

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Silvia Pimentel Marconi Germer
Engenheira de Alimentos

EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA
EM LEITO FIXO COM DIÓXIDO DE CARBONO LÍQUIDO
SUBCRÍTICO

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Maria Angela de Almeida Meireles Petenate

33/89

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

Campinas - SP - 1989.


Paraná

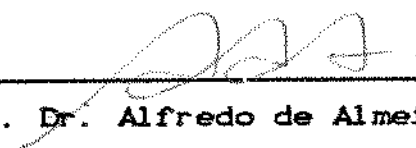
Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Silvia Pimentel Marconi
Germer e aprovada pela Comissão Julgadora
em 14.12.89.

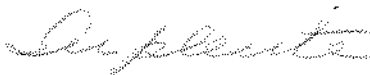
Maria Angela de Almeida Meireles Petenate


UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA


Prof^a Dr^a Maria Angela de Almeida Meireles Petenate
(Orientadora)


Prof. Dr. Alfredo de Almeida Vitali
(membro)


Prof. Dr. Olavo Rusig
(membro)


Prof. Dr. Antonio José Meireles
(membro)

Campinas, 19 de dezembro de 1989.

AGRADECIMENTOS

- À Prof^ª Dr^ª Maria Angela de Almeida Meireles Petenate, da FEA-UNICAMP, pela orientação e estímulo no presente trabalho.
- Ao Dr Alfredo de Almeida Vitali, pelas sugestões oferecidas no desenvolvimento deste trabalho.
- À Prof^ª Maria Regina Bueno Franco, da FEA-UNICAMP, pela orientação e auxílio nas análises cromatográficas.
- À Prof^ª Dr^ª Maria Amélia Chaib de Moraes, da FEA-UNICAMP, pela orientação e auxílio nas análises sensoriais.
- Ao técnico especializado Ariovaldo Astini, pelo auxílio constante e eficiente no desenvolvimento experimental deste trabalho.
- A Liquid Carbonic, em especial ao engenheiro Ricardo Quaglio, pelo interesse e auxílio material para o presente trabalho.
- A equipe de provadores das análises sensoriais
- Aos professores e funcionários do DEA (FEA-UNICAMP), colegas de mestrado e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.
- À ABIA, pela doação das cópias deste trabalho.

Dedico ao meu filho Guilherme, e ao meu marido Alex, pelo tempo que não pude me dedicar a eles em função deste trabalho.

ÍNDICE

	pagina
Resumo	1
Summary	11
Nomenclatura	111
Cap. 1 - INTRODUÇÃO.....	1
Cap. 2 - REVISAO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Histórico	4
2.2 - Fluido Supercritico, Líquido Subcritico e o fenômeno do aumento do poder se so- lubilização.....	5
2.3 - O processo de extração subcritica e su- percritica	12
2.4 - O emprego do CO ₂ como solvente.....	17
2.5 - Regiões de pressão e temperatura mais conveniente para várias aplicações com CO ₂	18
2.5.1 - Extração total	18
2.5.2 - Extração Parcial	21
2.5.3 - Desodorização	23
2.5.4 - Fracionamento	23
2.6 - Especiarias e seus óleos essenciais	25
2.7 - Óleos essenciais	26
2.8 - O cravo-da-india	27
2.9 - Pesquisas em CO ₂ LSBC e SC como solvente em Alimentos	29
2.9.1 Extração de essência de lúpulo	29
2.9.2 Extração de óleos vegetais	31
2.9.3 Aplicação em citros	36
2.9.4 Aplicação em aromas	36
2.10 - Métodos experimentais de medida de solubilidade	38
Cap. 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 - Preliminares	42
3.2 - Equipamento	43
3.3 - Preparo da matéria-prima e empacotamento do extrator	49
3.4 - Extração	50

3.5 - Determinação da vazão do solvente.....	50
3.6 - Determinação da porosidade média do leito de sólidos	54
3.7 - Determinação da densidade aparente	54
3.8 - Determinação da densidade real	55
3.9 - Determinação do teor de voláteis	55
3.10 - Determinação do teor extraível por hexana...	57
3.11 - Preparo das amostras de óleo essencial para análises sensorial e cromatografica ...	57
3.11.1 - Destilação	57
3.11.2 - Extração com éter etílico a frio	58
3.11.3 - Extração com CO ₂ LSBC.....	58
3.12 - Análise sensorial	58
3.13 - Isolamento dos voláteis e separação cromatográfica	59
3.13.1 - Isolamento dos voláteis por captura em polímero poroso e cromatografia.....	61
3.13.2 - Condições do cromatógrafo.....	61
Cap. 4 - MODELAMENTO MATEMÁTICO	62
4.1 - Metodologia para integração numérica.	65
Cap 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1 - Curvas de extração e variação de alguns parâmetros	68
5.1.1 - Efeito do tamanho das partículas de cravo.....	72
5.1.2 - Efeito da pressão e temperatura do CO ₂ LSBC	72
5.1.2.1 Pressão	72
5.1.2.2 Temperatura	73
5.2 - Comparação dos rendimentos obtidos com CO ₂ LSBC, hidrodestilação e extração com hexana	76
5.3 - Propriedades físicas da matéria-prima	79
5.4 - Modelamento Matemática	80
5.4.1 Efeito do tamanho das partículas	84
5.4.2 Efeito da temperatura	84
5.4.3 Perfil das concentrações ao longo do	

comprimento do extrator e do tempo	94
5.5 - Separação cromatográfica	100
5.5.1 - Resultados da análise sensorial	100
5.5.2 - Resultados da Separação cromatográfica	100
5.5.3 - Discussão	103
Cap. 6 - 6.1 - Conclusões finais	106
6.2 - Sugestões para futuras trabalhos	107
Apêndices	
A - Balanço de massa no extrator: modelamento	108
B - Método das características	115
C - Cálculo da densidade do líquido subresfriado.....	129
BIBLIOGRAFIA	133

RESUMO

Estudou-se o processo de extração de óleo de cravo-da-índia com dióxido de carbono líquido subcrítico (ou seja, liquefeito a pressões inferiores a 72,3 atm e temperaturas inferiores a 31,8°C).

Montou-se um equipamento que operava com CO₂ LSBC (LSBC=líquido subcrítico) a duas pressões (70 e 65 Kgf/cm² manométricos) e que permitia a variação da temperatura do solvente. Cravo moído foi colocado em um extrator de leito fixo (300 mm de comprimento, 7,1 mm de diâmetro interno e 1,2 mm de espessura) e a extração se deu em sistema semi-contínuo.

Variou-se o tamanho das partículas de cravo moído (meshs 48, 32, 16) e as condições de temperatura (10 a 25°C) e pressão (65 e 70 kgf/cm²) do CO₂ LSBC para investigar o efeito destes fatores na cinética de transferência de massa e no equilíbrio do óleo essencial no solvente.

Um balanço de massa para o óleo no solvente e nos sólidos foi escrito. O processo foi descrito como uma lavagem superficial do óleo pelo dióxido de carbono. Toda contribuição difusional foi desprezada. As equações resultantes foram resolvidas numericamente pelo método das características com o auxílio de um programa desenvolvido em linguagem FORTRAN 77. O modelo matemático descreveu adequadamente o processo. Os perfis de concentração em função do tempo de extração e do comprimento do extrator foram determinados. A comparação dos resultados experimentais com a solução das equações do balanço de massa permitiu a determinação de coeficientes volumétricos globais de transferência de massa que ficam na faixa de 0.80 a 1.20 g/cm³ s.

SUMMARY

The extraction of clove oil with subcritical carbon dioxide (liquefied carbon dioxide at pressures just below 72.3 kgf/cm^2 and temperatures below 31.8°C) was studied.

Apparatus was set up to operate with carbon dioxide at two different pressures (65 and 70 kgf/cm^2 gauge) and variable temperature. Grinde clove buds were packed into a fixed bed extractor (300 mm length; 7.1 mm inside diameter, and 1.2 mm wall thickness). The extractor was conducted in a semi-continuous fashion.

The size of the solid particles (mesh 48, 32, and 16) as well the temperature (10 up to 25°C) were varied to investigate the effects of these parameters on extraction yields and solubility of oil in carbon dioxide.

A mass balance for the oil in the solvent and in the solid phases was written. The process was described as a superficial washing of oil by the carbon dioxide, any diffusional contribution was neglected. The resulting equations were solved numerically using the method of characteristic and a computer program developed for a PC in FORTRAN 77. The mathematical model described quite well the process. The concentration profile were determined. A comparison between experimental data and the solution of the mass balance equations was used to determine the overall volumetric mass transfer coefficient (0.80 to $1.20 \text{ g/cm}^2\text{s}$)

NOMENCLATURA

A = área transversal do extrator	$[L^2]$
a = área superficial do leito de sólidos	$[L^2/L^3]$
Auxx = termo que multiplica a taxa de T.M. na equação diferencial ordinária de x	$[L^3/M]$
Auxy = termo que multiplica a taxa de T.M. na equação diferencial ordinária de y	$[L^3/M]$
C_i = concentração molar da espécie i	$[MMOL/L^3]$
D = difusividade	$[L^2/T]$
Dl = diâmetro do leito	$[L]$
dp = diâmetro da partícula	$[L]$
ELSBC = extração líquida subcrítica	
ELSC = extração líquida supercrítica	
ESC = extração supercrítica	
G = gás	
h = comprimento do extrator	$[L]$
j_i^o = vetor fluxo difusional de i	
K = coeficiente global de transferência de massa	$[M/L^2T]$
Ka = coeficiente global volumétrico de Transferência de Massa	$[M/L^3T]$
K, l = coordenadas dos pontos de intersecção das características I e II (método das características)	
LSBC = líquido subcrítico	
LSC = líquido supercrítico	
\tilde{M}_i = mol de i	$[M/MMOL]$
N_i = fluxo de massa transferido de i;	$[MMOL/T L^3]$
\vec{n}_i = vetor fluxo total de i	
\vec{n}_{i_x} = fluxo total de i no eixo x	
\vec{n}_{i_y} = fluxo total de i no eixo y	
\vec{n}_{i_z} = fluxo total de i no eixo z	
$R(x,y)$ = taxa de transferência de massa em função de x e y	$[M/L^3T]$
R_x = termo referente a taxa de transferência da equação do	

perfil de x	[M/L ² T]
R_y = idem de y	[M/L ² T]
r_i = taxa de reação de i	[M MOL/T L ³]
t = tempo	[T]
u = velocidade superficial do fluido no leito	[L/T]
V = volume total	[L ³]
\vec{v} = vetor da velocidade do fluido	
v_x = componente da velocidade no eixo x	
v_y = componente da velocidade no eixo y	
v_z = componente da velocidade no eixo z	
\vec{v}^o = vetor velocidade média volumétrica do escoamento;	
\vec{v}_i = vetor velocidade média mássica;	
\bar{V}_i = volume molar	[L ³ /MMOL]
x = concentração de óleo nos sólidos	[M/M]
x_o = concentração inicial de óleo nos sólidos	[M/M]
y = fração mássica de óleo no CO ₂ LSBC	[M/M]
y^* = fração mássica de equilíbrio do óleo no CO ₂ LSBC	[M/M]
w _i = fração mássica do composto i	
Z = eixo do comprimento do extrator	[L]
$\Delta\tau$ = incremento da variável τ	[T]
$\Delta x \Delta y \Delta z$ = elemento de volume do leito de sólidos	[L ³]
Δt = incremento da variável t	[T]
∂z = elemento do comprimento do extrator	[L]
ξ = porosidade média do leito de sólidos	[L ³ /L ³]
η_i = número de moles de i	[MMOL]
ρ = densidade do fluido	[M/L ³]
ρ_i = densidade da espécie i	[M/L ³]
ρ_s = densidade real dos sólidos	[M/L ³]
τ = relativo ao comprimento do extrator ($\tau = \xi z / u$)	[T]

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Inúmeras pesquisas acadêmicas e industriais foram desenvolvidas nas últimas décadas aplicando processos com solventes supercríticos ou líquidos subcríticos.

Estes processos são operações unitárias de separação que exploram o grande poder de solubilização apresentado pelos fluidos quando próximos do estado crítico.

As motivações principais para o desenvolvimento desta tecnologia nos países desenvolvidos foram várias, entre elas: aumento do custo de energia com conseqüente aumento do custo operacional das técnicas de separações convencionais como destilação; necessidade de se pesquisar métodos alternativos; aumento do interesse na substituição de técnicas que envolviam solventes tóxicos como hidrocarbonetos clorados, reforçado ainda por exigências governamentais; maior controle por parte das legislações no tratamento dos resíduos industriais para, evitar poluição do meio ambiente; aumento das exigências, por parte da população, da qualidade e pureza dos produtos alimentares [MCHUGH e KRUKONIS, 1986].

A grande flexibilidade observada das propriedades dos fluidos, quando próximos do ponto crítico, permite uma gama de variações resultando em inúmeras opções de processos, sendo de grande interesse quando uma maior seletividade do solvente é necessária.

Estes processos resultam em produtos completamente descontaminados de solvente dada a rapidez e eficiência da separação do solvente e do soluto. Devido a isto, aliando ainda as baixas temperaturas de processo, esta operação tem despertado um especial interesse nas indústrias de alimentos, farmacêutica e de química fina, dada a qualidade e pureza dos produtos finais.

Apesar desta técnica estar sendo explorada e pesquisada nas últimas década (em especial de 70 e 80) o conhecimento de seu potencial é bastante remoto e data do século passado. Devido as muitas dificuldades operacionais, principalmente para a época, os estudos foram abandonados e somente retomados na década de 30 no campo dos combustíveis fósseis (refinação de petróleo). Hoje, as

pesquisas destes processos têm ramos em áreas diversas: biotecnologia, alimentos, química, farmacêutica e tratamento de águas entre outras [RIZVI *et alii*, 1986b].

Segundo MCHUGH e KRUKONIS (1986), mais de 200 patentes destes processos foram registradas nos últimos 50 anos nas seguintes áreas: refinação de petróleo e outros combustíveis fósseis; descafeinação de café e chá; extração de produtos animais e vegetais (essência de condimentos, óleos de sementes e gorduras animais); recuperação de aromas (tabaco, frutas, chá e café); extração de agentes quimioterápicos; processamento de polímeros; fracionamento de soluções orgânicas; processos de limpeza de roupas; separação de sais inorgânicos da água; tratamento de águas residuárias; cromatografia supercrítica; separação por cristalização; extração de minérios de depósitos minerais; desodorização de óleos e gorduras.

Novas aplicações para fluidos pressurizados (supercrítico, líquido subcrítico ou gases) vem sendo investigadas no últimos anos: como meio de reações na síntese de polietileno, amônia e metanol [WILLIAMS, 1981]; como regeneradores de carvão ativo e catalizadores [WILLIAMS, 1981]; extração de enzimas de fungos [SWIENTEK, 1987]; separação de isômeros [MCHUGH e KRUKONIS, 1986].

A primeira planta em larga escala utilizando extração supercrítica em alimentos foi construída na Alemanha Ocidental, na cidade de Bremen em 1978 [RIZVI *et alii*, 1986a]. A antiga Hag A.G. (hoje, General Foods) produz café descafeinado com CO₂ supercrítico.

Posteriormente, outras unidades de plantas de extração supercrítica e subcrítica foram instaladas nos Estados Unidos na Inglaterra, na Austrália e outra na Alemanha Ocidental. O principal produto destas plantas é a essência de lúpulo (aditivo da cerveja) e nas entressafras produz-se café e chá descafeinados, assim como óleos essenciais de condimentos [MITCHELL, 1986].

Apesar das muitas pesquisas, pouco se tem publicado sobre os mecanismos de transferência de massa que ocorrem nestes processos. A exceção de alguns poucos trabalhos [BULLEY *et alii*, 1984; LEE *et alii*, 1984; EGGELRS, 1985; BRUNNER, 1985, entre outros], os estudos não apresentam resultados concretos do efeito

de alguns fatores (como tamanho dos sólidos, velocidade do solvente, condições de pressão e temperatura do solvente) no rendimento do processo e na solubilidade dos solutos no solvente de interesse. A maioria destes estudos enfocam os solventes supercríticos, e praticamente inexistem estudos desta natureza com solventes líquidos subcríticos.

O conhecimento da solubilidade e seu comportamento em função da pressão e temperatura de compostos em líquidos subcríticos (utilizados como solventes) deve ser uma primeira etapa de estudos. O levantamento de parâmetros, como o coeficiente de transferência de massa, diâmetro e altura do extrator, vazão de alimentação e tempo de residência do soluto é necessário para o projeto e otimização destes processos.

Inicialmente, pensou-se em estudar a solubilidade do óleo essencial de laranja em CO_2 SC (SC=supercrítico). Porém, depois de alguns problemas experimentais decidiu-se pelo estudo do processo com CO_2 LSBC (LSBC=líquido subcrítico), que é mais adequado para a extração de óleos essenciais.

O objetivo principal do projeto era a montagem de um equipamento que permitisse o estudo da extração do óleo essencial com dióxido de carbono liquefeito. Deseja-se: determinar a solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia no CO_2 LSBC (líquido subcrítico) e a variação da mesma com a temperatura e pressão; investigar os efeitos do tamanho das partículas de sólidos no rendimento do processo; propor um modelo matemático que adequadamente descrevesse o processo; calcular o coeficiente volumétrico de transferência de massa do processo; realizar análise sensorial e análise cromatográfica comparativas dos óleos obtidos com CO_2 LSBC e pelos processos convencionais.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - HISTÓRICO

Apesar do uso de fluídos pressurizados como solventes ter despertado atenção, como alternativa à crise de energia, após a década de 70, o conhecimento de seu potencial de uso (dado o seu altíssimo poder de solubilização) é bastante remoto.

Segundo GRIMMETT [1981] foi Faraday quem primeiro reportou em 1823 a existência de vários gases liquefeitos, inclusive o CO_2 , e que por volta de 1845 já haviam sido desenvolvidas bombas para produzi-los em grande escala.

A primeira publicação sobre o uso de CO_2 LSBC como solvente foi feita por Gore em 1891 [MCHUGH E KRUKONIS, 1986], que observou a solubilidade de naftaleno e canfreno no gás liquefeito.

Em 1879 Amagart [MCHUGH E KRUKONIS, 1986] descreve um método de comprimir gases a 400 atmosferas (feito ainda não executado) usando colunas de mercúrio que adentravam poços de minas, e em 1891 Cailletet conseguiu obter pressões ainda maiores com colunas de mercúrio que atingiam o topo da torre Eiffel em Paris [MCHUGH E KRUKONIS, 1986].

Estes experimentos pioneiros foram realizados segundo MCHUGH E KRUKONIS [1986] com muitas dificuldades, havendo relatos de ruptura de tubos de aço.

A primeira observação sobre o uso de solventes supercríticos (SC) foi relatada em 1879 por Hammay e Hogart [RIZVI *et alii*, 1985] num encontro em Londres da Royal Society. Eles notaram que mudanças de pressão causavam solubilização ou precipitação de sais inorgânicos em tetraclorometano ou em etanol SC.

Alguns estudos seguiram a estes, principalmente sobre solubilidade de parafinas como de Villard em 1896 e Prins em 1915 [MCHUGH E KRUKONIS, 1986]. Porém, dado as dificuldades experimentais para compressão dos gases, as pesquisas foram praticamente abandonadas.

Kay e Sage [RIZVI et alii, 1986a], entre 1936 e 1938, pesquisando novas tecnologias de refinação de petróleo, retomaram os estudos investigando dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos a altas pressões. Estes estudos deram seqüência a uma série de patentes que surgiram na década de 40 utilizando fluidos SC como solventes em processos de refinação de petróleo.

FRANCIS [1984] publicou um amplo artigo, onde apresentou estudos das propriedades do CO₂ LSBC como solvente. Ele reportou 484 diagramas ternários de fase (CO₂, soluto e alguns cosolventes) e a solubilidade de 261 compostos em CO₂ LSBC (950 psi e 25°C) elegendo este como um ótimo solvente orgânico. É um artigo referência de para o trabalho com o CO₂ como solvente, quer no estado LSBC ou SC, pois apartir de seus resultados, algumas regras para solubilidade em CO₂ LSBC foram determinadas e extendidas ao estado SC.

Apartir deste estudo, muitos outros sugeriram em várias áreas, utilizando principalmente CO₂ LSBC ou SC como solvente. Posteriormente, serão discutidas algumas publicações onde investigou-se a aplicação de fluidos pressurizados como solvente em extrações ligadas ao processamento de alimentos.

