do vapor, mol/cm³.

C.2. Cálculo de Viscosidade

As viscosidades a baixa pressão para a fase líquida e vapor foram calculadas usando as correlações empíricas apresentadas por Daubert e Danner, [1985]. A viscosidade a alta pressão para a fase líquida foi calculada pelo método de Lucas (Reid et al., 1986) e a viscosidade a alta pressão para a fase vapor foi calculada pelo método de Jossi et al. (Reid et al., 1986).

C.2.1 Cálculo da Viscosidade do Líquido a Baixa Pressão

$$\mu_L^0 = \text{EXP}[A + B/T + C \ln(T) + D.T^E] \quad (\text{C.3})$$

em que A = 1,8775x10⁻¹;

B = 4,029x10²;

C = -4,6854x10⁰;

D = -7,000x10⁻²⁶;

E = 1,000x10¹;

T - temperatura, K;

μ_L⁰ - viscosidade do líquido, Pa.sec;

C.2.2 Cálculo da Viscosidade do Vapor a Baixa Pressão

$$\mu_V^0 = [(A \times T^B) / (1 + C/T + D/T^2)] \quad (\text{C.5})$$

em que $A = 2,1480 \times 10^{-6}$;

$B = 4,6000 \times 10^{-1}$;

$C = 2,9000 \times 10^2$;

T - temperatura, K;

μ_v^0 - viscosidade do vapor, Pa.sec;

C.2.3 Cálculo da Viscosidade do Líquido a Alta Pressão

$$\mu_L = \mu_L^0 \cdot \{ [1 + D \times (\Delta P_r / 2,118)^A] / [1 + C \cdot \omega \cdot \Delta P_r] \} \quad (C.6)$$

$$A = 0,991 - [4,674 \cdot 10^{-4} / (1,0523 \cdot T_r^{-0,03877} - 1,0513)] \quad (C.7)$$

$$C = -0,07921 + 0,21616 \cdot T_r - 13,4040 \cdot T_r^2 + 44,1706 \cdot T_r^3 - 84,8291 \cdot T_r^4 + 96,1209 \cdot T_r^5 - 59,8127 \cdot T_r^6 + 15,6719 \cdot T_r^7 \quad (C.8)$$

$$D = \{ 0,3257 / [(1,0039 - T_r^{2,573})^{0,2086}] \} - 0,2086 \quad (C.9)$$

$$\Delta P_r = (P - P_{\text{vapor}}) / P_c \quad (C.10)$$

em que μ_L^0 - viscosidade de referência do líquido, Pa.sec;

μ_L - viscosidade do líquido, Pa.sec;

T - temperatura, K;

T_c - temperatura crítica, K;

P_c - pressão crítica, atm;

P_v - pressão de vapor, atm;

ρ_r - densidade reduzida;

T_r - temperatura reduzida;

ω - fator acêntrico.

C.2.4 Cálculo da Viscosidade do Vapor a Alta Pressão

$$[(\mu_V - \mu_V^0) \cdot \xi + 1] = 1.023 + 0,23364 \cdot \rho_r + 0,58533 \cdot \rho_r^2 + \\ -0,40758 \cdot \rho_r^3 + 0,93324 \cdot \rho_r^4 \quad (C.11)$$

$$\xi = T_C^{1/6} \cdot PM^{-1/2} \cdot P_C^{-2/3} \quad (C.12)$$

em que μ_V^0 - viscosidade de referência do vapor, Pa.sec;

μ_V - viscosidade de do vapor, Pa.sec;

T - temperatura, K;

T_C - temperatura crítica, K;

PM - peso molecular, g/gmol;

P_C - pressão crítica, atm;

ρ_r - densidade reduzida;

T_r - temperatura reduzida;

ω - fator acêntrico.

C.3. Cálculo da Condutividade Térmica

As condutividades térmicas a baixa pressão para a fase líquida e vapor foram calculadas usando as correlações empíricas proposta por Daubert e Danner, [1985]. A condutividade térmica a alta pressão para a fase líquida foi calculada pelo método de Missenard (Reid et al., 1986) e a viscosidade a alta pressão para a fase vapor foi calculada pelo método de Stiel e Thodos (Reid et al., 1986).

C.3.1 Cálculo da Condutividade Térmica do Líquido a Baixa Pressão

$$\lambda_L^0 = A + B \cdot T \quad (C.13)$$

em que $A=4,3199.10^{-1}$;

$B=1,1929.10^{-3}$;

T - temperatura, K;

λ_L^0 - condutividade térmica do líquido, $W.m^{-1}.K^{-1}$.

C.3.2 Cálculo da Condutividade Térmica do Vapor a Baixa Pressão

$$\lambda_v^0 = [(A.T^B)/(1 + C/T + D/T^2)] \quad (C.14)$$

em que $A = 3,6900$;

$B = -3,8380 \times 10^{-1}$;

$C = 9,6400 \times 10^2$;

$D = 1,8600 \times 10^6$;

T - temperatura, K;

λ_v^0 - condutividade térmica do vapor, $W.m^{-1}.K^{-1}$.