2.2 - FLUÍDO SUPERCRÍTICO, LÍQUIDO SUBCRÍTICO E O FENÔMENO DO AUMENTO DO PODER DE SOLUBILIZAÇÃO

Observa-se na figura 2.1 que um fluido a temperatura e pressão menores que $T_r=1.0$ e $P_r=1.0$ ¹ respectivamente, pode existir tanto na forma líquida(L) quanto gasosa(G) ou como uma mistura das mesmas (L+G). Já a pressões e temperaturas superiores à $P_r=1.0$ e $T_r=1.0$ respectivamente o fluido existe em uma única fase denominada de supercrítica.

A temperatura T_c é denominada de temperatura crítica do gás, enquanto que P_c de pressão crítica, sendo esta a condição

¹ T_r = temperatura reduzida = T / T_c

P_r = pressão reduzida = p / P_c

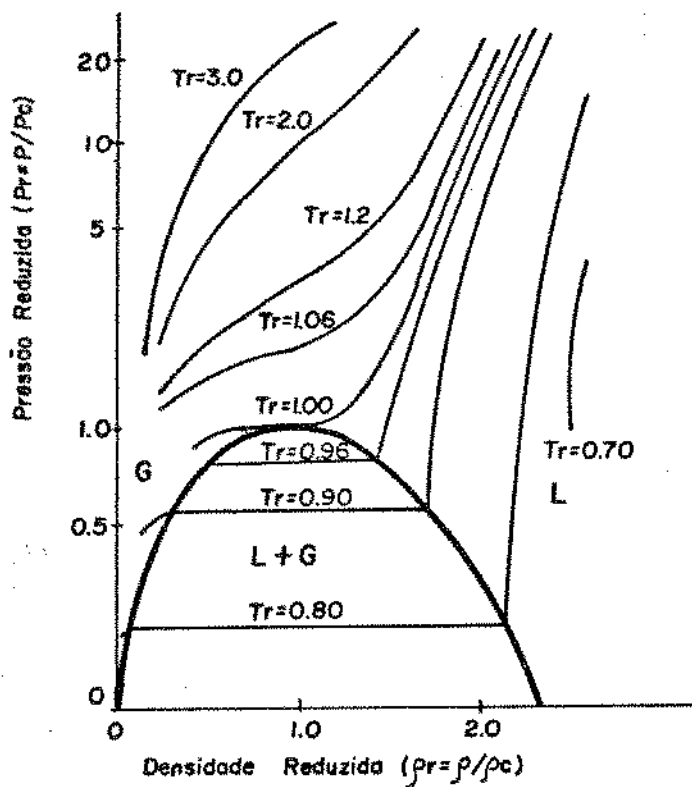


FIGURA 2.1 - Diagrama da Pressão Reduzida x Densidade Reduzida do Dióxido de Carbono (a varias temperaturas reduzidas) [BOTT, 1982], sendo: L=líquido; G=gás.

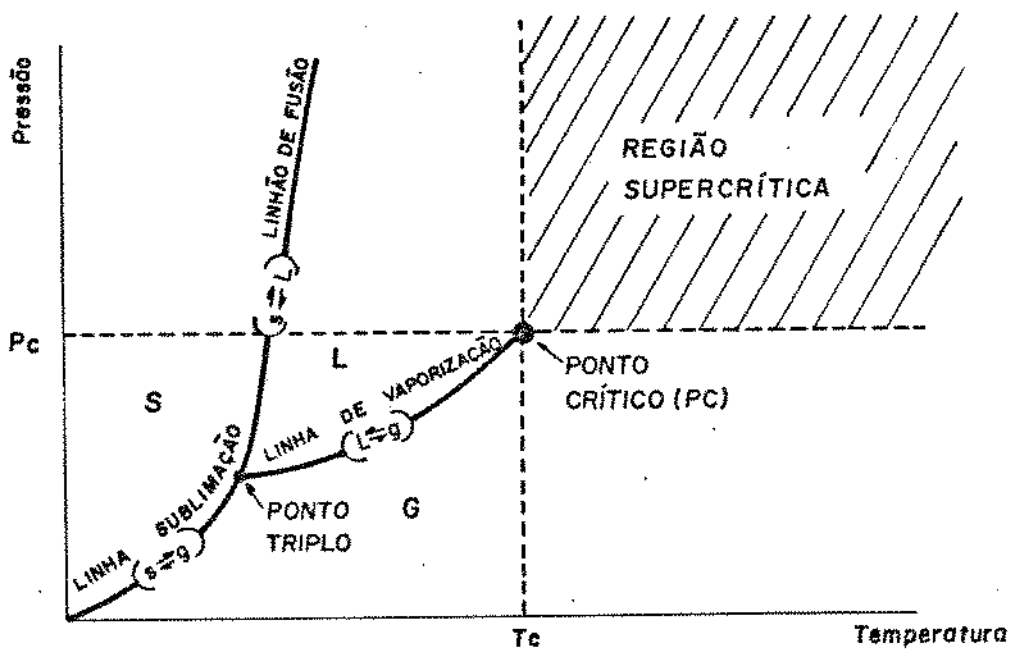


FIGURA 2.2 - Diagrama de fases (Pressão x Temperatura) de um composto puro [RIZVI, 1986 a], sendo: S=sólido; L=líquido; G=gás.

limite de existência das duas fases (líquida e vapor) para um composto puro. Isto pode ser observado com maior clareza na figura 2.2 que mostra um diagrama de pressão e temperatura para um composto puro. Observa-se que a linha de duas fases, gás-líquido, inicia-se no ponto triplo e finaliza-se no ponto crítico. O par pressão crítica e temperatura crítica é característica de cada substância pura (veja tabela 2.2.1).

Existe uma certa confusão na literatura quanto a denominação das fases adjacentes ao estado supercrítico. São regiões de propriedades próximas as do estado supercrítico e portanto de grande potencial de uso. RIZVI *et alii* [1986a] consideram fluido subcrítico todo fluido que estiver a temperaturas menores que T_c . BROGLE [1982], DAUD *et alii* [1985] caracterizam mais esta região e denominam de líquido subcrítico somente o fluido que estiver no triângulo formado pelas linhas de vaporização, de liquefação e da linha de pressão crítica (veja figura 2.2). FILIPPI [1982] se refere ao líquido que está entre as temperaturas reduzidas de $T_r=1.0$ e $T_r=0.95$ de líquido-próximo-do-ponto-crítico ("near critical liquid"), STAHL E QUIRIN [1983] se referem ao gás próximo do ponto crítico de fluido subcrítico.

Para padronizar, neste trabalho as regiões serão classificadas de forma diferente e mais conveniente (veja figura 2.2). Qualquer citação, inclusive na revisão dos artigos, seguirá o padrão aqui adotado. Será denominado de região líquida subcrítica (LSBC) a região demarcada pelas linhas de vaporização, liquefação e pressão crítica (triângulo). A extração que envolver este tipo de fluido como solvente será chamada de extração líquida subcrítica (ELSBC). A região de temperatura maior que T_c e pressão menor que P_c será chamada de região gasosa, sendo a extração nesta região denominada de extração gasosa (EG). Já o fluido que tiver pressão superior a P_c , porém temperatura inferior a T_c (portanto estando ainda no estado líquido) será denominado de líquido supercrítico (LSC), e o processo que o emprega de extração líquida supercrítica (ELSC). E finalmente, o fluido que estiver a pressão e temperatura superiores a P_c e T_c respectivamente será chamado de fluido supercrítico (SC) e o processo de extração supercrítica (ESC).

O fluido SC é também conhecido na literatura como gás denso

Tabela 2.2.1 - Propriedades críticas de vários solventes empregados na extração supercrítica *

Solventes	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (atm)
Dióxido de carbono	31.1	72.8
Etano	32.3	48.2
Etileno	9.3	49.7
Propano	96.7	41.9
Propileno	91.9	45.6
Benzeno	289.0	48.3
Clorotrifluormetano	28.9	38.7
Triclorofluorometano	198.1	43.5
Amônia	132.5	111.3
Água	374.2	217.6

* [MC HUGH E KRUKONIS, 1986]

Tabela 2.2.2 - Propriedades físicas associadas a diferentes estado do fluido **

Estado	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm s)
Gás	(0.6-2.0) × 10 ⁻³	0.1-0.4	(1-3) × 10 ⁻⁴
SC			
Pc, Tc	0.2-0.5	0.7 × 10 ⁻³	(1-3) × 10 ⁻⁴
4Pc, Tc	0.4-0.9	0.2 × 10 ⁻³	(3-9) × 10 ⁻⁴
Líquido			
1 atm	0.6-1.6	(0.2-2.0) × 10 ⁻³	(0.2-3.0) × 10 ⁻²

** [RIZVI et alii, 1986a]

[RIZVI *et alii*, 1986a]. A explicação para isto reside no fato que altas densidades são observadas neste estado. Também, outras propriedades têm valores intermediários entre as propriedades dos líquido e gasoso. Na tabela 2.2.2 pode-se ver que as densidades do fluido SC têm valores próximos as do estado líquido, chegando a ser 1000 vezes maior que as densidades características de gases. A difusividade do fluido SC está entre os valores dos estados gasoso e líquido, enquanto que a viscosidade é praticamente igual a dos gases.

A combinação destas propriedades singulares é a responsável pelas altas taxas de transferência de massa observadas quando fluidos SC são empregados como solventes. As altas densidades conferem ao fluido SC um grande poder de solubilização (uma característica de líquidos), enquanto que os baixos valores de viscosidade combinados aos altos valores de difusividade (propriedades de transporte dos gases) dão ao fluido SC um grande poder de penetração na matriz do soluto.

Porém, alto poder de solubilização, ao contrário do que se imagina, não é uma característica da região SC como um todo [BROGLE, 1982]. As propriedades, principalmente a densidade, variam de acordo com cada condição de pressão e temperatura que se esteja operando (veja figura 2.3).

Na região SC próxima ao P_c , a densidade é semelhante à densidade do gás (menor do que a do estado líquido), porém nesta região (figura 2.3) pequenas variações de pressão e temperatura provocam grande variação de densidade. Esta propriedade pode ser utilizada com vantagens num processo de separação fracionada.

Observa-se no estado SC, que a medida em que se aumenta a pressão mantendo-se a temperatura constante, a densidade alcança valores cada vez maiores, portanto a solubilidade de um soluto no solvente SC também deve aumentar. Isto realmente ocorre, como observou KURNIK *et alii* [1985] pesquisando o comportamento da solubilidade de ácido benzóico em CO_2 SC com a pressão a várias temperaturas (veja figura 2.4).

Nesta mesma figura, pode-se observar o seguinte fenômeno: entre aproximadamente as pressões de 90 e 170 bar, o aumento da temperatura contribui negativamente. A explicação para isto está no fato de que dois fatores influenciam a solubilidade de um sólido ou um líquido em um fluido SC: a densidade do fluido e a

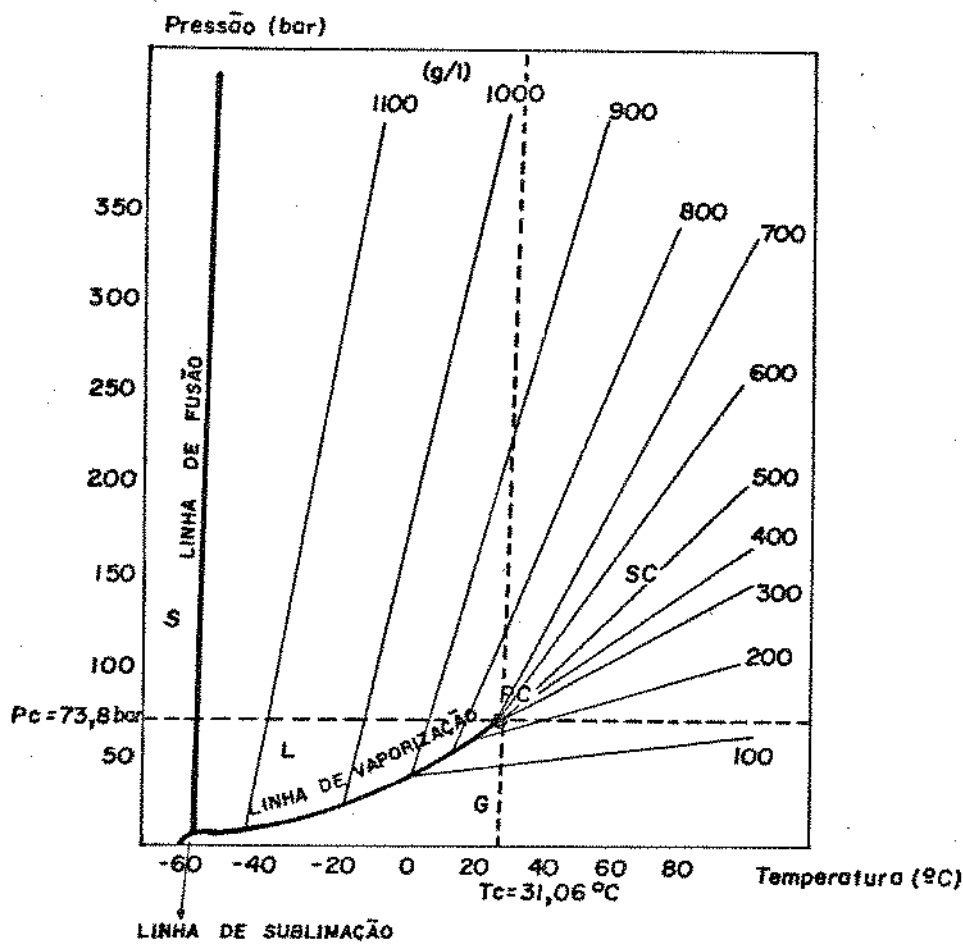


FIGURA 2.3 - Diagrama de fases Pressão x Temperatura, indicando as densidades (g/l) do CO₂ [BROGLE, 1982], sendo: S=sólido; L=líquido; G=gás.

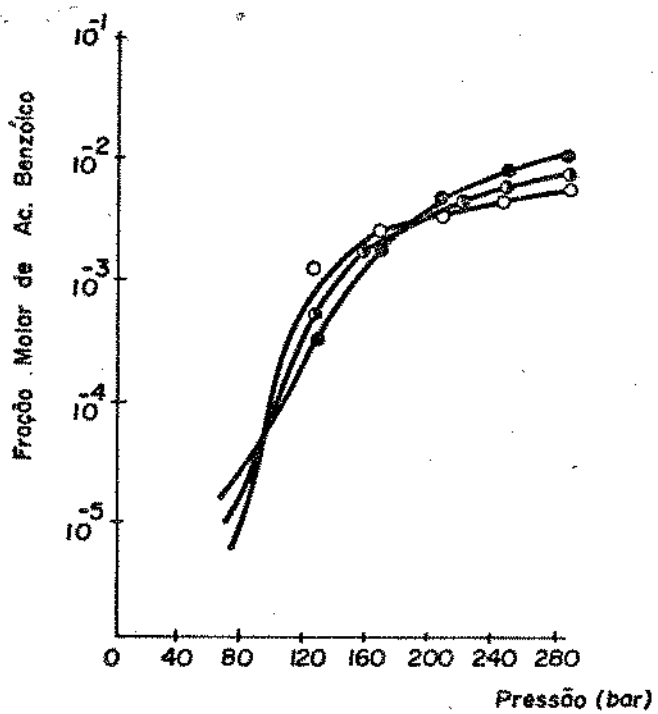


FIGURA 2.4 - Solubilidade do Ácido Benzóico em Dióxido de Carbono a 318K(○-○-○), 328K(□-□-□) e 338K(●-●-●). As linhas correspondem a valores preditos pela Equação de Estado de Peng-Robinson [KURNIK *et alii*, 1981]

pressão de sublimação ou de vaporização do soluto (WILLIAMS, 1981; RIZVI et alii. 1986a). O efeito da temperatura depende do fator predominate.

Na região SC logo acima de P_c , como pode-se observar na figura 2.1, um aumento isobárico da temperatura de $T_r=1.0$ até $T_r=1.1$ causa um declíneo intenso na densidade, portanto a solubilidade diminui. A pressões maiores, o gradiente da densidade com a temperatura (mantendo-se a pressão constante) não é tão acentuado e o efeito do aumento da pressão de vapor e de sublimação do soluto com o aumento da temperatura é predominante.

Segundo (BOTT, 1982) na região SC a solubilidade tem uma forte dependência da pressão, enquanto que na região LSBC a temperatura é o fator mais influente.

O CO_2 LSBC é também muito pesquisado como solvente, e segundo GRIMMET (1981), ele é mais interessante para extração de produtos naturais do que o fluido SC devido às temperaturas mais amenas de operação (menores que $31^\circ C$).

As densidades do LSBC são maiores do que do fluido SC (veja figura 2.1), e apesar das difusividades serem menores do que as do fluido SC, os seus valores médios ainda são bem maiores do que os valores de difusividades de solventes orgânicos convencionais (veja figura 2.5). A auto difusividade do CO_2 LSBC é pelo menos 100 vezes maior que a difusividade de solutos em líquidos comuns.

A combinação dos dois fatores (aumento da temperatura e diminuição da densidade) resulta na existência de um pico na solubilidade (solubilidade máxima) na região LSBC. SHARPE et alii (1980) pesquisando o comportamento da solubilidade da essência de lúpulo com a temperatura na região subcrítica observou que esta era máxima a $7^\circ C$.

Portanto, quando se trabalha com o fluido LSBC como solvente é interessante pesquisar a temperatura onde a solubilidade do soluto de interesse é máxima.

2.3 - O PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUBCRÍTICA E SUPERCRÍTICA

Voltando ao diagrama P-T (figura 2.2), observa-se que não há mudança de fases quando se passa do estado SC para o estado

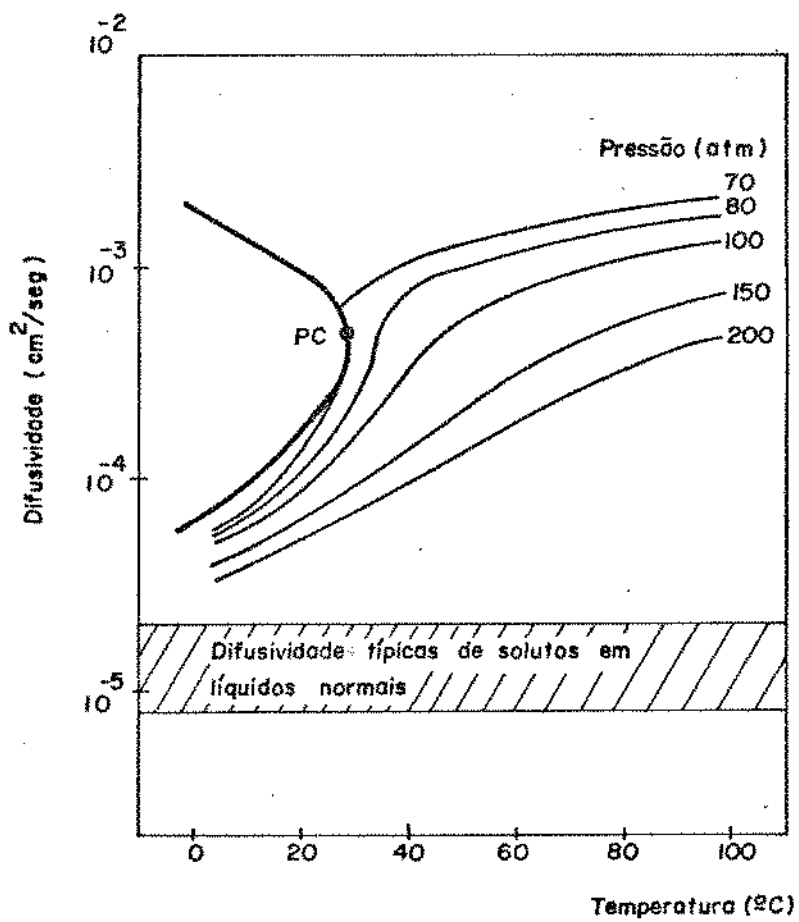


FIGURA 2.5 - Comportamento da difusividade do CO₂ [Mc HUGH e KRUKONIS, 1986]

líquido (subcrítico ou supercrítico) como há quando se transpassa qualquer linha que separa os estados líquido, sólido e gasoso. Isto significa que nenhuma propriedade física se altera bruscamente quando se move do estado SC para o estado LSBC [BROGLE, 1982]. Porém, a medida que se afasta desta região indefinida, as diferenças se acentuam. Portanto, as propriedades do fluido SC logo acima do P_c são próximas às do estado LSBC e o poder de solubilização de ambos os estados é praticamente o mesmo.

A diferença operacional entre ELSBC e ESC está na forma de recuperação, isto é, no processo de separação. Na ELSBC, a separação do soluto e do LSBC se dá com o aumento da temperatura e/ou abaixamento da pressão, passando o fluido com isto para o estado gasoso. O fluido, quando gás, perde o poder de solubilização e o soluto é precipitado e recuperado.

Na extração SC o simples aumento da temperatura não garante a recuperação do soluto, pois o fluido continua ainda no estado SC (veja figura 2.2). Há, portanto neste caso, a necessidade do abaixamento da pressão para que o solvente passe para o estado gasoso e o soluto possa ser recuperado. Um esquema geral representando tanto a ESC quanto a ELSBC está na figura 2.3. Um sistema de ESC ou ELSB consiste de quatro componentes básicos: compressor ou bomba; extrator; sistema de controle de temperatura e pressão; separador ou adsorvedor.

Na ELSBC o solvente normalmente é fornecido ao sistema já líquido através de cilindros sifonados (a) (i.é., com tubo pescador) de gás liquefeito mantido sob pressão. A pressão de operação, se superior à do cilindro, pode ser obtida por uma bomba (b), e a temperatura de operação por um trocador de calor (c), com temperatura inferior à de vaporização àquela pressão. A matriz do soluto é "lavada" pelo solvente no extrator (d) e a mistura LSBC-soluto é submetida a uma descompressão por válvula redutora de pressão (e) (com sistema de aquecimento) ou a um aquecimento em trocador de calor (f) (a temperatura superior a de vaporização àquela pressão de operação). Em ambos os casos, a mistura passa a ser gás-soluto, o último é precipitado e recolhido no separador (g). O gás que emana do separador pode ser recirculado, e para isto deve ser condensado em trocador de calor (i). No caso do gás não ser reaproveitado, este deve ser

expandido em válvula redutora de pressão.

Na ESC o solvente pode ser fornecido ao sistema no estado LSBC ou G. Se o fluido for um G, um compressor é utilizado para fornecer pressão e a temperatura é obtida em trocador de calor (c) (pressão e temperatura superior a P_c e T_c). Após a solubilização do soluto, a mistura fluido SC-soluto é descomprimida em válvula de redução de pressão (aquecida para evitar congelamento) e a recuperação do soluto se dá no separador ou adsorvedor. O solvente pode ser recirculado, e caso se esteja trabalhando com compressor, não há necessidade de condensá-lo.

Não estão representados neste esquema componentes auxiliares que em geral são utilizados, entre eles: fluxímetros, válvulas, controladores de temperatura e filtros.

Em ambas as extrações (LSBC e SC), o rendimento é altíssimo; não há retenção de solventes nos sólidos, pois ao se descomprimir o extrator qualquer vestígio de solvente é evaporado; o gás que emana do separador praticamente não arrasta soluto devido ao seu baixo poder de solubilização; o soluto é obtido com alto grau de pureza pois o solvente é evaporado [RIZVI *et alii*, 1986a; WILLIAMS, 1981; BULLEY *et alii*, 1984].

A ESC engloba as etapas de uma extração convencional: extração propriamente dita e a recuperação do soluto da mistura soluto-solvente que é normalmente realizada por destilação. Devido a isto, recebe vários nomes na literatura: Zosel [1978] a denomina de "destração"; Paul e Wise [1971] se refere a "extração com gás denso"; Ellis [1971] a chama de "extração com fase vapor" e Schultz et alii [1974] a descreve por "processo de separação que usa fluido com poder de solubilização variável" [RIZVI *et alii*, 1986a].

Muitos compostos já foram empregados como solvente SC ou LSBC, entre eles: dióxido de carbono (CO_2), etano, etileno, propano, propileno, ciclohexano, isopropanol, benzeno, tolueno, p-xileno, triclorofluormetano, clorotrifluormetano, amônia e água (as pressões e temperaturas críticas destes compostos estão indicadas na tabela 2.1). Sendo o CO_2 e o etileno os mais empregados.

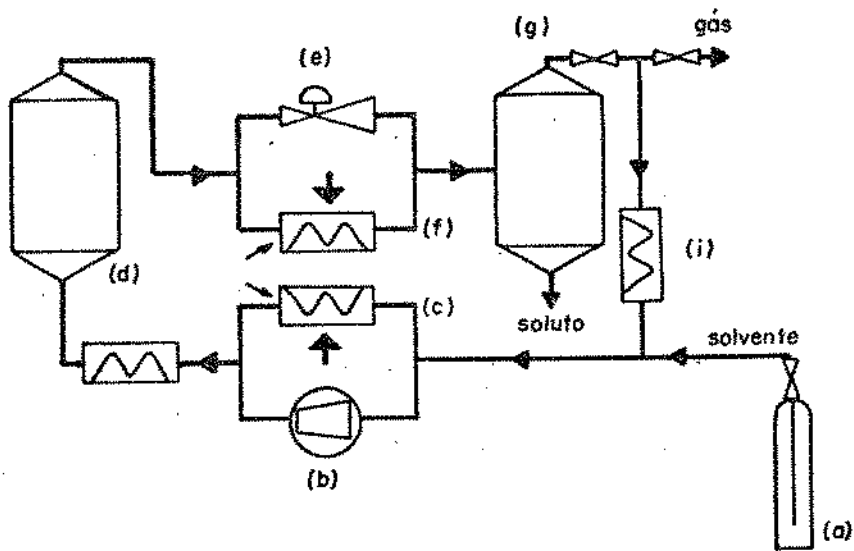


FIGURA 2.6 - Esquema representativo de um processo supercrítico ou líquido subcrítico, composto por: (a) cilindro sifonado do solvente; (b) bomba ou compressor; (c) trocador de calor; (d) extrator; (e) válvula de expansão; (f) trocador de calor; (g) separador ; (i) trocador de calor.

2.4 - O EMPREGO DO CO₂ COMO SOLVENTE

Muitas são as vantagens que fazem do CO₂ o solvente SC e LSBC mais pesquisado: condições críticas amenas (31.1°C e 72.8 atm); alta volatilidade; baixa viscosidade e alta difusividade (facilitando a penetração em matrizes sólidas); baixa entalpia de vaporização; facilidade de obtenção; atoxicidade; não inflamabilidade; baixo custo; baixíssima reatividade [RIZVI *et alii*, 1986a; BROGLE, 1982; BOTT, 1982].

Segundo BROGLE [1982], as seguintes regras de solubilidade são válidas tanto para o CO₂ quanto para qualquer outro solvente: a solubilidade é maior quanto maior a afinidade química e física entre o soluto e o solvente; dentro de uma série de compostos com polaridade equivalente, a volatilidade decresce a medida que o peso molecular aumenta, assim como a solubilidade destes compostos num dado solvente; qualquer aumento no poder de solubilização de um solvente causa um aumento não só na solubilidade como no número de compostos solubilizados. Neste último item está a principal diferença do CO₂ SC e LSBC do restante dos solventes orgânicos líquidos: grande potencial de variação do poder de solubilização e conseqüentemente da seletividade. O CO₂ quando em estado líquido (-55°C a 31°C e pressões de 5 a 72.8 atm) se apresenta como um solvente altamente apolar, sendo miscível com quase todos os solventes orgânicos líquidos, do metanol ao pentanol e com muitos outros compostos (veja tabela 2.3).

FRANCIS (1954) foi quem primeiro estudou a solubilidade em CO₂ LSBC (25°C e 955 psig). HYATT (1984) e DANDGE *et alii* (1985) deram seqüência aos seus estudos pesquisando a solubilidade de vários compostos em CO₂ LSBC e SC. Destes estudos, conclui-se que para um dado soluto a diferença de solubilidade em CO₂ LSBC e SC é somente em grandeza, dado que um composto solúvel no primeiro não é insolúvel no segundo, servindo a solubilidade em CO₂ LSBC como uma base de referência para a solubilidade em CO₂ SC. Outras conclusões importantes sobre solubilidade em CO₂ foram tiradas destes estudos: materiais de alto peso molecular, acima de 500 Daltons (1 dalton=1,66×10⁻²⁴g), têm solubilidade limitada: compostos de peso molecular médio como hidrocarbonetos, aldeídos,

cetonas, ésteres e alcóois são altamente solúveis; compostos orgânicos polares são solúveis somente se apresentarem baixo peso molecular (amidas e ureias têm baixas solubilidades); hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de baixo peso molecular são solúveis; monoesterificação de triglicerídeos aumenta consideravelmente a solubilidade; adição de grupos polares como hidroxila e carboxila ou nitrogenio aos compostos originais decresce consideravelmnte a solubilidade; sais inorgânicos, açúcares, aminoácidos e carotenóides são insolúveis [RIZVI et alii, 1986a; HYATT, 1984; DANDGE et alii, 1985].

Segundo MARENTIS (1988) apesar do CO_2 se apresentar como um solvente apolar, no estado SC ele ganha certa polaridade devido ao aumento observado em sua constante dielétrica com a pressão, e o seu valor pode aumentar de um valor menor do que 0.25 até 0.50 quando a pressão sobe de 100 a 300 bar.

A seletividade do CO_2 , portanto, a altas pressões, pode ser variada também de acordo com sua polaridade para extrair compostos de interesse que possam ter radicais polares.

2.5 - REGIÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA MAIS CONVENIENTES PARA VÁRIAS APLICAÇÕES DO CO_2

2.5.1 - EXTRAÇÃO TOTAL

Alguns processos de extração com CO_2 , como de óleos vegetais, requerem uma extração total dos compostos. Nestes processos, como os rendimentos devem ser altos, o poder de solubilização do solvente deve ser máximo para conseguir extrair compostos pouco solúveis como os triglicerídeos.

Sabe-se que quanto maior a pressão do CO_2 (e em algumas regiões quanto maior a temperatura também) maior o poder de solubilização, portanto, maior o número e a quantidade de compostos extraídos. Portanto, para processos de extração total o CO_2 no estado SC a pressões altas é o mais indicado.

Em processos de extrações parciais tais como fracionamento, desodorização e extração de óleos essenciais, o CO_2 não deve ter poder de solubilização máximo, pelo risco de solubilizar outros

compostos indesejáveis. Nestes processos a seletividade é mais importante e as regiões mais indicadas de pressão e temperatura são as próximas de P_c e T_c : LSBC, LSPC, G e SC pouco acima das condições críticas.

MARENTIS [1988] apresenta um diagrama representativo de um cromatograma típico de um produto natural para indicar a composição dos extratos obtidos a partir de diferentes solventes e de diferentes condições do CO_2 (veja figura 2.7).

O modelo da composição apolar de um produto natural, segundo MARENTIS [1988] e BROGLE [1982], (por ordem de volatilidade, peso molecular, polaridade e tempo de retenção) é a seguinte: óleos essenciais; ésteres e terpenos mais pesados; ácidos graxos; graxas; resinas e pigmentos.

Sabe-se que extratos obtidos de um mesmo produto a partir de diferentes solventes têm diferentes composições, isto devido as diferentes afinidades químicas e às formas diversas de separação da mistura solvente-soluto.

Quando um solvente orgânico como cloro de metileno ou hexana é aplicado a um produto natural, a extração é praticamente total. Todos os compostos apolares, com exceção de polímeros mais pesados, são extraídos. Porém, na recuperação do solvente, mesmo com aplicação de vácuo, as temperaturas envolvidas são suficientes para provocar perdas dos mais voláteis (indicadas pela linha traço-e-ponto).

Para se obter um rendimento parecido, segundo MARENTIS [1988], o CO_2 deve ser utilizado a condições drásticas de 4350 psi e $60^\circ C$ (i.é., SC). O rendimento a estas condições é ligeiramente menor que o obtido com solventes orgânicos, porém na evaporação do CO_2 as perdas são desprezíveis.

Muitas vezes, como já foi dito, para manter as condições organolépticas de um produto a extração total não é indicada. Isto acontece na extração de óleo de oliva com CO_2 , onde dependendo da pressão de operação o produto final é excessivamente escuro devido a solubilização de pigmentos [BROGLE, 1982]. Para este tipo de processo a pressão indicada segundo MARENTIS [1988] é em torno de 1450 psi.

Quantidade
Relativa

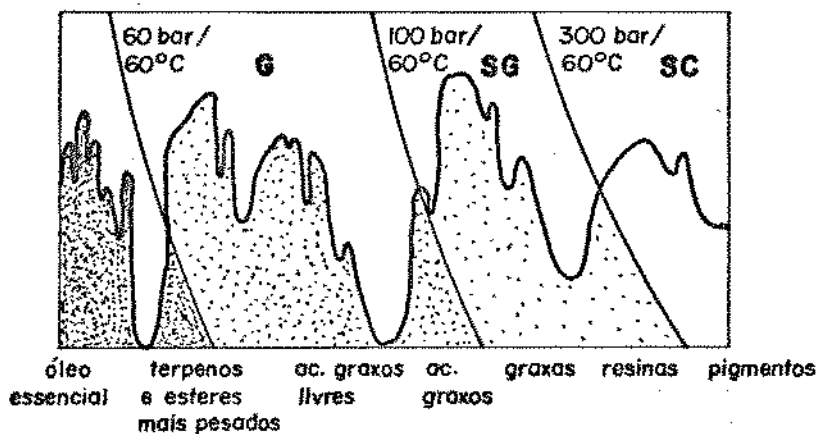


FIGURA 2.7 - Composição apolar de um produto natural e o resultado da extração com CO_2 a várias condições de pressão e temperatura. [MARENTIS, 1988 e BROGLE, 1982]

2.5.2 - EXTRAÇÃO PARCIAL

A medida que se reduz a pressão do CO_2 , a composição do extrato final varia (como pode-se observar na figura 2.7) devido ao abaixamento do poder de solubilização do solvente. Quando uma pressão de 870 psi e 60° é aplicada, isto é, quando o CO_2 está no estado LSPC, a extração é parcial e o extrato obtido é (no caso de um produto natural) composto de voláteis, ésteres e terpenos mais pesados. Esta mistura é conhecida por óleo essencial.

Portanto, este processo pode substituir, com muitas vantagens, a destilação com arraste de vapor que é convencionalmente aplicada para a obtenção de óleos essenciais. A destilação seleciona apenas os compostos mais voláteis, e devido a presença de água (na forma vapor ou líquida) e às altas temperaturas de operação, o produto final é formado também por compostos de degradação formados no processo. O CO_2 LSPC substitui também solventes polares como a mistura água etanol que eventualmente são utilizadas para esta extração de óleos essenciais. Nestes processos, a composição final do extrato é semelhante a mesma da obtida com o CO_2 LSPC ou LSBC acrescida de moléculas polares como açúcares e taninos. Porém, como no caso dos solventes orgânicos, há perdas de voláteis na exaustão do solvente.

Sem dúvida alguma, quando o CO_2 é aplicado como solvente de óleos essenciais resulta num produto de qualidade superior ao obtido por métodos convencionais (FILIPPI, 1982).

A literatura existente é bastante conflitante em relação ao estado do CO_2 (LSPC, LSBC ou SC) que resulta em extrato mais próximo do original. Apesar de as evidências mostrarem (como já foi comentado) que uma maior seletividade é obtida quando se opera com o solvente próximo do ponto crítico, existem pesquisas com os solventes em ambos os estados, inclusive a pressões bastante superiores à crítica (no estado SC).

GRIMMETT [1981] relata experiências de pesquisadores russos na obtenção de óleos essenciais de vários condimentos utilizando CO_2 LSBC como solvente. Extratos de excelente qualidade são obtidos com altos rendimentos, se comparados aos métodos convencionais, como 18,6% e 4,3% para o cravo e para a canela

respectivamente, contra 15% e 3% obtidos por arraste de vapor.

SHARPE *et alii* [1980] pesquisando extratos de lúpulo obtidos com CO₂ SC (50°C) e LSBC (17°C), concluem que o primeiro tem um pronunciado aroma de vegetal cozido, enquanto que o aroma do segundo é mais característico.

VOLLBRECHT [1982] assinala que essência de lúpulo obtida com CO₂ SC é exageradamente escura se comparada com as convencionais.

MARENTIS [1988] discute uma patente (U.S. Patent, 4.790.398) onde os autores propõem uma extração em duas etapas para a obtenção de óleo essencial de funcho. Na primeira etapa o processo se dá com o CO₂ LSPC (130 bar e 30°C) como solvente e o extrato obtido (9% de rendimento) é composto principalmente por óleo essencial. Já na segunda etapa, o CO₂ é aplicado na forma SC (300 bar e 42°C), e o rendimento apesar de alto (8,2%) não tem praticamente nada de voláteis. Portanto, o CO₂ LSPC aplicado na primeira etapa foi suficiente para solubilizar todo o óleo essencial.

STAHL E GERARD [1982] afirmam que tanto o CO₂ LSBC, LSPC, quanto o SC solubilizam compostos como óleos não voláteis que não contribuem para o aroma (daí o alto rendimento obtido). Em estudos realizados com cominho, cravo, erva-doce e canela, propõem para ambas as extrações (com CO₂ LSPC e SC) processos de separação em 3 ou 2 estágios com diferentes pressões para, de acordo com as solubilidades, precipitar as diferentes frações (volátil e não volátil). Porém, pelas análises sensoriais realizadas nas frações mais ricas em óleos essenciais obtidas com o CO₂ SC, os resultados só foram favoráveis para o óleo de cominho. Para o extrato de cravo obtido com CO₂ SC a qualidade é descrita como razoável, porém com desvio do padrão (não foram realizados testes para os obtidos com CO₂ LSPC). Todos os extratos obtidos com CO₂ analisados foram descritos como superiores aos obtidos por arraste de vapor que eram ditos como atípicos.

Esta separação por etapas parece bastante interessante para extratos obtidos de produtos onde a porcentagem de não voláteis é bastante representativa, como no caso do cominho, onde 56% do extrato é constituído destes compostos. Já para os extratos como o de cravo-da-índia, este procedimento não se faz necessário dado

ao baixo teor de não voláteis (19%), e evita-se ainda o risco de separar em diferentes frações compostos importantes ao aroma e descaracteriza-lo. O resultado sensorial desfavorável do extrato de cravo e de canela obtido com CO₂ SC pode ter sido devido a este fracionamento, ou talvez às temperaturas mais elevadas da extração SC (40°C).

2.5.3 - DESODORIZAÇÃO

Segundo RIZVI *et alii* [1996a], este processo se assemelha a extração total porque um composto de aroma (indesejado ou não) deve ser extraído por completo. Porém no processo de desodorização, por se tratar de extração de compostos voláteis, o CO₂ pode ser empregado a pressões e temperaturas mais amenas.

As regiões de P e T mais convenientes, a semelhança da extração de óleos essenciais, são as próximas do ponto crítico: LSPC, LSBC, G e SC.

Para a remoção de compostos que causam odores indesejáveis ao produto final, ou para a concentração de aromas desejáveis, o CO₂ foi pesquisado como solvente em todos os seus estados.

São muitos os estudos publicados na literatura: extração com CO₂ SC de aromas indesejáveis de concentrado de morango formados durante o armazenamento [GRIMMETT, 1981]; extração de aromas de café e chá com CO₂ LSBC e G [PICTET *et alii*, 1970] e SC [VITZTHUM *et alii*, 1975a]; extração de aromas de cacau torrado com CO₂ SC [VITZTHUM, 1975b]; extração e concentração de aromas de vinhos destinados a destilação com CO₂ LSBC [JOLLY *et alii*, 1981]; extração de aromas de matrizes vegetais e animais com CO₂ LSBC e etanol [BROWNING, 1982].

2.5.4 - FRACIONAMENTO

O alto gradiente de densidade dos fluidos quando próximos do ponto crítico pode ser bastante explorado em processos de extração fracionada.

O fracionamento de misturas é obtido alterando-se as

condições de pressão e temperatura do solvente e com isto a composição dos extratos finais. Os processos de fracionamento começam com o solvente no estado gasoso para obtenção dos compostos mais voláteis e gradativamente as pressões e temperaturas são aumentadas para a recuperação dos compostos menos solúveis. Portanto, as pressões e temperaturas de operação variam em uma ampla faixa.

BOTT (1980) reporta alguns estudos sobre aplicações de fluido SC para fracionamento de óleos para isolamento de di e triglicerídeos. SWIENTEK (1987) se refere a estudos sobre o fracionamento de óleo de peixe para recuperação de ácido eicosanopentanóico (útil na prevenção e tratamento cardio vascular) e no fracionamento da gordura do leite.

2.6 - ESPECIARIAS E SEUS ÓLEO ESSENCIAIS

Especiarias ou condimentos são ingredientes aromáticos que conferem aos alimentos aroma e sabor. Consistem de rizomas, raízes, folhas, frutas, sementes e outras partes das plantas, na maioria aromáticas e picantes.

Estes produtos contêm basicamente carboidratos (celulose, amido, açúcares, pentosanas, mucilagem), taninos, resinas, pigmentos, oxalato de cálcio, elementos minerais, óleos fixos, óleos voláteis e proteínas [PARRY, 1969].