C.3.3 Cálculo da Condutividade Térmica do Líquido a Alta Pressão

$$\lambda_2/\lambda_1 = 1 + Q Pr^{0,7} \quad (C.15)$$

em que λ_2 - condutividade térmica desejada; $W.m^{-1}.K^{-1}$;

λ_1 - condutividade térmica a baixa pressão; $W.m^{-1}.K^{-1}$;

Q - parâmetro lido em função de T_r e P_r (Reid et al., 1986);

P_r - pressão reduzida;

T_r - temperatura reduzida.

C.3.4 Cálculo da Condutividade Térmica do Vapor a Alta Pressão

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \Gamma Z_c^5 = 1,22 \times 10^{-2} [\exp(0,535 \rho_r) - 1] \quad \rho_r < 0,5 \quad (C.16)$$

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \Gamma Z_c^5 = 1,14 \times 10^{-2} [\exp(0,67 \rho_r) - 1,069] \quad 0,5 < \rho_r < 2,0 \quad (C.17)$$

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \Gamma Z_c^5 = 2,60 \times 10^{-2} [\exp(1,155 \rho_r) - 2,016] \quad 2,0 < \rho_r < 2,8 \quad (C.18)$$

em que λ_2 - condutividade térmica desejada; $W.m^{-1}.K^{-1}$;

λ_1 - condutividade térmica a baixa pressão; $W.m^{-1}.K^{-1}$;

ρ_r - densidade reduzida;

$$\Gamma = 210 \times (T_c \text{ PM}^3 / P_c^4)^{1/6}$$

PM - peso molecular, g/gmol;

T_c - temperatura crítica, K;

P_c - pressão crítica, atm;

Z_c - fator de compressibilidade crítico.

OBSERVAÇÃO: Os pontos de referência citados acima são a pressão de 1 bar.

APÊNDICE - D

DIMENSIONAMENTO DO VASO DE EXTRAÇÃO

D.1. Cálculo do Número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho_{CO_2} d_p u_s}{\mu_{CO_2}} \quad (D.1)$$

faixa de validade: $2 < Re < 10$, em que,

d_p - diâmetro da partícula, m;

u_s - velocidade superficial, m/s;

ρ_{CO_2} - densidade do dióxido de carbono, kg/m³;

μ_{CO_2} - viscosidade do dióxido de carbono, kg/m s.

D.2. Cálculo da Vazão Mássica por Unidade de Área

$$G_s = u_{CO_2} \rho_{CO_2} \quad (D.2)$$

$$u_s = v\varepsilon \quad (D.3)$$

em que,

v - velocidade interticial, m/s;

ε_b - porosidade do leito.

D.3. Cálculo do Número de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu_{CO_2}}{D_{AB}\rho_{CO_2}} \quad (D.4)$$

faixa de validade: $2 < Sc < 11$, em que,

D_{AB} - difusividade de A em B, m^2/s .

D.4. Cálculo do Número de Grashof Mássico

$$Gr_{rm} = \frac{d_p^3 g \rho_{CO_2} \Delta \rho}{\mu_{CO_2}^2} \quad (D.5)$$

$$\Delta \rho = \rho_{mist} - \rho_{CO_2} \quad (D.6)$$

faixa de validade: $78 < Gr < 3,25 \times 10^7$, em que,

g - aceleração da gravidade, m/s^2 ;

ρ_{mist} - densidade da mistura, kg/m^3 .

D.5. Cálculo do Número de Sherwood

$$\frac{Sh}{(Sc Gr_{rm})^{1/4}} = 1,692 \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^{0,356} \quad (D.7)$$

$$Sh = \frac{k_y d_p}{D_{AB}} \quad (D.8)$$

em que,

k_y - coeficiente de transferência de massa na fase solvente, m/s;

D.6. Cálculo do Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa

$$k_y a = \frac{k_y \rho_{CO_2}}{L} \quad (D.9)$$

em que,

L - comprimento do leito experimental (Lim et al., 1989), 0,02 m;

a - área de transferência de massa por volume de leito.

D.7. Cálculo da Diferença Média de Concentração

$$(\Delta \bar{y})_m = \frac{(\bar{y}^* - \bar{y}_{CTE}) - (\bar{y}^* - \bar{y}_e)}{\ln \frac{(\bar{y}^* - \bar{y}_{CTE})}{(\bar{y}^* - \bar{y}_e)}} \quad (D.10)$$

em que,

\bar{y}^* - solubilidade do soluto na fase supercrítica em uma determinada condição de temperatura e pressão, calculada usando a equação de Peng-Robinson, kg_{61eo}/kg_{CO2},

\bar{y}_{CTE} - concentração de óleo no solvente na saída do extrator, calculada utilizando os dados da etapa de taxa constante de extração, kg_{61eo}/kg_{CO2},

\bar{y}_e - concentração de óleo no solvente, na entrada do extrator, kg_{61eo}/kg_{CO2}.