No comércio, as substâncias botânicas aromáticas para uso em alimentos são classificadas como especiarias, sementes aromáticas, ervas e plantas [MERORY, 1968].

As especiarias mais empregadas são canela, cravo, gengibre, páprica, noz moscada, pimenta vermelha, pimenta branca e pimenta do reino. As sementes aromáticas mais conhecidas (das quais muitas são frutas secas) são: erva doce, aipo, cominho, mostarda, gergelim e papoula. As ervas são manjerona, hortelã, orégano, louro, salsa, alecrim, sálvia, manjerição, tomilho, alho e cebola [MERORY, 1960]. Os principais compostos dos condimentos, os que conferem sabores e aromas especiais aos alimentos, são os óleos essenciais e as oleoresinas.

Os condimentos têm diferentes porcentagens de óleos essenciais de diferentes composições (veja Tabela 2.6.1)

Tabela 2.6.1 - Teores de óleo essencial em condimentos e principais compostos

Condimento	Porcentagem de óleo	Principal composto
Cravo	14-24%	Eugenol
Canela	0.5-2%	Aldeído cinâmico
Cominho	4.5%	cuminol
Mostarda	1.6%	misosina
Louro	3%	cineol
Alho	0.1%	dialil sulfito
Erva-doce	2-3%	anetol
menta	0.3%	carvone
pimenta de reino	1-2.4%	piperina
tomilho	1%	timol
baunilha	1.5-2%	vanilina
hortelã	0.1-0.8%	mentol
salsa	3-6%	apiol

* [Rosengarten, 1969]

Para a maioria dos condimentos, entre eles o cravo-da-índia e a canela, os óleos voláteis são os compostos responsáveis pelo aroma. Na pimenta vermelha, amidas não voláteis são responsáveis pelo "calor" do sabor. Na pimenta preta, a piperina (uma amida) é responsável pelo sabor picante enquanto que seu óleo essencial confere o aroma característico [ROGERS, 1966].

Segundo ROGERS (1966), para os condimentos onde os óleos voláteis são mais representativos, uma destilação (arraste de vapor) é suficiente para extrair os compostos do aroma. Já nos condimentos onde os princípios ativos do aroma estão na fração não volátil, uma extração com solvente se faz necessária, produzindo o que se denomina de oleoresina. O solvente pode ser metanol, etanol, 2-propanol, hexana, e outros. Dependendo da polaridade do solvente, e da umidade do condimento, alguns compostos de menor importância ao aroma, tais como amido, taninos, graxas e pigmentos são extraídos também e devem ser separados por filtração e/ou centrifugação.

2.7 - ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são misturas de compostos orgânicos, na maioria hidrocarbonetos acíclicos, cíclicos, derivados oxigenados e alguns contendo nitrogênio ou enxofre na molécula. Mais de 500 compostos foram isolados de óleos essenciais de plantas e animais, e estes podem ser classificados em 4 grandes grupos:

1) Terpenos: Hidrocarbonetos cíclicos, porém não aromáticos, e acíclicos. São compostos formados a partir do hemiterpeno (C_5H_8), uma estrutura monômera relacionada ao isopenteno. Podem ser mono, di, tri ou e politerpenos. Alguns exemplos são d-limoneno (casca de laranja e limão), terpineno, canfeno, α -pineno.

2) Derivados de Benzeno. Exemplo: eugenol (cravo), vanilina (baunilha).

3) Hidrocarbonetos de cadeias retas. Exemplos: n-heptano (pinus), cis ou trans 3,1-hexenol (folhas verdes).

4) Miscelânea. Compostos incidentais contendo nitrogênio ou enxofre. Exemplos: aliltiocianato (mostarda), alil sulfito (alho), indol (composto derivado do aminoácido triptofano,

encontrado na flor de laranja e jasmim) [GUENTHER, 1948].

Os óleos essenciais são empregados para vários fins: na indústria farmacêutica devido a suas propriedades assépticas, digestivas (estimulação de produção de enzimas gástricas e entéricas), sedativas e analgésicas; na indústria de cosméticos como bases para sabonetes, cremes e perfumes; na indústria de alimentos como incrementadores de aroma e sabor.

A extração de óleos voláteis de plantas é efetuada por vários métodos: 1) prensagem: para óleos que estão nas cascas de frutas como limão e laranja; 2) destilação ou arraste de vapor: o destilado é separado e a camada aquosa é saturada com sal e purificada com solventes voláteis como benzeno, éter e hexana, e evaporado a vácuo; 3) extração com solventes orgânicos: realizada a temperaturas ambientes e separado por evaporação a vácuo. Este método é empregado quando o óleo é muito sensível ao calor como os de flores; 4) Processo *enfleurage*: muito usados para flores, onde suas pétalas são colocadas em preparados gordurosos e deixadas por semanas. Depois a gordura é agitada com álcool absoluto e o extrato é evaporado a vácuo [GUENTHER, 1948; PINDER, 1960].

A maioria destes processos têm muitas desvantagens, entre elas: 1) hidrólise (reação com água) de ésteres resultando em alcoois e ácidos graxos; 2) a ação do calor do vapor provoca formação de novos compostos, degradações de carboidratos como furfural, perda de H_2O pelos alcoois e destruição de compostos nitrogenados; 3) alguns compostos pouco solúveis em água (fenil-etil álcool, cinamil álcool, fenóis, compostos nitrogenados) ou de altas temperaturas de ebulição não são extraídos, resultando em destilação incompleta; 4) traços de solventes orgânicos, quando estes são empregados na extração, permanecem no extrato final [GUENTHER, 1948; PINDER, 1960].

O Brasil, segundo um estudo de mercado [International Trade Centre, 1986] é o 5^o exportador mundial de óleo essencial, sendo o produto de maior importância o óleo essencial de hortelã.

2.8 - O CRAVO-DA-INDIA

Cravos ou cravinhos, como são conhecidos comercialmente, são botões das flores do craveiro (*Eugenia sp*) secos ao sol.

Índia e China são os maiores produtores mundiais. O Brasil tem uma produção pequena, porém crescente, que, segundo o Manual de Estatísticas do IBGE resultou numa exportação de 108 toneladas em 1982, 1380 t em 1983 e 2000 t em 1984 [IBGE, 1984]. É uma plantação de clima úmido e quente (equatorial) e chuvas bem distribuidas.

O rendimento na extração de óleo com arraste de vapor chega a 24% nos botões verdes, 15-17% nos botões secos [GUENTHER, 1948].

Os principais compostos do óleo essencial do cravo são o eugenol, acetato de eugenol e β -cariofileno, que, juntos, somam quase 95% do total. O  leo sintetizado, que é uma mistura destes compostos majoritários, não tem o aroma característico do cravo, e portanto a fração de 1% restante (veja tabela 2.8.1)   responsável pelo seu aroma específico [GUENTHER, 1948; MUCHALAL e CROUZET, 1985].

Em recente estudo, MUCHALAL E CROUZET (1985) analisaram a parte neutra do óleo essencial de cravo (retirando os compostos fenólicos como eugenol) e dividiram-no em 4 frações c ntendo respectivamente: terpenos e sesquiterpenos; ésteres e compostos carbonílicos; sesquiterpenos alcóolicos e lactonas. Mais de 43 compostos foram identificados por cromatografia gasosa, espectrometria de massa e ressonância magnética (veja Tabela 2.8.1).

Tabela 2.8.1 - Composição aproximada do óleo de cravo *

compostos	composição
eugenol	70-90%
β -cariofileno	4.8%
α - humuleno	0.5%
α -terpenil acetato	0.1%
metil eugenol	0.2%
epoxido de humuleno	0.2%
chavicol	0.3%
α -turjeno, β -pineno	traços
mirreno, α -cubeno	traços
hexanal, geranial	traços
benzaldeido	traços
furaldeido	traços
outros	traços

* [Muchalal e Crouzet, 1985]

2.9 PESQUISAS COM CO₂ LSBC E SC COMO SOLVENTE EM ALIMENTOS

Como mencionado anteriormente, a extração com fluidos pressurizados, em especial o dióxido de carbono, oferece um grande potencial de uso para a indústria de alimentos.

Embora algumas dificuldades práticas estejam inibindo a implantação de instalações industriais para estes processos, muitos resultados em várias áreas da indústria de alimentos, já foram relatados na literatura.

2.9.1 EXTRAÇÃO DE ESSÊNCIA DE LÚPULO

Um dos assuntos mais pesquisado, e portanto com maior número de publicações, é a extração da essência de lúpulo com CO₂ LSBC, LSC, LSBC e SC. Segundo LAWS *et alii* [1977] o conhecimento do potencial de uso do CO₂ como solvente do extrato de lúpulo não é recente e cita uma patente de 1965 de autoria de Peklov [USSR Patent 187798]. Hoje algumas indústrias trabalham na produção deste extrato (de muito importância na indústria cervejeira) usando o CO₂ SC e principalmente LSBC como solvente [RIZVI *et alii*, 1986a; WILLIAMS, 1981; DAOUD e KUSINSKI, 1986].

O lúpulo é uma flor que inicialmente foi empregada na produção da cerveja com o objetivo de inibir o crescimento microbiano. Hoje, o extrato do lúpulo é adicionado ao mosto para conferir o tradicional sabor amargo e aroma característico à cerveja, causados respectivamente pelos seus óleos essenciais e resinas leves.

Segundo WILLIAMS (1981), solventes apolares como cloroeto de metileno e diclorometano são empregados convencionalmente para a obtenção do extrato de lúpulo, porém estes, por serem nocivos à saúde devem ser evaporados a níveis inferiores a 2,2%.

LAWS *et alii* [1977] extraíram essência de lúpulo com CO₂ LSBC em equipamentos de laboratório (tanto a batelada quanto em sistema semi-contínuo).

Em seus estudos concluíram que os rendimentos eram

semelhantes nos dois sistemas de extração e superior ao sistema convencional. O extratos obtidos com CO₂LSBC, diferentemente dos convencionais, eram livres de clorofila, resinas pesadas, polifenóis, gorduras e graxas (compostos que podem acarretar turvação na cerveja). Sugeriram que à temperatura ambiente (15 a 25°C) uma maior seletividade ocorria resultando na extração de compostos interessantes como α e β ácidos (resina leve) e óleos essenciais.

SHARPE *et alii* [1980] posteriormente, ao pesquisarem a influência da temperatura na solubilidade dos compostos como os α -ácidos e β -ácidos em CO₂LSBC verificam que a 7°C um maior rendimento destes compostos é obtido, portanto fora da faixa sugerida por LAWS *et alii* [1977]. Estudaram também a extração cromatográfica dos compostos ao longo do extrator obtendo frações iniciais ricas em óleos essenciais e finais ricas em α e β -ácidos.

GRIMMET [1981] confirmou a extração diferenciada com CO₂LSBC quando peletes de lúpulo são empacotados em uma coluna de extração. Sugeriu a obtenção de diferentes frações para usos específicos na indústria cervejeira. Obsevou ainda, que sob condições controladas de operação cada composto importante da essência de lúpulo pode ser obtida com alto rendimento, como num fracionamento.

DAOUD e KUSINSKI [1986] publicaram os resultados de seus estudos sobre os efeitos de vários fatores na performance da extração de óleo essencial de lúpulo com CO₂LSBC. Analisando as curvas de extração observaram a existência de 3 zonas distintas: zona de solubilidade, onde a taxa de extração é constante e governada pela solubilidade e o rendimento em torno de 85% (portanto a etapa mais importante do processo); zona de transição, onde há um rápido declíneo da taxa de extração; zona difusional, onde a forma da curva é assintótica e o rendimento de 10 a 15%. Verificaram que na primeira etapa da extração, a vazão é o parâmetro determinante da taxa de extração, enquanto que na etapa final o tempo de extração independe deste fator. Investigando o efeito do tamanho do leito concluíram que a uma dada vazão o rendimento de extração não é alterado por este parâmetro.

2.9.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Um outro campo de pesquisas em alimentos que tem rendido muitos trabalhos é a extração com CO_2 LSBC ou SC de óleos comestíveis. Os métodos convencionais de extração de óleos vegetais englobam basicamente as seguintes etapas: prensagem (etapa importante para as sementes ricas em óleo como girassol e germe de trigo) onde há uma quebra das células oleaginosas e exposição de parte de seu conteúdo; extração com solvente quente (hexana principalmente); etapas de purificação (degomagem) para remoção de impurezas do óleo e dessolventização dos sólidos. A aplicação de CO_2 SC ou LSBC como solvente vem suprimir várias destas etapas, resultando, através de um processo único, em óleo e torta industrial livres de solvente. Devido às baixas temperaturas de operação, as proteínas da torta e do óleo são preservadas, além do que, a composição final do extrato pode variar de acordo com os parâmetros de operação.

Segundo STAHL *et alii* [1980] o uso de fluidos pressurizados (incluindo o CO_2) para a extração de compostos de altos pesos moleculares como os triglicerídeos foi sugerido em duas patentes de 1936 por Pitat e Godlewicz [U.S. Patent, 2188012 e 2188013]. O mesmo princípio foi utilizado posteriormente para extrair óleos e gorduras por Dickinson em 1947 [U.S. Patent, 2660590] e Palmer e Fanswood em 1950 [U.S. Patent, 2658907].

Nos anos 60, Zosel demonstrou que lipídeos podem ser extraídos de sementes de girassol, soja e avelãs com CO_2 SC e seus estudos resultaram em várias patentes conhecidas como "patentes Zosel" [STAHL *et alii*, 1980] e até a década de 80 praticamente todos os trabalhos sobre extração de óleos vegetais com fluidos pressurizados estavam na forma de patentes.

STAHL *et alii* [1980] extraíram óleos de soja, girassol e colza com CO_2 LSC e SC. Observaram que, a semelhança de outros métodos de extração, a eficiência da extração com CO_2 LSC e SC depende da quantidade de solvente empregada e do tempo de contato com os sólidos. Curvas típicas de extração foram obtidas e observou-se que a dimensão dos sólidos é parâmetro determinante do rendimento. Isto vem a indicar que o processo de extração é um fenômeno de superfície.

FILIPPI [1982], após vários experimentos com sementes

oleaginosas, concluiu que há uma inversão das relações solubilidade-temperatura em função da pressão do CO_2SC , quando próximo do ponto crítico (fenômeno já descrito anteriormente), e que variando-se a velocidade intersticial do fluido mantém-se a mesma concentração de óleo no solvente (concentração de saturação) até um limite, quando começa a decrescer. Este decréscimo da concentração a vazões mais altas do solvente atribui-se a dificuldades de transferência de massa e sugere que determinações da concentração de equilíbrio devam ser realizadas a baixas velocidades do fluido.

FRIEDRICH e LIST [1982] comparando os rendimentos das extrações de óleo de soja (em flocos) com hexana e com CO_2SC verificaram que o rendimento é ligeiramente menor no segundo método, mas que o produto final equivale ao óleo já degomado devido ao baixo teor de fosfolípidos. Além disto, observaram a eluição diferenciada dos compostos ao longo do extrator produzindo frações ricas em triglicérides primeiramente, seguidas por frações ricas em pigmentos e compostos insaponificáveis.

Algumas vezes a extração de lípidos polares como os ésteres graxos de jojoba (de propriedades terapêuticas) é interessante. Para isto MANGOLD [1983] sugeriu a introdução de cosolventes como clorofórmio, isopropanol e metanol que aumentam a polaridade do solvente na extração com CO_2SC .

FRIEDRICH e PRYDE [1984] ao extraírem óleo de germe e farelo de trigo observaram que este era mais claro e com maior teor de tocoferol. O óleo de algodão, também pesquisado, tinha baixo teor de gossipol, necessitando de pouca soda cáustica na refinação.

Segundo CHRISTIANSON *et alii* [1984], o teor de umidade do germe de milho seco, até níveis de 8%, não altera a solubilidade do seu óleo no CO_2SC . Parte da água do germe de milho é extraída no final do processo, após todo óleo ter sido removido, e a farinha obtida é de excelente qualidade com baixa atividade de peroxidase e bom balanço de aminoácidos.

SNYDER *et alii* [1984] confirmam a não influência da umidade a níveis de 3 a 12% na extratibilidade de óleo de soja, amendoim e algodão. Constatam também que a cominuição dos sólidos se faz necessária na extração com CO_2SC (a semelhança da extração com

solvente orgânico) para expor o óleo e evitar um processo difusional. Partículas de soja somente moídas e extraídas com CO_2SC apresentam um teor de 20,8% de óleo residual contra 0,8% a 2,1% apresentado pelos flocos de soja (0,25mm) e 0,9 a 1,8% da farinha de soja (partículas menores que 0,10mm). Embora na extração de óleo de farinha de soja (mesh menor que 100) observou-se um baixo teor residual de óleo, a taxa de extração decresce consideravelmente quando 80% do óleo havia sido extraído. A razão deste fenômeno é atribuída a distribuição por tamanho das partículas causando empacotamento que resulta na diminuição do fluxo de fluido e formação de canais preferenciais.

Solubilidades de óleo em CO_2SC foram obtidas através das inclinações das curvas de massa de extrato versus tempo de extração na etapa de taxas constantes de extração (5,5% para o óleo de amendoim a 10.000 psig e 70°C; 2,5% para o óleo de soja a 8.000 psig e 50°C).

LIST *et alii* [1984] caracterizaram o óleo de algodão obtido por extração com CO_2SC (50-80°C a 8.000-15.000 psig) em comparação com os óleos obtidos comercialmente por métodos tradicionais (pre-prensagem seguida de extração com solvente e "expeller"). Observaram que o óleo obtido com CO_2SC apresentava baixo teor de gossipol (0,015 a 0,021%) em comparação aos processos convencionais (0,18%) e também teores reduzidos de pigmentos. Demonstraram, também, que devido a presença insignificante de gossipol e pigmentos e da baixa temperatura de processo, o óleo obtido com CO_2SC não fixava a cor e não se tornava turbido mesmo quando armazenado sob condições desfavoráveis.

EGGERS *et alii* [1985] compararam os resultados obtidos em experiências de extração com CO_2SC de óleo de colza após vários tratamentos da matéria-prima (decorticação, decorticação seguida de "cell cracking"¹, floculação, decorticação seguida de floculação e floculação seguida de prensagem).

Em ambos os casos, as curvas de extração tem inicialmente uma etapa linear de inclinação de 2,3 a 2,5%, sendo a duração deste período maior, em relação ao processo como um todo, para as sementes floculadas, portanto tendo um tempo total de extração

¹ Rápida redução da pressão de 100 bar a pressão atmosférica.

menor. O declínio mais rápido da taxa de extração ocorre nas sementes apenas decorticadas, evidenciando que este tipo de tratamento não rompe suficientemente as células oleaginosas. Igual comportamento tiveram as sementes após o tratamento de "cell cracking", que ao contrário do tratamento mecânico (moagem e floculação) rompe somente algumas paredes celulares não reduzindo o caminho difusional. Observaram também que o aumento da pressão do CO_2 , devido ao aumento da solubilidade, resulta num consumo menor de CO_2 para a mesma produção de óleo. A adição de propano [proporção de 9,5% (v/v)] ao CO_2 aumenta significativamente a solubilidade do óleo, de um nível de 1% (a 350 bar) para 3%. Compararam também os resultados experimentais de extração de óleo de soja com CO_2SC com resultados teóricos previstos pela equação de estado de Herdener (adaptação da equação de Redlich-Kwong). Os resultados determinados por esta equação de estado, especialmente desenvolvida para o cálculo de equilíbrio de fases em fluidos pressurizados, não se ajustam aos resultados experimentais. Os autores sugerem que as solubilidades estimadas pela equação de estado sejam usadas apenas como primeiras aproximações. As solubilidades reais devem ser medidas experimentalmente.

BULLEY *et alii* [1984] extraíram óleo de colza em leito fixo com CO_2SC investigando o mecanismo de transferência de massa. Inicialmente, observaram o efeito da vazão do solvente na taxa de extração e concluíram que este efeito é bastante importante no período de taxa constante de extração. Uma diminuição da vazão de 1,84 g/min para 0,84 g/min resultou num decréscimo na concentração do óleo de 8,7mg óleo / g CO_2 para 7,2mg óleo / g CO_2 a 35MPa (aproximadamente 345 atm) e 40°C. Observaram que durante o período de velocidade constante a concentração de óleo no solvente não ultrapassava um determinado valor e denominaram-na de concentração de saturação (solubilidade). Durante este período os sólidos sofriam um processo de esgotamento de seu teor de óleo.

Em publicação posterior [LEE *et alii* (1986)] (o mesmo grupo de pesquisadores) dão sequência ao estudos com óleo de colza. Determinaram que a concentração de saturação ou solubilidade do óleo no CO_2SC é igual a $0,011 \pm 0,001$ g óleo/g CO_2 a 36 MPa (aproximadamente 355 atm). Nesta faixa de concentração de óleo,

os sólidos não têm afinidade química ou física com o óleo e agem como substrato inerte. Comparam os resultados experimentais com os calculados por um modelo matemático obtido através do balanço de material para a fase solvente e fase sólida. Coeficientes volumétricos de transferência de massa foram determinados através da solução numérica das equações de balanço e dos dados experimentais.

Outras publicações relatam experiências em extração com CO_2SC de óleo de "chips" e "snacks" (que são consumidos como aperitivo e chegam a ter 40 a 45% de óleo). Hanningam em 1981 [MCHUGH e KRUKONIS, 1986] apresentou um equipamento para a redução do teor de óleo de batatas fritas com CO_2SC sem alterar o aroma do aperitivo.

2.9.3 APLICAÇÃO EM CITROS

A aplicação de CO_2 (LSBC, LSPC e SC) também tem sido investigada pela indústria de citros para a extração de óleos essenciais, remoção de limonina (composto amargo) e a recuperação e concentração de aromas no processamento de concentrados [MCHUGH E KRUKONIS, 1986].

CALAME e STEINER [1982] citam estudos sobre a extração de óleo essencial da casca do limão com CO_2SC (295 atm e 40°C). O rendimento de 0,9% é próximo ao obtido comercialmente com prensagem a frio e a composição semelhante, variando um pouco no conteúdo de aldeídos e alcóois.

KIMBALL [1987] apresenta um método de extração de limonina em suco de cítricos (triterpenóide causador do sabor amargo desenvolvido nos concentrados) com CO_2SC ($30-60^\circ\text{C}$ e 3.000 a 6.000 psig). Os teores de limonina são reduzidos de 17.6ppm para 7ppm em média sem alteração significativa do teor de vitamina C, óleo, polpa, ácido cítrico e aminoácidos.

JAPIKSE *et alii* [TEMELLI *et alii*, 1988] desenvolveu um método de concentração de compostos responsáveis pelo aroma cítrico do suco de laranja com CO_2G e SC (31 a 100°C e $\text{Pr}^2 = 0,56$ a 1,31).

TEMELLI *et alii* [1988] investigaram a solubilidade de compostos oxigenados responsáveis pelo aroma de citros em CO_2SC , assim como a solubilidade do CO_2 no óleo. Suas experiências demonstraram que a solubilidade inversa (do CO_2 no óleo) aumenta, a uma temperatura constante, com o aumento da pressão. Mantendo-se a pressão constante, o aumento da temperatura provoca um decréscimo da solubilidade. A concentração do CO_2 no óleo, segundo os pesquisadores pode chegar a 93% (p/p) a uma condição de 40°C e 12,4MPa.

2.9.4 APLICAÇÃO EM AROMAS

Uma das áreas de aplicação do CO_2 que mais tem despertado interesses é a da recuperação e concentração de aromas. Dado a altíssima seletividade do CO_2 por compostos responsáveis pelos

² $\text{Pr} = \text{Pressão reduzida} = \text{Pressão} / \text{Pressão crítica}$

aromas, como ésteres, aldeídos, cetonas e alcóois, os resultados obtidos são excelentes.

Utilizando-se desta propriedade do CO_2 , é possível obter extratos altamente concentrados, livres de traços de solventes, a partir de soluções aquosas de essências, sucos, alimentos frescos ou desidratados.

Um dos primeiros resultados reportados na literatura nesta área foi o de SCHULTZ, T.H. *et alii* [1967] sobre suas experiências em concentração de voláteis de suco maçã com CO_2L . O CO_2LSBC (920psig e 25°C) era colocado em um extrator vertical (em escala de laboratório) e o extrato dispersado por um "spray" no topo da coluna. Recolhia-se na base do extrator o refinado (extrato e CO_2L) e este passava em seguida em uma evaporador a 28°C onde se dava a separação.

O extrato era recolhido e o CO_2 condensado a 22°C e recirculado. Comparando com outros solventes (éter etílico e fluorocarbono) o CO_2LSBC produz um extrato semelhante, diferindo apenas na composição de acetaldeído (que não se apresenta no extrato obtido com éter por ser mais volátil que este). O teor de solvente residual (1%) no extrato obtido com CO_2L é insignificante se comparado aos extratos obtidos com isopentano (55%), éter (40%) e fluorocarbono (10%).

Dando seqüência a suas pesquisas com aromas, SCHULTZ e RANDALL [1970] concentraram aromas de laranja, café torrado, sucos de pera, maçã e laranja com CO_2LSBC .

A partir das análises cromatográficas quantitativas dos extratos obtidos, mediu-se o coeficiente de distribuição de álcoois e ésteres entre o CO_2LSBC e a água. Observou-se que numa mesma série os coeficientes de distribuição obedeciam uma relação semilogarítmica com o número de átomos de carbono e que compostos menos nobres para o aroma como metanol, por apresentar baixo coeficiente (0,40) era parcialmente extraído.

A extração de aromas com CO_2LSBC e SC é tema de muitas patentes:

PICTET *et alii* [1970] registrou uma patente para a produção de extratos secos de vegetais, especialmente de chá e café, onde os constituintes mais voláteis eram extraídos com CO_2LSBC e G e posteriormente reincorporados aos sólidos solúveis que eram extraídos com água e secos em "spraydryer".

BROWNING [1986] propõe em sua patente um método de extração de aromas de vegetais com uma mistura de CO_2LSBC (115 - 1200 psi) e etanol (até 10% p/p). O rendimento é bastante alto (22,4%) e substâncias indesejáveis como a nicotina do tabaco são extraídas em baixas quantidades (0,25%).

A extração de aromas de chá, café e cacau com CO_2 também produziram muitas pesquisas e contribuíram para a identificação de novos compostos responsáveis pelos aromas característicos.

SIVETZ [1963] citou a possibilidade de recuperação de aromas de café com gases liquefeitos.

Compostos voláteis de folhas secas de chá preto foram extraídas com CO_2SC (100 - 300bar e 40°C) por VITZTHUM et alii [1975a] e analisados por cromatografia gasosa e espectroscopia de massa e mais de 56 novos compostos foram detectados.

Aplicando a mesma técnica, VITZTHUM et alii [1975b] isolaram e identificaram mais de 59 novos compostos responsáveis pelo aroma característico de cacau torrado.

A recuperação de aromas de vinho também foi estudada. JOLLY et alii [1981] desenvolveram um método de extração de voláteis de vinhos destinados à destilação com CO_2LSBC para incorporação do extrato em vinhos brancos para incrementar seu aroma.

2.10 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDA DE SOLUBILIDADE

A concentração de equilíbrio [$Y = f(x)$] (a concentração do soluto na fase solvente quando o equilíbrio químico do soluto é atingido entre as fases solvente e sólidos) deve ser conhecida quando se estuda um processo de transferência de massa.

A solubilidade de compostos em fluidos pressurizados pode ser determinada através de método dinâmico ou método estático [MCHUGH e KRUKONICS, 1986].

BULLEY et alii [1984] pesquisando a concentração de equilíbrio do óleo de colza em CO_2SC observou que esta permanecia constante por longo tempo enquanto que a concentração do óleo nos sólidos diminuía. Observaram que este valor era constante em todos os experimentos com colza parcialmente moídas e CO_2SC a uma

dada pressão e temperatura. Concluíram então, que este parâmetro representava a solubilidade do óleo no CO_2SC àquelas condições e que naquela faixa de concentração os sólidos não apresentavam afinidade química ou física pelo óleo agindo meramente como suporte inerte. Para medir a solubilidade, os pesquisadores montaram um equipamento contendo um leito fixo de sólidos (a semelhança do equipamento representado na figura 2.6) onde passavam continuamente o CO_2SC a condições controladas de pressão e temperatura. A solubilidade foi determinada como sendo a inclinação da etapa reta da curva de massa total extraída versus tempo de extração, onde a taxa constante de extração indica o estado de saturação do solvente.

No método estático, o equipamento para medida de solubilidade tem como principal componente uma célula de volume variável, dotada de visores de quartzo para observar as fases no equilíbrio [MCHUGH e KRUKONICS, 1986]. O fluido passa por bomba ou compressor para atingir a pressão de operação, sendo armazenado posteriormente em tanque pulmão de volume conhecido mantido em banho térmico. O fluido é injetado na célula, após ter atingido o equilíbrio térmico. O conteúdo da célula é misturado ao solvente e a sua pressão ajustada isotermicamente por um pistão. A solubilidade do soluto no fluido de interesse é determinada visualmente quando há formação de uma única fase. Portanto, àquela pressão, a solubilidade é determinada pela razão da massa do soluto pela quantidade de fluido presentes na célula. Variando-se estas quantidades, novas pressões serão necessárias para formação de fase única. O comportamento da solubilidade com a pressão pode ser assim estabelecido.

O sistema dinâmico de medida de solubilidade tem muitas vantagens: dados de equilíbrio, esgotamento e fracionamento podem ser obtidos rapidamente com grande reprodutibilidade [MCHUGH e KRUKONICS, 1986]; a área de contato entre o sólido (ou líquido) com o fluido é grande, o que favorece a transferência de massa e o equilíbrio é rapidamente atingido [STAHL e QUIRIN, 1983]; um tempo de residência pequeno é interessante quando se trabalha com líquidos termicamente instáveis [RADOSZ et alii, 1987]; a solução (solvente e soluto) se separa completamente com a despressurização simplificando a amostragem e análise [JOHNSTON e ECKERT, 1981 ; MCHUGH e KRUKONIS, (1986)]. Porém este método

tem as seguintes desvantagens: líquido ou sólido podem obstruir a válvula de expansão e de medida de vazão, acarretando erros nas determinações de solubilidade; quando se trabalha com líquidos, estes podem ser arrastados pelo fluido quando a vazão é alta; não há como determinar a solubilidade do solvente no sólido ou líquido.

Apesar destes problemas, o método dinâmico de determinação da solubilidade em fluidos pressurizados é o mais empregado, e muitos pesquisadores reportaram suas experiências na literatura aplicando este processo. JOHNSTON e ECKERT [1991] determinaram a solubilidade de compostos orgânicos de alto peso molecular como naftaleno, fenantreno e antraceno em etileno SC; KURNIK *et alii* [1981] estudaram a solubilidade do hexacloroetano, naftaleno, fenantreno e difenilamina em etileno, água, CO₂ e metano (ambos SC); KRUKONICS e KURNIK [1985] determinaram a solubilidade da família de isômeros do ácido dehidroxibenzeno em CO₂ SC; KOSAL e HOLDER [1987] investigaram o comportamento da solubilidade de antraceno e fenantreno em CO₂ SC com a temperatura e pressão; RADOSZ *et alii* [1987] estudaram a solubilidade de óleos derivados de petróleo (frações ricas em hidrocarbonetos saturados e outras em hidrocarbonetos aromáticos) em propano SC; DOBBS *et alii* [1987] propuseram um equipamento para levantar valores de solubilidades em fluidos SC com a introdução de cosolventes para aumentar a solubilidade. Fazendo uso deste equipamento, determinaram o aumento da solubilidade de ácido benzóico em CO₂ SC assim como do 2-naftol e anidrido ftálico utilizando metanol, acetona e n-octano como cosolventes; BRADY *et alii* [1987] estudaram a solubilidade de contaminantes do solo (bifenóis policlorados, 1,1,1-tricloroetano, 2,2-bis (p-clorofenil e toxafeno) em CO₂ SC a partir de análise cromatográfica quantitativa dos precipitados deixados pelo CO₂ após fluir em leito empacotado com o solo; STAHL e QUIRIN [1983] propõem a adaptação deste método acoplando um aparato para análise da composição dos extratos em camada delgada, juntamente com a medida de solubilidade e analisaram os efeitos da temperatura e pressão na composição do óleo de ricino e de soja. Curvas de extração e valores de solubilidades de óleos vegetais foram determinados a partir de métodos dinâmicos por vários outros pesquisadores, entre eles: STAHL [1980]; FRIEDRICH E LIST

[1982]; EGGERS *et alii* [1985]; CHRISTIANSON *et alii* [1984]; FRIEDRICH E PRYDE [1984], STAHL e GERARD [1982] e UDAYASANKOR *et alii* [1986].

O método estático de medida de solubilidade, segundo MCHUGH e KRUKONIS [1986], tem as seguintes vantagens: por permitir a visualização, os pontos críticos de mistura e o ponto de orvalho podem ser observados, sólidos pesados e polímeros podem ser pesquisados com pequenas quantidades de fluido e vários pontos de solubilidade podem ser levantadas com o mesmo material; maior flexibilidade de investigação devido a uma maior facilidade de variação da pressão do sistema. Em estudos de solubilidade de solutos líquidos em gases liquefeitos como o CO_2 LSBC, é possível o conhecimento da solubilidade mútua; Porém as maiores desvantagens deste método são: dados de extração e esgotamento com fluidos pressurizados não são possíveis de se obter (somente se adaptado para permitir o fluxo constante de fluido pela célula) ; como o equilíbrio é determinado visualmente ele é passível de erro.

Muitos pesquisadores optaram por equipamentos estáticos para determinação de solubilidade de vários compostos, entre eles FRANCIS [1954], que mediu a solubilidade de 261 compostos em CO_2 LSBC e resultou num trabalho referência para a extração com CO_2 .

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRELIMINARES

Intencionava-se estudar a solubilidade de óleo essencial de laranja em CO_2SC . Para isto, seria usada uma bomba de cromatógrafo líquido de alta pressão (Waters com pressão máxima de 4.500 psi e vazões de 0,1 a 9,9 ml/min). Para estes testes seriam necessárias várias adaptações mecânicas na bomba para operar com CO_2 contido no cilindro.

Decidiu-se então, trabalhar com o CO_2L à pressão do cilindro (70 Kgf/cm^2), o que segundo alguns pesquisadores (BROGLE, 1982) poderia ser mais vantajoso em se tratando de óleos essenciais. Eliminamos desta forma o uso da bomba.

Como a idéia inicial era investigar a solubilidade do óleo no CO_2LSBC pensou-se em simular uma extração colocando-se um suporte inerte para o óleo no extrator. Tentou-se simular esta matriz com esferas de vidro de 0,5mm de diâmetro. As esferas eram colocadas no extrator (obedecendo sempre o mesmo método de empacotamento) e o óleo essencial era colocado em um funil acoplado na extremidade superior do extrator e deixado escorrer lentamente até que todo o leito estivesse molhado. Os pesos eram anotados e o óleo essencial coletado era pesado a intervalos de tempo pré estabelecidos. Observou-se porém que este óleo estava sendo arrastado pelo fluido ao invés de ser solubilizado. Esta verificação foi feita com água. Devido à baixa solubilidade da água no CO_2 (tanto L como SC) o tempo necessário para sua completa recuperação deveria ser algumas vezes o tempo de residência no extrator. Verificou-se no entanto que a recuperação da água no coletor era imediata, indicando assim arraste. Tentou-se diminuir esta vazão provocando uma perda de carga no extrator com outro suporte inerte de menor porosidade, no caso, celulose microcristalina (Microcel mc-201 da Blanver). Devido a sua baixa granulometria, a porosidade do leito empacotado era muito baixa resultando em altíssima perda de carga, dificultando inclusive a percolação do óleo essencial para o enchimento da

coluna.

Dado estas dificuldades operacionais, pensou-se na extração propriamente dita da essência da casca da laranja. Observou-se que a casca da laranja deveria ser seca para facilitar o empacotamento do extrator. Um processo de secagem iria provocar perdas do óleo essencial. Como o principal interesse do trabalho era testar este método de extração e determinar sua cinética de transferência de massa, pensou-se em usar uma matéria-prima encontrada comercialmente seca, mas que ainda tivesse um teor significativo de óleo essencial. Optou-se então pelas especiarias, em especial o cravo e a canela devido ao alto valor comercial de seus óleos essenciais e sua importância econômica. Tentou-se primeiramente a canela. Os problemas de perda de carga e entupimento foram superados, e um óleo de aroma forte e bastante característico era coletado na saída do capilar.

Porém, devido ao baixo teor de óleo essencial (0.5 a 2% segundo ROSENGARTEN [1969]) e a baixa capacidade do extrator (4g), a quantidade de óleo coletada era muito pequena, comprometendo assim sua determinação. Tentou-se então com o cravo e o resultado foi excelente.

Devido ao alto teor de óleos essenciais (15 a 24%), a quantidade recuperados eram maiores (em torno de 0.6 a 0.8g para a capacidade do extrator) e com a ajuda de uma balança analítica (em alguns testes microanalítica) a pesagem necessária para a determinação das curvas de extração foi realizada com erros experimentais aceitáveis.

3.2 EQUIPAMENTOS

Para se estudar o fenômeno da transferência de massa com fluido pressurizado escolheu-se operar com o CO_2 à pressão do cilindro (mais ou menos 70 Kgf/cm^2) e na forma líquida (temperatura menor que 28°C). Isto reduziria os custos e facilitaria o projeto do equipamento (para usar o CO_2 no estado SC seria necessário uma bomba ou compressor acoplado ao equipamento). Desejava-se pesquisar uma alternativa mais econômica para a aplicação de fluidos pressurizados como

solvente.

Na literatura, verificou-se que muitos pesquisadores haviam tido sucesso ao utilizar o CO_2 LSBC como solvente [FRANCIS, 1954; SCHULTZ, 1967; SOLLY *et alii*, 1981].

Para a determinação da cinética de transferência de massa do processo, a solubilidade (ou concentração de equilíbrio) de determinado soluto no solvente deve ser conhecida. EGGERLS *et alii*, (1985) observou que as solubilidades de óleos vegetais em CO_2 SC calculadas através de equações de estado para fluidos a altas pressões não correspondiam aos valores obtidos experimentalmente e sugeriu que para produtos biológicos, devido a suas complexidades químicas, estes valores deveriam ser determinados experimentalmente. Existem dois métodos básicos de determinação de solubilidade em fluidos pressurizados: (1) dinâmico e (2) estático (vide item 2.10) [MCHUGH E KRUKONIS, 1986].

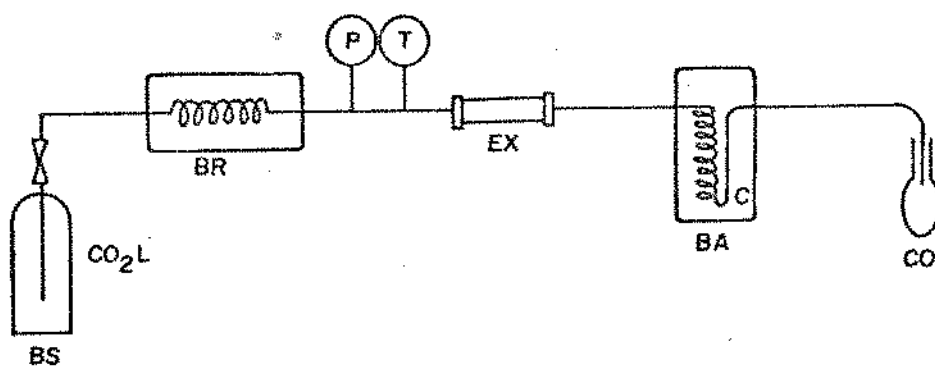
Empregamos o método dinâmico por permitir que a solubilidade seja determinada durante os experimentos de extração.

Construiu-se um extrator de aço inox de diâmetro interno de 7,1mm e comprimento de 300mm com espessura de parede de 1,2mm com uniões roscadas (1/2" diâmetro externo e 28 fios por polegadas, NEF) aproveitadas de uma coluna cromatográfica de cromatógrafo líquido de alta pressão (veja figura 3.1). Estas uniões foram soldadas à tubulação de aço inox com solda de argônio (denominada solda "Tig") que junta as faces sem formação de material intermediário (que a pressões elevadas pode permitir vazamentos).

As extremidades da coluna cromatográfica foram aproveitadas por terem filtros (5 μ m) para evitar o arraste de finos e também por terem conexões cônicas especialmente desenhadas para operar sem vazamentos a altas pressões (veja detalhe da figura 3.2).

O cilindro utilizado de CO_2 (Liquid Carbonic) era de 9Kg e provido de tubo pescador (sifão) e válvula registro.

Após a válvula colocou-se uma tubulação de cobre de diâmetro externo de 1/8" (1mm de espessura de parede) e 5m de comprimento que era conectada através de adaptadores tipo fêmea (1/8" e 1/4", NPT) à válvula e do outro lado a um "nipple" reto que por sua vez ligava-se à "Te" fêmea (1/4", NPT) do



- BS= Cilindro sifonado
 BR= Banho de resfriamento
 P = Manômetro
 T = Termopar
 EX= Extrator isolado
 BA= Banho aquecimento
 C = Capilar
 CO= Coletor

FIGURA 3.1 - Esquema representativo do equipamento utilizado para extração do óleo essencial de cravo-da-índia com CO_2LSBC .