Considerando-se que o solvente seja puro na entrada, $\bar{y}_e = 0$, têm-se que:

$$(\Delta \bar{y})_m = \frac{\bar{y}_{CTE}}{\ln \frac{(\bar{y}^* - \bar{y}_{CTE})}{\bar{y}^*}} \quad (D.11)$$

D.8. Cálculo da Altura do vaso de extração

$$H = \frac{G_s}{k_y a} \frac{(\bar{y}_{CTE} - \bar{y}_e)}{(\Delta \bar{y})_m} \quad (D.12)$$

G_s - vazão mássica, $\text{kg/m}^2 \text{ s}$;

D.9. Cálculo do Diâmetro do vaso de extração

Para a determinação do diâmetro do vaso de extração utilizou-se a experiência do LASEFI,

$$D = \frac{H}{10} \quad (D.13)$$

OBSERVAÇÃO: As referências bibliográficas utilizadas para o dimensionamento do vaso de extração foram Ferreira, 1996 e Meireles, 1998.

CAPÍTULO - VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. CONCLUSÕES

As metodologias desenvolvidas apresentaram um bom desempenho no cálculo dos parâmetros de interação binária, no cálculo da solubilidade do óleo essencial de laranja, na modelagem da desterpenação do óleo essencial de laranja com o dióxido de carbono supercrítico e na análise econômica de uma planta de extração supercrítica de óleo essenciais em relação aos trabalhos de Santana [1996], Marques [1997] e Rizvi e Singh [1996], respectivamente.

Os modelos termodinâmicos, de transferência de massa e de análise econômica adotados, se revelaram simples e eficientes, requerendo poucas informações experimentais. A última característica, é sem dúvida uma grande vantagem diante da escassez de informações experimentais tanto de cinética de extração supercrítica quanto de dados de equilíbrio líquido vapor a altas pressões de óleos essenciais.

Apesar dos procedimentos desenvolvidos terem sido aplicadas ao óleo essencial de laranja, os mesmos podem ser usados em outros óleos essenciais.

Cabe ressaltar que, neste trabalho, as metodologias desenvolvidas foram inter-relacionadas quanto ao uso. Por exemplo, no Capítulo III, utilizou-se dos coeficientes de fugacidade obtidos no Capítulo II, já no Capítulo IV, a constante de equilíbrio K foi obtida, preliminarmente,

através dos resultados gerados no Capítulo III e finalmente, no Capítulo V, utilizou-se da solubilidade do óleo essencial de laranja em dióxido de carbono calculada no Capítulo III.

2. SUGESTÕES

Como sugestão de trabalhos futuros, novos modelos termodinâmicos podem ser incluídos na metodologia proposta para o equilíbrio de fases a altas pressões. Seria interessante, testar a eficiência de regras de misturas mais recentes para a previsão do equilíbrio de fases a altas pressões usando equações cúbicas de estado como por exemplo, aquelas que se utilizam de métodos por contribuição de grupos. Uma vantagem dessas regras reside no fato das contribuições serem determinadas a partir de dados experimentais a baixa pressões.

Para a solução dos sistemas de equações algébricas não-lineares que permeiam o trabalho, sugere-se o uso do método de Newton/Bisseção Generalizado do Intervalo (Kearfott & Novoa, 1990). O método apresenta a vantagem de garantir a determinação de todas as raízes no intervalo especificado e tal fato tem repercussão direta sobre as dificuldades de convergência enfrentadas em problemas de equilíbrio de fases a altas pressões.

Em relação a modelagem de transferência de massa sugere-se levar em conta a dispersão axial e isoterma de adsorção não-linear, tendo em vista que o seu efeito pode ser significativo [Madras et al., 1994].

Uma outra sugestão seria a de integrar a análise econômica aos recursos computacionais de simuladores tais como Hysys, Aspen e Provision. Seria interessante, também, um

estudo para o reaproveitamento da sílica gel usada nos dois vasos de extração, visando a minimização dos resíduos e do custo dos insumos.

3. BIBLIOGRAFIA

(1) ASSELINEAU, L; BOGDANIC, G. & VIDAL, J., *A Versatile Algorithm For Calculating Vapour-Liquid Equilibria*. Fluid Phase Equilibria. vol. 3, pag. 273-290, 1979.

(2) KEARFORT, R. B., *Interval Arithmetic Techniques in the Computational Solution of Nolinear Systems of Equations: Introduction, Examples, and Comparisons*. Lectures in Applied Mathematics. vol. 26, pag. 337-357, 1990.

(3) MADRAS, G.; THIBAUD, C.; ERKEY, C. & AKGERMAN, A., *Modeling of Supercritical Extraction of Organics from Solid Matrices*. AIChE Journal, vol. 40, no. 5, pag. 777-785, 1994.

(4) MARQUES, D. S., Desterpenação de Óleo Essencial de laranja por Cromatografia Preparativa de Fluido Super crítico. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1997.

(5) SANTANA, H. B., Desenvolvimento de uma Metodologia para a Determinação da Solubilidade de Componentes de Óleo Essencial em Dióxido de Carbono. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996.

(6) SINGH, B. & RIZVI, S. S. H., *Design and Economic Analysis for Continuous Countercurrent Processing of Milk Fat with Supercritical Carbon Dioxide*. J. Dairy Sci., vol. 77, pag. 1731-1745, 1994.