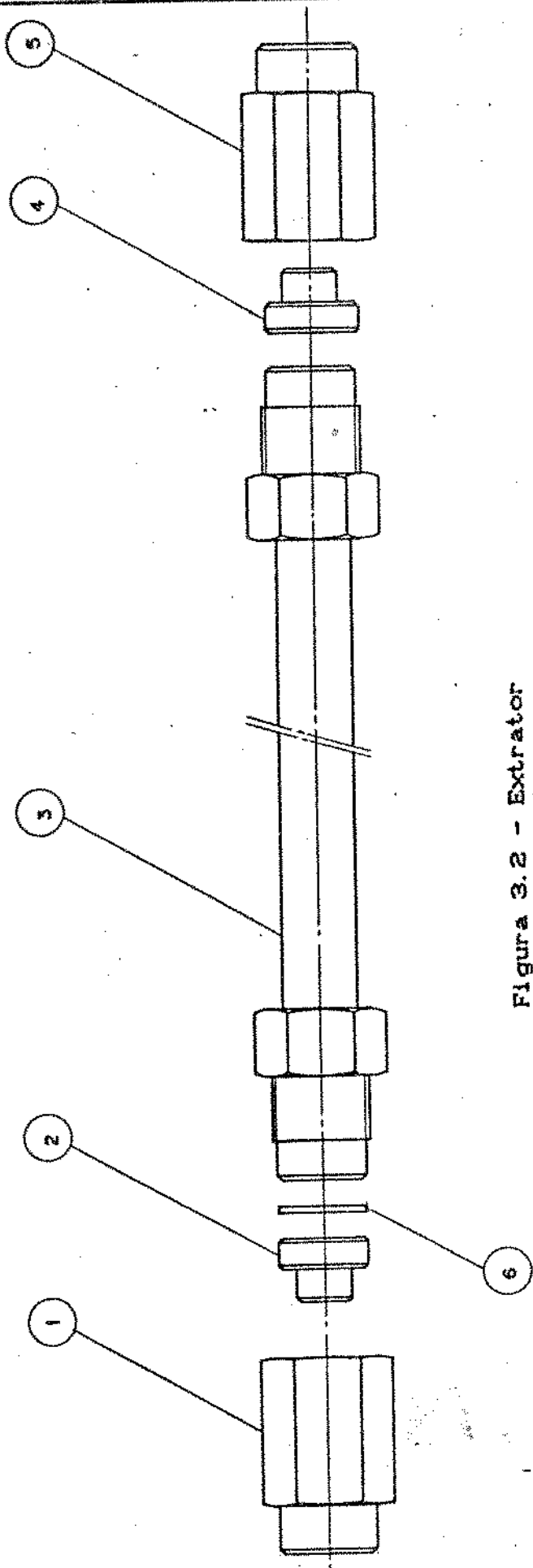
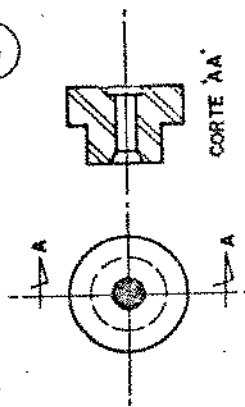
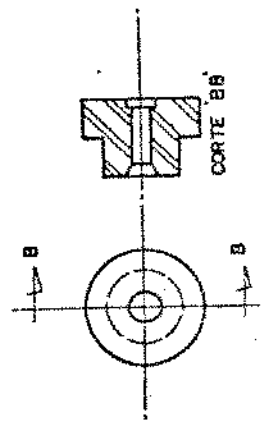


Figura 3.2 - Extrator



DETALHE PEÇA 4



DETALHE PEÇA 2

01	DISTRIBUIDOR DE FLUXO	06	ACO INOX
01	CONEXÃO FEMEA	05	ACO INOX 1/2-28 UNF
01	FILTRO P/ CROMATOGRAFO	04	ACO INOX MALHA-5 MICRONS
01	EXTRATOR C/ UNIAO ROSCADA	03	ACO INOX 1/2-28 UNF
01	FILTRO P/ CROMATOGRAFO	02	ACO INOX SEM MALHA
01	CONEXÃO FEMEA	01	ACO INOX 1/2-28 UNF
QUANT.	DENOMINAÇÃO	PEÇA	MATERIAL E OBSERVAÇÕES

manômetro. Esta tubulação tinha a finalidade de resfriar o CO_2 LSBC para o estudo da influência da temperatura do solvente na solubilidade do óleo de cravo e era mergulhada em banho térmico (Tecnal, modelo TE 084) contendo água e etileno glicol com temperatura de operação variando de -10°C a 50°C . Utilizou-se também uma tubulação de cobre de $1/8"$ (1mm de espessura de parede) e 18m para provocar perda de carga e investigar o efeito da pressão na solubilidade. Em outros experimentos, onde não se variou a temperatura do solvente, estas tubulações foram suprimidas e a válvula conectada diretamente ao "nipple" reto, que por sua vez se ligava ao manômetro.

O manômetro do tipo Bourdon (White Martins) para altas pressões tinha escala de leitura até 300 Kgf/cm^2 e graduação de 10 Kgf/cm^2 . Um "nipple" redutor ($1/4"$ e $1/8"$, NPT), especialmente torneado em aço inox com rosca cônica (para perfeito encaixe) ligava o "Te" do manômetro à conexão de cromatógrafo do extrator.

Após o extrator, o CO_2 deveria ser expandido para permitir a recuperação do óleo essencial. Poderia se conseguir isto através do uso de válvula de expansão aquecida ou tubo capilar, também aquecido [MC HUGH e KRUKONIS, 1986]. O primeiro proporcionaria uma expansão brusca e o segundo uma perda de carga que, em ambos os casos, resultaria na gaseificação do CO_2 e precipitação do óleo essencial. Ambos os acessórios deveriam ser aquecidos a uma temperatura maior que a de vaporização do CO_2 aquela pressão de operação.

A expansão do CO_2 líquido até a pressão atmosférica produz um intenso abaixamento da temperatura causando congelamento e entupimento da tubulação pelas partículas de gelo seco formadas na expansão. Substituindo esses acessórios, foi usado um tubo capilar (30m) de aço inox de cromatógrafo líquido de alta pressão que se ajustava perfeitamente à conexão do extrator.

A vazão do CO_2 diminuiu consideravelmente com o uso deste capilar, o que vinha a contribuir para a determinação da solubilidade, pois baixas vazões permitem um maior tempo de contato soluto-solvente e a concentração de equilíbrio é atingida com um maior tempo de retenção.

O aquecimento do capilar para causar a vaporização do CO_2 foi realizado em um banho térmico (Tecnal, 20 a 50°C).

Por se trabalhar a temperaturas menores que as ambientais,

as tubulações e o extrator foram isolados com lã de vidro. A temperatura do solvente foi determinada com termopar (cobre - constantan) colocado sobre a tubulação do cobre pouco antes do manômetro. Isolou-se o fio termopar com um filme de borracha sintética (neoprene) e com lã de vidro. Procedeu-se da mesma forma com o outro termopar colocado no tubo capilar logo após a saída do extrator. Utilizou-se um potenciômetro digital (Iope, SP-g22c8) para a leitura da temperatura. Os termopares (cobre - constantan) foram calibrados com termômetro padrão em banho térmico entre 30 e -10°C .

Inicialmente tentou-se coletar o óleo essencial que precipitava (e era arrastado pelo fluido no capilar¹) em Kitassatos de 125ml. Os frascos eram fechados com rolhas de borracha e a saída lateral foi adaptada a um "U" de cobre de diâmetro de 1/4" empacotado com carvão ativo para a adsorção de voláteis.

Foram feitos alguns ensaios onde observou-se que a variação de peso no filtro de carvão ativo era em alguns casos de 50%. Este resultado estava em contradição com o resultado da variação de peso no extrator (pesado inicialmente e após o teste em balança analítica). A variação de peso no extrator era inferior à variação de peso do Kitassato usado para coleta do óleo. Esta diferença era devido à adsorção de CO_2 e de umidade do ar pelo carvão ativo, afetando assim a pesagem do filtro.

Diante da baixa perda de voláteis observada através da comparação entre os pesos da coluna e do Kitassato e dos cuidados adicionais que o uso de carvão ativo requereria, considerou-se desnecessário trabalhar com o filtro.

Os Kitassatos de 125ml foram substituídos por bexigas plásticas porque a massa de óleo extraída (mais ou menos 0.5g) era muito menor que o peso do Kitassato (50g), o que causava erros. Um outro fator aconselhando a substituição dos kitassatos

1 Para verificar se ocorria ou não retenção de óleo no capilar, após o esgotamento dos sólidos deixou-se o gás em escoamento por cerca de 30 minutos. Como não foi coletado nenhum óleo adicional, considerou-se que não há retenção de produto no capilar de expansão.

foi a dificuldade de remoção do CO₂ retido em seu interior. As bexigas plásticas foram escolhidas devido à facilidade de remoção do CO₂ e a possibilidade de uso de balança microanalítica (peso máximo de 4g, peso das bexigas 1 a 2g, peso do óleo < 1g).

As bexigas eram retiradas de suas embalagens e equilibradas por mais ou menos um dia com o ar ambiente, ou até que a variação de peso na sexta casa decimal durante o intervalo de tempo do ensaio fosse desprezível.

3.3 PREPARO DA MATERIA-PRIMA E EMPACOTAMENTO DO EXTRATOR

Botões florais do craveiro (*Eugenia sp*) já secos (conhecidos comercialmente como cravinhos-da-índia) foram adquiridos no varejo em um lote de 2Kg.

Após a separação manual de galhos, folhas, pedras e outras impurezas, foram embaladas em sacos de polietileno próprios para o congelamento caseiro (que permitem desaeração) e estocados em refrigerador.

Quantidade de cravo suficiente para a extração do dia era moída em moinho de café (Rod-Bel) de discos dentados (horizontal) e as partículas eram selecionadas pelo tamanho em peneiras vibratórias de meshes 16, 32 e 48 por 25 minutos.

Não se utilizou de moagem mais intensa para produzir partículas menores para evitar alteração do óleo essencial. Este problema poderia ser contornado empregando-se a técnica de criogenização [PESEK *et alii*, 1985], porém esta técnica não está disponível na FEA.

Vários testes de empacotamento foram realizados e observou-se que não procedendo com muito rigor no enchimento (o que resultaria num empacotamento muito denso e provocaria, portanto, grande perda de carga, graças à baixa porosidade resultante) a capacidade do extrator é de aproximadamente 4g.

Padronizou-se a seguinte forma de empacotamento: a coluna tarada era colocada em posição vertical em um suporte para buretas tendo sua extremidade inferior vedada. Um funil era acoplado na extremidade superior do extrator, onde as partículas

de cravo eram colocadas. Toques fortes no funil permitiam o escoamento das partículas e periodicamente davam-se toques leves ao longo do extrator para possibilitar uma acomodação homogênea dos sólidos. Procedeu-se desta forma até que uma massa de aproximadamente 4g de cravo fosse empacotada no extrator. O extrator era pesado novamente e acoplado ao aparato com as conexões devidamente vedadas com fitas de PTFE ("teflon").

3.4 EXTRAÇÃO

Após todas as conexões terem sido vedadas, abria-se a válvula do cilindro e iniciava-se a cronometragem.

Em intervalos de 2 minutos aproximadamente (sendo o tempo exato anotado) ou em alguns casos, de 5 minutos exatos, os coletores com óleo eram trocados por coletores vazios tarados. Pesava-se os coletores com óleo em balança microanalítica (em alguns ensaios utilizou-se de balança analítica). Quando não se detectava mais a variação significativa nos pesos dos coletores (aproximadamente 1%, sendo que no período de taxa constante chegava-se a 50% de variação), finalizava-se o ensaio.

Iniciava-se em seguida a determinação da vazão do CO_2 gasoso.

3.5 DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DO SOLVENTE

Devido a alta pressão de operação, não é desejável medir a vazão do CO_2 antes do acessório de expansão. A determinação da vazão do CO_2 poderia ser feita com deslocamento de líquido na exaustão do CO_2 gasoso [MCHUGH e KRUKONIS, 1985]; ou com medidores integradores úmidos ou secos ("wet" e "dry-test meter") colocados após a válvula de expansão (o que forneceria o volume total passado de CO_2) seguido de rotâmetro (o que forneceria a vazão instantânea do CO_2) [CHRISTIANSON et alii (1984); FRIEDRICH E PRYDE (1984) e BULLEY et alii (1984)].

Alguns microrotâmetros foram testados, mas a vazão do CO_2

gasoso era muito baixa para os dispositivos disponíveis. Optou-se então por medir a vazão através de deslocamento de líquido.

Montou-se o seguinte aparato: uma proveta de vidro (500ml) cheia d'água era invertida em um recipiente raso, também cheio d'água (veja figura 3.3). A saída do capilar era colocada dentro da proveta (sempre com a ponta no meio e na mesma altura) e media-se o tempo necessário para deslocar determinado volume (350ml).

Nestas determinações, tomou-se os seguintes cuidados: (1) a proveta era lavada com detergente e enxaguada inúmeras vezes para não formar depósitos de impurezas, o que dificultaria o deslocamento da água e provocaria a formação de bolhas de gás na parede da proveta por ocasião do seu enchimento, resultando em erro na medida da vazão; (2) deixava-se o CO₂ gasoso borbulhar na água da proveta (antes de invertê-la) por aproximadamente 2 minutos² antes de cada determinação para saturar a água com CO₂ [HYATT, 1984]. Em média, 6 determinações da vazão eram realizadas após o término da extração. Media-se o tempo gasto para deslocar um volume de 350ml de água, este volume foi corrigido pelo volume ocupado pelo vapor d'água da seguinte forma:

Um balanço de força na coluna d'água na proveta (veja figura 3.3) resulta:

² Este intervalo de tempo de saturação foi estipulado experimentalmente após se observar que ele era suficiente para que as vazões de uma série de determinações variassem menos que 5% entre si, indicando a saturação da água com CO₂.

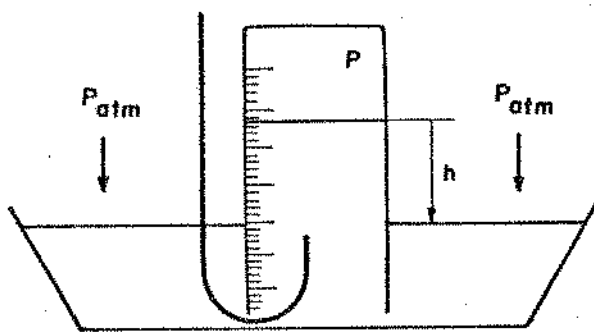


FIGURA 3.3 - Esquema representativo do aparato empregado para determinação da vazão do CO_2 G.

$$(3.5.1)^3 \quad P + \rho gh = P_{at}$$

onde

$$(3.5.2) \quad P = P_a + P_g$$

Considerando-se que a mistura de CO_2 e vapor d'água tem comportamento ideal, dado a baixa pressão do sistema, têm-se:

$$(3.5.3) \quad n = \frac{P V}{R T}$$

Como a fase líquida é uma mistura muito diluída de CO_2 em água (dada a baixa solubilidade do CO_2 em água), pode-se considerar uma solução ideal, assim podemos usar a lei de Raoult:

$$(3.5.4) \quad P_a = X_a P_{va} = Y_a P$$

Determinando-se P através da equação 3.5.1 e sabendo-se P_{va} , como $X_a = 1.0$, determina-se Y_a . Conhecendo-se n e Y_a , o número de moles de água na fase vapor pode ser encontrado. Calcula-se o correspondente volume multiplicando-se este valor por 22,4 l (volume de um mol a condições normais de temperatura e pressão).

O Volume de vapor d'água é subtraído do volume de líquido deslocado:

$$(3.5.5) \quad \Delta V_c = \Delta V_{dl} - V_{va}$$

P_a = pressão parcial do vapor d'água; P_g = pressão parcial do CO_2 ; ρ = densidade da água; g = $9.81m^{-1}$ (aceleração da gravidade); h = altura da coluna d'água; P_{at} = pressão atmosférica; P = pressão da fase vapor; V = volume da fase vapor; R = constante dos gases ideais; T = temperatura; P_{va} = pressão de vapor d'água na temperatura do sistema; X_a = fração molar da água na fase líquida; Y_a = fração molar da água na fase vapor; ΔV_c = variação do volume d'água corrigida; Δt = intervalo de tempo; V_g = vazão do CO_2 ; n = número de moles da mistura de CO_2 e vapor d'água; ΔV_{ed} = volume deslocado de líquido.

A vazão do CO₂ G é calculada da seguinte forma:

$$(3.5.6) \quad v_g = \frac{\Delta V_c}{\Delta T}$$

3.6 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE MÉDIA DO LEITO DE SÓLIDOS

Segundo KUNNI e LEVENSPIEL [1969] a porosidade média deve ser determinada experimentalmente por ser um valor mais adequado do que o estimado por correlações. Determinou-se experimentalmente as densidades aparentes e reais das partículas do cravo moído nos diferentes meshes (16, 32 e 48) utilizados nos experimentos de extração. As porosidades médias foram calculadas usando-se a seguinte relação:

$$(3.6.1)^4 \quad \xi = 1 - \frac{d_a}{d_r}$$

3.7 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

Provetas de 10ml (com precisão de 0.1ml) foram cheias com partículas de cravo de diferentes meshes tomando-se o cuidado de

⁴ ξ = porosidade média do leito de sólidos

d_a = densidade aparente dos sólidos

d_r = densidade real dos sólidos.

proceder sempre da mesma forma no enchimento. As provetas foram então pesadas em balança analítica e agitadas por 10 min na base das peneiras vibratórias, ligada na potência 8 (num reostato de escala de 0 a 10). No final, anotou-se o volume ocupado pelos sólidos após a acomodação. A densidade aparente foi calculada como a razão entre a massa dos sólidos e o volume ocupado. Dez repetições foram feitas para cada mesh até se observar que estas não variavam significativamente (até 10%) entre si e considerou-se 6 medidas para o cálculo da média.

3.8 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL

Determinou-se o volume médio real dos sólidos (de cada mesh) através do deslocamento de fluido em picnômetro. O fluido utilizado foi o mercúrio líquido porque devido a sua alta tensão superficial ele envolve totalmente as partículas sem penetrar em seus poros [ROMERO, 1988]. Picnômetros de 10ml, com seus respectivos volumes aferidos com água a 25°C foram utilizados e determinou-se a densidade do mercúrio. Uma pequena quantidade de sólidos (~ 0.5g) era colocada no picnômetro e pesada. Colocava-se o mercúrio lentamente com agitação intensa. Após encher os picnômetros, estes eram colocados na base das peneiras vibratórias ligadas na potência máxima e observava-se a descida do mercúrio, ocupando os espaços vazios. As bolhas de ar que se formavam, com a agitação, subiam e o menisco descia. Colocava-se mais mercúrio até a borda novamente e agitava-se os picnômetros repetindo-se este procedimento até não se observar mais a descida do menisco. Pesava-se e por diferença de peso, conhecia-se a massa de mercúrio total colocada no picnômetro. Tendo em mãos a densidade do mercúrio, calculava-se o volume ocupado por este e por diferença do volume total do picnômetro calculava-se o volume ocupado pelas partículas. A densidade real do cravo era então determinada pela razão entre a massa de sólidos e o volume dos sólidos.

$$(3.8.1)^5 \quad d_r = \frac{m_c}{V_s}$$

3.9 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE VOLÁTEIS

A determinação dos voláteis do cravo foi realizada em experimento baseado no método 30.021 do AOAC (1984) para determinação do teor de voláteis de condimentos, sendo mais conhecido por " método Clavenger".

Clavenger projetou dois aparatos diferentes, um para óleos essenciais mais leves que a água e outro para os mais pesados [GUENTER, 1948].

O aparato utilizado não foi o de Clavenger, mas o "Dean and Stark", utilizado para determinação de umidade de óleos e sabões [HAMILTON e ROSSEL, 1987] e de desenho bastante parecido.

O método empregado para a determinação do teor de voláteis consiste em hidrodestilação. O Cravo moído (mesh 32), em quantidade suficiente para produzir 2ml no mínimo de óleo, foi colocado em um balão de água destilada (500g). O balão foi acoplado ao aparato "Dean and Stark", que por sua vez foi acoplado ao condensador, tendo as conexões vedadas com fita de PTFE ("teflon") para evitar o escape de vapor e voláteis. O balão era aquecido por uma manta térmica ligada na potência 4 (em um reostato de escala de 0 a 10) para evitar superaquecimento.

O vapor que emanava do balão condensava e precipitava-se no tubo graduado. Devido a diferença de densidade, o óleo (mais denso) separava-se da água e era coletado no final do experimento que durava em torno de 6 horas.

5

m_c = massa de cravo (g)

V_s = volume total ocupado pelas partículas de cravo (ml)

sólida. Considerou-se que as partículas de sólidos estavam revestidas superficialmente por uma camada de óleo e somente este foi removido no processo de extração. O processo de transferência de massa é superficial, e o gradiente para a transferência encontra-se somente no lado do solvente. O soluto (óleo essencial), assim como nas extrações convencionais com solventes orgânicos, no processo com CO₂LSBC deve ser exposto. Desta forma, quando menores as dimensões dos sólidos, maiores os rendimentos. Embora, deva ser considerada a perda de voláteis durante o processo de cominuição.

* O coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a faixa de temperatura estudada (11 a 25°C) e pressão de 70 Kgf/cm² está entre 0.80 a 1.2 g/cm³s).

6.2 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

* Adaptação de uma bomba ou um compressor a este sistema, assim como encamisar o extrator para um maior controle da temperatura e pressão . Obtenção de solubilidades a várias condições de pressão e temperatura, e com isto estudar equações de estado que expliquem o fenômeno.

* Análise cromatográfica da composição não volátil do óleo essencial de cravo obtido com CO₂LSBC (cromatografia líquida de alta pressão) para investigar o espectro real de solubilização do CO₂ a estas condições.

* Variação do fluxo de CO₂ (com bomba ou com válvula micrométrica de controle de fluxo) para determinar uma correlação do Ka (coeficiente volumétrico de transferência de massa) com a velocidade superficial do CO₂ no leite.

* Simulação de situações com o modelo matemático testado variando as dimensões do extrator.

* Determinação das solubilidades do óleo essencial de cravo como um todo, assim como de seus compostos predominantes, utilizando-se um sistema de suporte inerte (areia, vidro) inundado pelo composto de interesse para conhecer a extensão da afinidade da matriz sólida do cravo-da-índia pelo seu óleo essencial.

3.10 DETERMINAÇÃO DO TEOR EXTRAÍVEL POR HEXANA

A hexana (ou éter de petróleo), como foi discutido no Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica), é um solvente orgânico de alto poder de solubilização, e quando aplicado a um produto natural, extrai praticamente todos os compostos orgânicos: voláteis, óleos não voláteis, resinas, graxas e pigmentos. A extração com hexana é normalmente utilizada para se determinar o teor de óleo-resina, que é a fração volátil e não volátil extraída pelo solvente [ROGERS (1966); CICOGNA, Jr., (1986/87)].

A extração com hexana se deu em um aparelho tipo Soxhlet por 6 horas. A massa extraída foi determinada por diferença de peso da massa inicial e final do cravo (após completa exaustão do solvente por 24 horas ambiente) sendo o rendimento expresso em porcentagem (p/p).

3.11 PREPARO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO ESSENCIAL PARA ANÁLISES SENSORIAL E CROMATOGRÁFICA

Decidiu-se analisar sensorialmente os óleos de cravo obtidos por extração com CO_2 LSBC, solvente orgânico (éter etílico) e por destilação para determinar a aceitação do óleo obtido pelo primeiro método em relação aos tradicionais. Seguiu-se os seguintes procedimentos para se obter as amostras destinadas a análise sensorial e cromatográfica:

3.11.1 - Destilação

O método mais empregado comercialmente para a extração de óleo de cravo, segundo CICOGNA, Jr. [1986/87] é a destilação, e no Brasil, a hidrodestilação (sólidos e água na caldeira). Portanto, para se obter uma amostra de composição semelhante da do óleo de cravo encontrado comercialmente, utilizou-se do aparato descrito anteriormente ("Dean and Stark"). Resfriou-se o tubo coletor com gelo e tomou-se a amostra após 3 horas de processo seguindo a orientação de CICOGNA, Jr. [1986/87]. O óleo,

coletado em balão volumétrico de 10ml com a tampa devidamente vedada com fita de PTFE ("teflon"), era conservado em refrigerador e recolocados no ambiente pelo menos 1 hora antes da análise.

3.11.2 - Extração com éter etílico

A extração do óleo essencial com éter etílico foi baseada em um metodologia de extração a frio apresentada por PESEK *et alii* [1985].

O cravo moído foi colocado, juntamente com éter etílico (P.A.), em tubos cônicos de centrifuga na razão de 1g de sólidos/8ml de éter. Os tubos foram agitados manualmente com vigor e reservados por 30 minutos. Após outra agitação, os tubos foram colocados em centrifuga clínica e centrifugados a 2.000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante foi recolhido e colocado em um balão de rotavapor Buchi EL130 onde o vácuo foi aplicado através de uma trompa de vácuo, para remoção do solvente. A evaporação do éter se deu a uma temperatura de 30°C (ponto de ebulição normal do éter etílico) e a operação finalizou quando não se observou mais cheiro de solvente no extrato obtido.

3.11.3 - Extração com CO₂ LSBC

O óleo essencial de cravo, destinado às análises sensorial e cromatográfica, foi obtido com CO₂ LSBC no equipamento descrito anteriormente, da mesma forma que se precedeu para o levantamento das curvas de extração. Tomou-se o cuidado adicional de resfriar o balão volumétrico (10ml) com gelo para evitar as perdas dos voláteis, o que poderia alterar significativamente o resultado das análises qualitativas.

3.12 ANÁLISE SENSORIAL

Foram feitos testes sensoriais nas amostras de óleo de cravo obtidos por extração com CO₂ LSBC, com éter etílico e hidrodestilação.

As amostras dos 3 óleos essenciais (aproximadamente 1g) foram colocados em balões volumétricos de 10ml tampados e

embalados com papel alumínio para não ter influência da cor na análise.

Foi aplicado o teste da escala não estruturada em 8 provadores. A ficha da análise individual continha escalas não estruturadas para cada amostra variando dos extremos atípicos (nota 1) e típicos (nota 9) onde o provador marcava com traço vertical o nível de cada amostra.

Foi também questionada a presença e a intensidade de aroma estranho (nos seguintes níveis : nenhum, fraco, regular e forte).

O delineamento empregado foi de Blocos ao Acaso [MORAES, 1985]. As 3 amostras eram analisadas por cada provador (8) em tres testes, sendo que em cada um a amostra ocupava uma posição diferente.

Esta série de testes (com intervalo mínimo de 15 minutos entre eles) foi repetida em outro período do dia, portanto, cada provador participou de 6 testes no total.

Os traços dados pelos provadores na escala foram convertidos a notas com ajuda de um escala, tiraram-se as médias destes valores em cada tratamento e fêz-se análise de variância [MORAES, 1985] para verificar se existia diferença significativa entre os tratamentos.

3.13 - Isolamento dos voláteis e separação cromatográfica

O CO₂ LSEC, como será discutido mais adiante, além dos voláteis, provavelmente extrai compostos pouco voláteis como ácidos graxos, estéres e terpenos mais pesados, e talvez, algumas resinas e pigmentos. O mesmo acontece para a extração com éter etílico. A injeção direta destas amostras em coluna capilar de sílica fundida (análise total do óleo essencial) poderia contaminar a mesma, comprometendo assim futuras análises. A amostra resultante da hidrodestilação poderia ser eluida sem problemas, por se tratar de uma mistura só de voláteis (este processo é seletivo extraindo somente os compostos de maior pressão de vapor). Para uma análise comparativa dos extratos

nos diferentes processos o método de preparo de amostra deve ser o mesmo.

Decidiu-se então pelo estudo dos "headspace"⁶ das amostras. Segundo DIRINCK [1984] este procedimento, é mais interessante pois esta análise considera o despreendimento dos voláteis de sua matriz (como é sentido pelo senso de olfato) e neste aspecto é mais importante que a análise total do extrato. Na verdade, segundo WEURMAN [1969], a análise total do extrato juntamente com a análise de "headspace" são etapas de uma pesquisa mais completa para compreensão do fenômeno de aroma em um alimento. Devido às dificuldades experimentais não foram conduzidas as análises totais do extrato.

Adotou-se, então, a técnica de isolamento dos voláteis do "headspace" por captura em polímero poroso desenvolvida por FRANCO [1980]⁷.

⁶ Mistura de vapores em equilíbrio com a amostra em um sistema fechado.

⁷ Tentou-se a injeção direta do vapor do "headspace" das amostras devidamente condicionadas, porém dado a alta pressão do gás de arraste para vencer a coluna, isto não foi possível.

3.13.1 - Isolamento dos voláteis por captura em polímero poroso

A amostra (1g) foi colocada em um balão de 0.5 l que estava conectado a uma armadilha de Porapak Q (polímero poroso) que, por sua vez, foi conectado a um sistema de vácuo através de trompa de água. As conexões eram de vidro ou "teflon" (PTFE) para evitar adsorção dos voláteis. Aplicou-se um vácuo (0.64 psi) por 45 min. e os voláteis arrastados foram "aprisionados" na armadilha de Porapak Q, onde ficavam retidos por adsorção.

A armadilha consistia de uma coluna de borosicalato de vidro (4mm de diâmetro interno e 14cm de comprimento) empacotada com Porapak Q (alternado com camadas de lã de vidro) num total de 4cm. Esta coluna, normalmente serve como tubo guia do injetor do cromatógrafo, o que permite o acondicionamento do Porapak Q pela simples introdução do tubo no injetor do instrumento. Os voláteis, após ao "aprisionamento" foram dissolvidos por eluição com hexana de alto grau de pureza (própria para análises espectrográficas). Os voláteis foram recolhidos em um tubo coletor resfriado a 0°C. Tomava-se 1ml desta solução com seringa e imediatamente injetava-se no cromatógrafo.

3.13.2 Condições do cromatógrafo

Utilizou-se de um cromatógrafo a gás Variant (modelo 3300) com integrador (modelo 4270) e com detector de ionização de chama. A coluna empregada foi de sílica fundida de alta resolução de 50m de comprimento por 0.20mm de diâmetro interno com SE54 como fase líquida.

As condições de análise foram: fluxo H_2 , 30ml/min; fluxo de ar, 300ml/min e fluxo de N_2 (gás "make-up"), 30ml/min. A temperatura do injetor foi de 250°C e do detector 280°C. A programação de temperatura da coluna foi de 50°C a 180°C subindo 3°C/min e de 180°C a 230°C subindo de 5°C/min mantendo-se então a esta temperatura até o final da análise. O modo de injeção foi "splitless de Gobe" (com período de 0.75min) e a alíquota foi de 1ml.

CAPÍTULO 4 - MODELAMENTO MATEMÁTICO

Para se conhecer o comportamento da concentração da espécie química 1 em função do tempo e posição em um extrator de leito fixo, na fase solvente matriz sólida, aplica-se a equação da continuidade combinando o balanço de massa para o óleo. [CUSSLER, 1984]:

$$(4.1) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} + v \frac{\partial C_1}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + r_1 + N_1$$

Considere um extrator de leito fixo de comprimento h , área transversal A , empacotado com cravo-da-índia moído por onde flui CO_2L inicialmente puro. O CO_2L deverá extrair o óleo essencial.

A extração se dá num regime não estacionário, onde a concentração do óleo no solvente varia com o tempo e a distância axial. Quando os sólidos estão diminutos, devido a um processo de cominuição, é improvável que se tenha um gradiente significativo de concentração internamente à partícula. Portanto, o processo convectivo é predominante no processo global de transferência de massa e o termo difusional pode ser desprezado na Eq. (4.1). Desta forma, estamos considerando que o processo de transferência pode ser interpretado como um fenômeno de superfície. Despreza-se também o termo de reação química, resultando em:

$$(4.2) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} + v \frac{\partial C_1}{\partial z} = N_1$$

O óleo de cravo será tratado como um único soluto [LEE et alii, 1986], portanto se omitirá posteriormente o subíndice i. Por simplicidade, usaremos fração mássica, assim:

$$(4.3) \quad C = \rho y / \tilde{M}_1$$

O fluxo convectivo de transferência de massa, será definido por:

$$(4.4) \quad N = K_a [y^* - y] / \tilde{M}_1$$

Onde K_a representa o coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

O fluxo de massa transferida é definido em função do coeficiente global de transferência de massa, que engloba os coeficientes de película da interface sólido-líquido.

Substituindo as equações (4.3) e (4.2) em (4.1) tem-se:

$$(4.5) \quad \frac{1}{\tilde{M}_1} * \frac{\partial \rho y}{\partial t} + v * \frac{1}{\tilde{M}_1} * \frac{\partial \rho y}{\partial z} = \frac{1}{\tilde{M}_1} * K_a [y^* - y]$$

Para manter a equação em um sistema consistente de unidades, multiplica-se os termos da Eq. (4.5) pelos volumes, desta forma o termo relativo a concentração de soluto no fluido é multiplicado pelo volume ocupado pelo fluido (4.6), e o termo que tem o como parâmetro a área superficial (área de troca/volume do extrator) é multiplicado pelo volume do extrator (4.7).

$$(4.6)^1 \quad Vv = A\delta z\xi$$

$$(4.7) \quad V = A \delta z$$

Resultando em:

$$(4.8) \quad \frac{\partial(A\delta z\xi)\rho y}{\partial t} + v \frac{\partial(A\delta z\xi)\rho y}{\partial z} = Ka(A\delta z)(y^* - y)$$

A, δh , ξ e ρ podem ser colocados para fora do sinal de diferenciação por serem constantes. Simplificando tem-se:

$$(4.9) \quad \frac{\xi\rho \partial y}{\partial t} + \frac{U\rho \partial y}{\partial z} = Ka (y^* - y)$$

onde $U = \xi v$

ou simplificando :

$$(4.10) \quad \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{U}{\xi} \frac{\partial y}{\partial z} = \frac{Ka (y^* - y)}{\xi\rho}$$

As condições inicial e de contorno são:

$$t \geq 0 \quad z = 0 \quad y = 0$$

pois o CO_2 LSB no começo do extrator é puro.

Considere agora o balanço de massa para os sólidos.
Como o leito de sólidos é fixo, temos:

$$(4.11) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} = - N_1$$

Vv = volume dos espaço vazios.

V = volume do extrator.

onde $C = \rho \cdot X / \tilde{M}_1$

Portanto, a Eq. (4.11) pode ser escrita como:

$$(4.12) \quad (1-\xi)\rho_s \frac{\partial x}{\partial t} = -K_a (y^* - y)$$

Como condição inicial, supõe-se que a concentração inicial de óleo nos sólidos é constante:

$$t = 0 \quad 0 \leq z \leq z_{\max} \quad x = x_0$$

As equações acima foram utilizadas por LEE *et alii* [1984] para a determinação dos perfis de concentração de óleo de colza em CO_2 nas fases sólido e solvente. O modelo matemático descreve com precisão os dados experimentais destes autores.

A resolução das Eqs. (4.10) e (4.12) com as condições iniciais e de contorno foi obtida numericamente com o método das características, descrito em detalhe no Apêndice B.

4.1 - METODOLOGIA PARA INTEGRAÇÃO NUMÉRICA

Observando-se as equações (4.10) e (4.12), que constituem o modelo matemático proposto do perfil de concentrações de nosso sistema, constata-se que o único parâmetro desconhecido é K_a . Têm-se condições de se obter experimentalmente U , ξ , ρ e ρ_s . O valor (y^*) , que é a concentração de equilíbrio do óleo no CO_2 àquelas condições de temperatura e pressão, também pode-se obter através da inclinação da curva de extração experimental (M óleo extraída / M CO_2) na etapa de taxa constante de extração onde provavelmente o solvente está saturado de óleo.

A idéia principal é testar se o modelo proposto descreve o fenômeno, comparando os resultados previstos com os experimentais, e assim obter o parâmetro K_a . Portanto, o cálculo é de tentativa e erro.

Desenvolveu-se um programa em FORTRAN 77 (veja o fluxograma no Apêndice B) que tem como dados de entrada entre outros, valores experimentais de uma curva de extração (y^* , U, ξ , ρ e ρ_s) e uma proposta de K_a para aquele experimento. Onde: y^* é obtido da etapa linear da curva experimental utilizando-se de regressão com " dummy variable " [DRAPER e SMITH, 1981] para a obtenção do coeficiente linear da curva até o ponto onde esta tem comportamento² linear; o U foi obtido através da vazão mássica do fluido, que é determinada por deslocamento de líquido (item 3.5); ρ é estimado para aquela condição de T e P pelo algoritmo apresentado no Apêndice C ; ξ e ρ_s são obtidos pelas equações (3.6.1) e (3.8.1) respectivamente.

O programa integra as equações (4.10) e (4.13) seguindo o algoritmo numérico do método das características e utilizando-se de 0.1 min como incremento do tempo (DT) e 0.02 min. como incremento da variável relativa ao comprimento do extrator (Dr).

Os valores x e y calculados na malha t-z são armazenados em arquivos ordenados pelo tempo (TORDENA) e pela distância (ZORDENA) (em intervalos regulares de tempo e distância). Em outro arquivo (EXTRAÇO, além de x e y da saída do extrator (no τ máximo), registrava-se também a massa total extraída até então e massa total consumida de CO_2 , calculadas por:

$$(4.1.1) \quad M_{total} = \int_0^t y (K, LT) * dt * VM$$

$$(4.1.2) \quad M_{CO_2} = \int_0^t VM * Dt$$

² Utilizou-se do pacote computacional estatístico SAS para verificação da real extensão da etapa linear e cálculo do coeficiente linear.

onde $y (K,LT) = y$ em $\tau=LT\Delta\tau$ (saída do extrator) em
determinado tempo $t = \tau + K\Delta t$
 $dt =$ incremento proposto de t
 $VM =$ vazão mássica de CO_2

Isto é, o arquivo EXTRAÇÃO tem as coordenadas da curva de extração prevista pelo modelo com aquele determinado Ka proposto.

Terminado a execução do programa, comparou-se a curva $Mtotal \times$ Tempo (obtida com dados do arquivo EXTRAÇÃO) com $Móleo \times$ Tempo experimental.

Do melhor ajuste têm-se o perfil de x e y com o tempo e a distância e o respectivo Ka .

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se cerca de 80 experimentos de extração com CO_2 LSBC, sendo que cada um consumia em torno de 3 horas de trabalho, entre preparo da matéria-prima (moagem e classificação por tamanho), empacotamento, pesagem, extração, medida de vazão, despressurização e esvaziamento da coluna.

Os primeiros 30 ensaios foram realizados com o objetivo de se observar o comportamento de outros produtos, como já foi mencionado, e para ajuste dos métodos de quantificação do produto final e de CO_2 LSBC consumido, portanto seus resultados não serão discutidos aqui.

5.1 - CURVAS DE EXTRAÇÃO E VARIAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS

A tabela 5.1.1 apresenta os parâmetros de operação e resultados dos experimentos com óleo de cravo-da-índia. Alguns testes apresentaram problemas de ordem experimental, como vazamentos, queda de coletores, entupimento da serpentina com " gelo seco " (com conseqüente queda da vazão), resultando em dados não adequados e , portanto, foram omitidos da análise final.

As massas totais de óleo extraídas foram graficadas contra o tempo e curvas típicas de extração foram obtidas, como mostra a figura 5.1.1. Observa-se que as curvas têm três regiões distintas: período de taxa de extração constante (zona 1), período de taxa de extração decrescente (zona 2), período de taxa de extração próxima de zero (zona 3). Este mesmo comportamento foi relatado na literatura em experimentos com CO_2 SC e LSBC [FRIEDRICH e PRYDE, 1984; LEE *et alii*, 1986; SNYDER *et alii*, 1984; EGGERS *et alii*, 1985; DAOUD e KUSINSKI, 1986].

Durante o período de taxa constante, o óleo está completamente exposto, as partículas sólidas estão cobertas por uma camada deste. Este comportamento é análogo ao período de velocidade constante do processo de secagem, onde nesta etapa as

Tabela 5. 1 - Condições operacionais dos testes experimentais

TESTE	PRESSÃO (Kgf/cm ²)	TEMPERT (°C)	MESH	VCO ₂ g CO ₂ /min	TAXA DE EXTRAÇÃO goleo/min	SOLUBILIDADE g óleo/gCO ₂
1	70±5	25 ^a	30	—	—	—
2	70±5	25 ^a	32	1.20	0.0207	0.0172
3	70±5	25 ^a	48	1.51	—	—
4	70±5	25 ^a	16	1.90	0.0335	0.0176
5	70±5	25 ^a	48	1.65	0.0331	0.0200
6	70±5	25 ^a	48	1.65	0.0318	0.0193
7	65±5	25 ^a	48	1.41	0.0157	0.0112
8	65±5	11.1	48	1.19	0.0715	0.0599
9	65±5	13.5	48	1.18	0.0641	0.0542
10	65±5	15.5	48	0.89	0.0545	0.0614
11	65±5	18.5	48	1.23	0.0571	0.0463
12	65±5	17.6	48	1.37	0.0618	0.0451
13	65±5	20.0	48	1.57	0.0419	0.0266
14	65±5	11.8	48	1.27	0.0737	0.0582
15	65±5	13.4	48	1.05	0.0682	0.0648
16	65±5	14.8	48	1.15	0.0633	0.0547
17	65±5	17.6	48	1.44	0.0623	0.0432
18	65±5	19.5	48	1.41	0.0478	0.0338
19	65±5	19.5	48	1.46	0.0417	0.0286
20	65±5	19.5	48	1.43	0.0451	0.0314
21	65±5	13.4	48	1.11	0.0743	0.0666
22	65±5	14.8	48	1.71	0.0743	0.0446
23	65±5	19.1	48	1.34	0.0605	0.0449
24	65±5	18.9	48	1.67	0.0594	0.0355
25	65±5	16.6	48	1.72	0.1966	0.1137
26	65±5	14.5	48	1.59	0.1056	0.0662
27	65±5	18.0	48	1.61	0.1051	0.0653
28	65±5	16.1	48	1.55	0.1141	0.0732
29	65±5	15.0	48	1.60	0.1074	0.0671
30	65±5	18.8	48	1.65	0.1039	0.0632
31	65±5	18.3	48	1.46	0.0928	0.0632
32	69±5 ^b	25 ^a	32	1.23	0.0312	0.0253
33	69±5 ^b	25 ^a	32	2.02	0.0532	0.0263
34	69±5 ^b	25 ^a	16	1.96	0.0424	0.0216

a = temperatura ambiente ≈ 25 °C

b = cilindro novo - pressão levemente superior

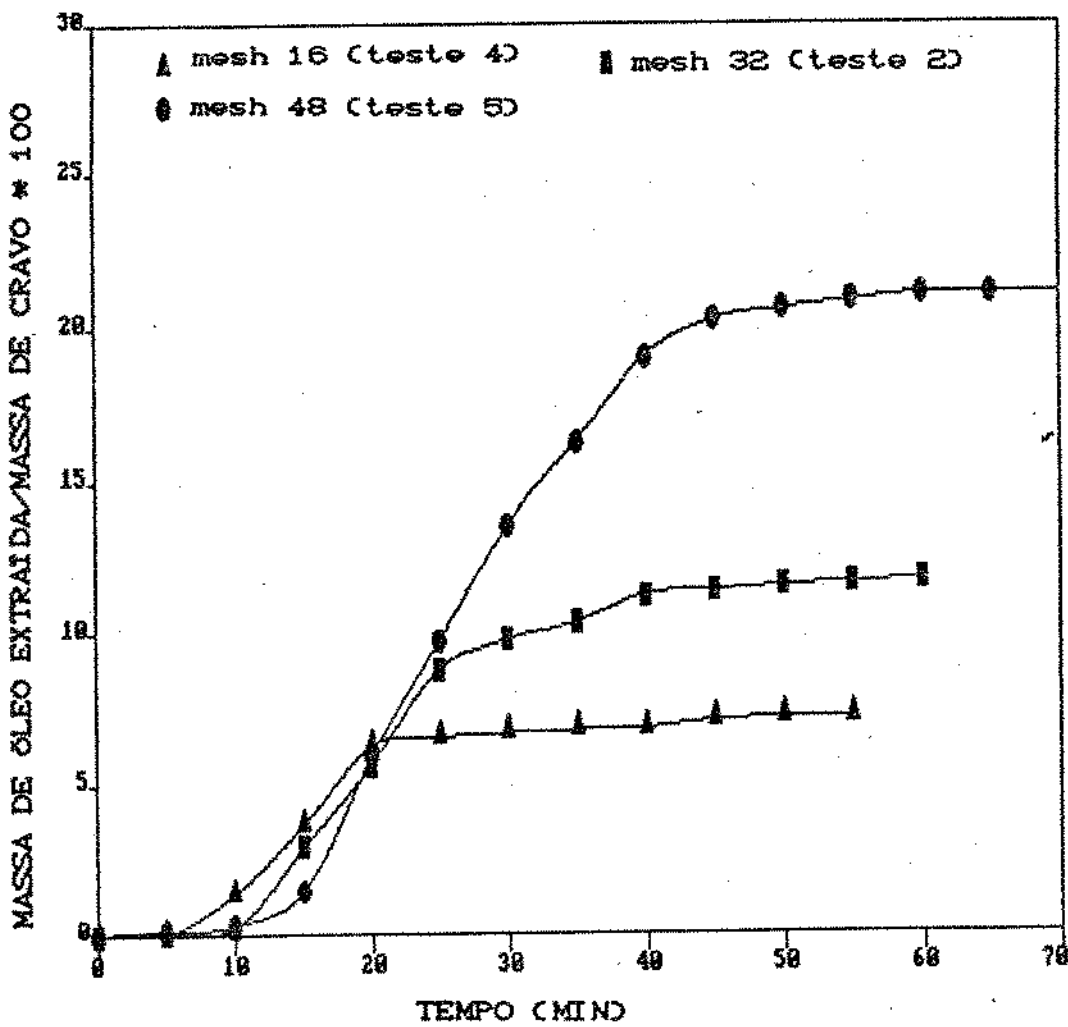


Figura 5.1.1 - Curva de extração de óleo de cravo com CO_2 LSBC a 70 kgf/cm^2 e 25°C (testes 4, 5 e 2) - variação do tamanho das partículas (a curva — é uma ligação ponto a ponto)

partículas estão cobertas por completo de água e a secagem ocorre à temperatura de bulbo úmido do ar, e as condições de escoamento e termodinâmica do ar controlam o processo de secagem.

Portanto, analogamente, pode-se dizer que no período de velocidade constante de extração, o solvente (CO_2LSBC) deixa o extrator saturado de óleo. A concentração de óleo no CO_2LSBC , na saída do extrator, é igual à solubilidade do óleo no solvente (ou concentração de equilíbrio) àquela condição específica de pressão e temperatura. Alguns pesquisadores se referem a esta etapa de velocidade constante do processo como "zona de solubilidade" [DAUD e KUSINSKI, 1986].

Em seguida a esta etapa, tem início o período de taxa de extração decrescente. Neste período, a superfície dos sólidos começa a mostrar falhas na camada superficial de óleo, e a área efetiva de troca de massa diminui consideravelmente. Na secagem, este mesmo comportamento é observado e ele é resultante do surgimento de pontos secos na superfície úmida dos sólidos.

A seguir, vem o período difusional, onde as taxas de transferência de massa são muito reduzidas. Neste período a transferência de massa é controlada pela difusão do solvente (que é lenta devido a baixa difusividade dos líquidos em sólidos, mesmo no estado LSBC^1) para o interior das partículas de sólidos e a difusão da solução solvente-soluto para fora do sólido.

A zona 1 depende das características físicas (preparo dos sólidos ou disponibilidade do óleo superficialmente, vazão do solvente, etc) e químicas (solubilidade, poder de solvatação ou densidade, etc) do produto e do solvente. A duração desta etapa é função da quantidade de soluto disponível e do fluxo de CO_2LSBC .

Na zona 3, os parâmetros importantes são: quantidade residual de óleo e coeficiente difusional do CO_2 e da mistura CO_2LSBC -soluto. A taxa de fluxo de CO_2LSBC não tem praticamente influência neste período.

¹ Segundo LEE et alii (1980) esta etapa tem taxas de extração baixíssimas mesmo com o CO_2SC , quando a difusividade é 1000 vezes maior que a de solventes líquidos.

5.1.1 - Efeito do tamanho das partículas

Observa-se na figura 5.1.1, o efeito do tamanho das partículas no rendimento da extração. As solubilidades (obtidas a partir da inclinação dos períodos lineares das curvas) são aproximadamente iguais (veja tabela 5.1): variam entre 17mg óleo/ g CO₂ e 20mg óleo/ g CO₂. O período de saturação varia de acordo com o tamanho dos sólidos, pois aquele é função do óleo disponível. Partículas menores, como as de mesh 48, têm uma quantidade maior de óleo exposto, devido a maior quebra dos sólidos. O período de saturação dura mais: 25 minutos.

Nas partículas maiores, onde a área superficial por volume do leite será menor, a camada superficial de óleo será portanto menor, resultando num período de saturação mais curto. Em 15 minutos atinge-se a etapa de taxa decrescente de extração. Conseqüentemente o rendimento final obtido varia com o tamanho das partículas: é cerca de 21 (g óleo/ 100g cravo) para o cravo mesh 48; 13 (g óleo/100g cravo) para o cravo mesh 32 e para o cravo mesh 16 é 12 (g óleo/ 100g cravo).

Portanto, é interessante ter partículas menores neste processo para se obter um maior rendimento, porém o processo de moagem não pode ser intenso, no caso do cravo-da-índia, para evitar a perda oleocessencial (queima e/ou volatilização).

5.1.2 - Efeito da Pressão e Temperatura

5.1.2.1 - Pressão

A solubilidade do óleo no solvente, obtido pela etapa de taxa constante, é função de propriedades do sistema soluto-CO₂ LSBC. A região LSBC, assim como a LSPC e SC é caracterizada pelo alto gradiente da densidade, tanto com a pressão como com a temperatura. Como o poder de solubilização de um fluido está diretamente relacionado com sua densidade, é de se esperar que a solubilidade de um soluto em um fluido varie com a pressão.

Observou-se este fato, quando se extraiu óleo de cravo (de mesmo mesh), a mesma condição de temperatura (25°C ambiente), porém com pressões distintas (65 e 70 Kgf/cm² aproximadamente) (Testes 5 e 7, Figura 5.1.2).

A 65 Kgf/cm² a solubilidade obtida (10mg óleo / g CO₂) é bem menor que a média das solubilidades das extrações com CO₂ LSBC a 70°C Kgf/cm² (18mg óleo / g CO₂). Este resultado confirma o aumento de solubilidade com a pressão. Este comportamento também é observado na região SC, segundo experiências relatadas da literatura [KURNIK et alii, 1981; KRUKONIS E KURNIK, 1985].

Este fenômeno ocorre devido ao aumento da densidade com a pressão.

5.1.2.2 - Temperatura

A variação da solubilidade com a temperatura apresenta um comportamento diferente. Observa-se na figura 5.1.3 que a solubilidade passa por um máximo, no caso do sistema óleo de cravo em CO₂ LSBC este máximo está ao redor 16-17°C. A temperaturas superiores a solubilidade diminui. Este fato pode ser explicado, como já foi mencionado, devido aos dois fenômenos que concorrem para a variação da solubilidade: densidade do fluido e pressão de sublimação (ou vaporização) do soluto. Nesta região (LSBC), a pressão de vapor não deve ser suficientemente alta quanto seria na região SC, portanto o fator predominante é a variação da densidade. E neste caso, a densidade diminui com o aumento da temperatura a medida que se aproxima da linha de vaporização, e conseqüentemente a solubilidade diminui. A temperaturas menores que o valor ótimo, apesar da densidade do fluido ser maior, a pressão de vapor ou pressão de sublimação do soluto será cada vez menor e provavelmente serão também menores as solubilidades. Portanto, quando se trabalha com CO₂ LSBC a uma pressão de aproximadamente 70 Kgf / cm² (pressão do cilindro comercial) como solvente de óleo de cravo, deve-se operar a uma temperatura ao redor de 16°C. Sob estas condições, a solubilidade será maior, o consumo de CO₂ e o tempo de esgotamento do leite serão menores.

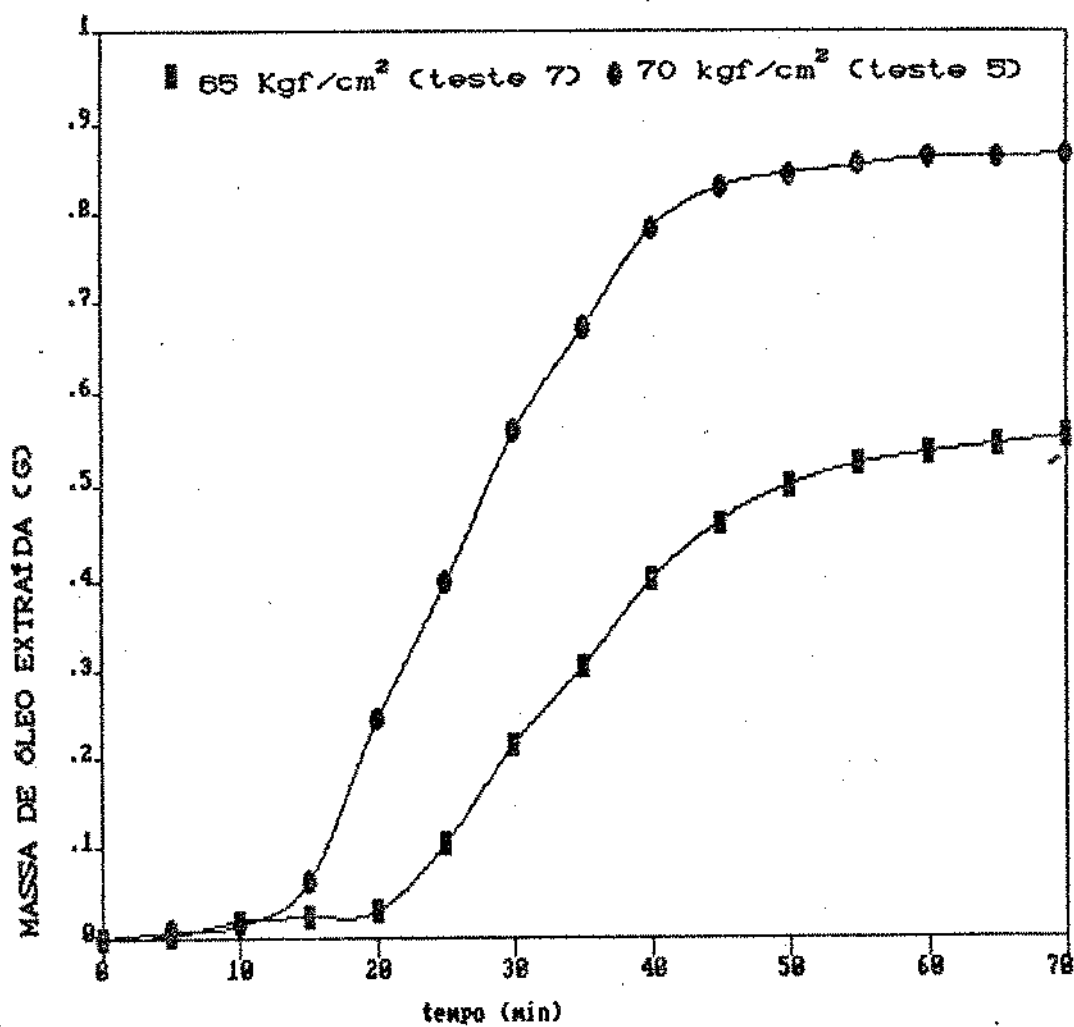


Figura 5.1.2 - Curvas de extração de óleo de cravo para 2 pressões diferentes de CO₂ LSBC (testes 5 e 7) (a curva — é uma ligação ponto a ponto)

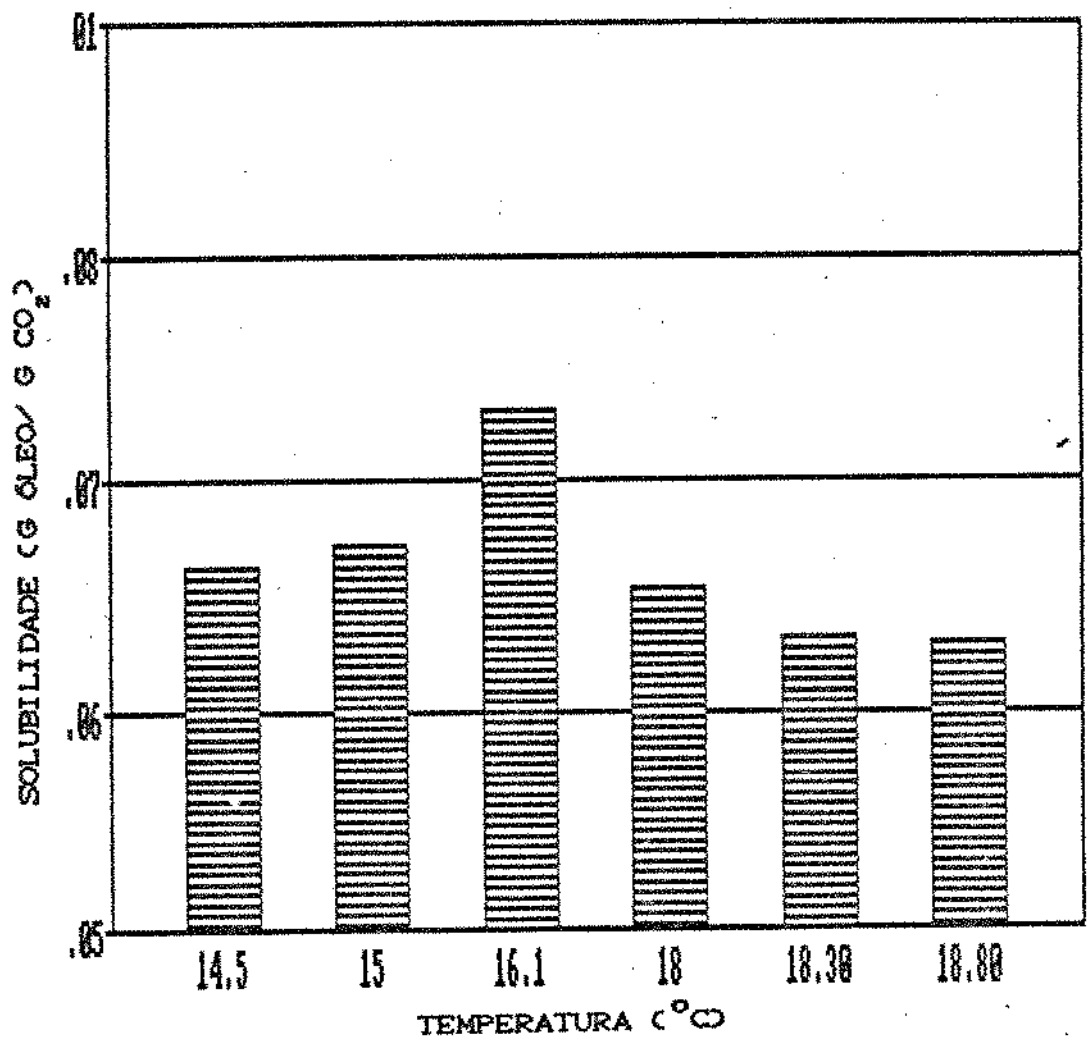


Figura 5.1.3 - Efeito da temperatura do CO₂ LSBC na solubilidade do óleo de cravo (testes 24 a 31)

Este comportamento também foi observado em outra série de experimentos preliminares, onde se variou a temperatura em uma faixa maior (testes de 7 a 23, pressão de 65 Kgf/cm²). Nestes testes foram retiradas amostras de óleo a cada 5 minutos, assim, apenas entre dois a três pontos experimentais foram obtidos para o período de taxa constante de extração. Os pontos obtidos com este intervalo de tempo provocam um decréscimo sistemático no coeficiente angular da reta "massa de óleo extraído versus massa de CO₂". Portanto, quando estes dados são empregados para a determinação da solubilidade, obtém-se um valor de solubilidade que designaremos de "solubilidade aproximada" em contraposição ao valor da solubilidade obtido com pontos experimentais determinados a intervalo de cerca de um minuto e meio (veja Figura 5.1.4)

5.2 COMPARAÇÃO DOS RENDIMENTOS OBTIDOS COM CO₂ LSBC, HIDRODESTILAÇÃO E EXTRAÇÃO COM HEXANA

A figura 5.2.1 mostra os rendimentos² médios obtidos pelo processo com CO₂ LSBC e pelos métodos convencionais: hidrodestilação e extração com hexana.

A extração com hexana resultou num rendimento médio maior (23 %), cujo produto após a evaporação do solvente mostrou-se verde escuro e com elevada viscosidade (idem com éter etílico).

A hidrodestilação produziu em média 14,7% de rendimento.

Neste processo foi obtido um óleo incolor ligeiramente turvo (provavelmente devido à presença de água).

O processo que emprega CO₂ LSBC como solvente tem rendimento médio de 18%, chegando a 21% em alguns casos.

O óleo é límpido e transparente com coloração ligeiramente amarela.

A relação entre os rendimentos e as aparências dos óleos essenciais nos diversos processos sugere que a extração com

² massa de essência obtida dividida pela massa de matéria-prima numa dada experiência

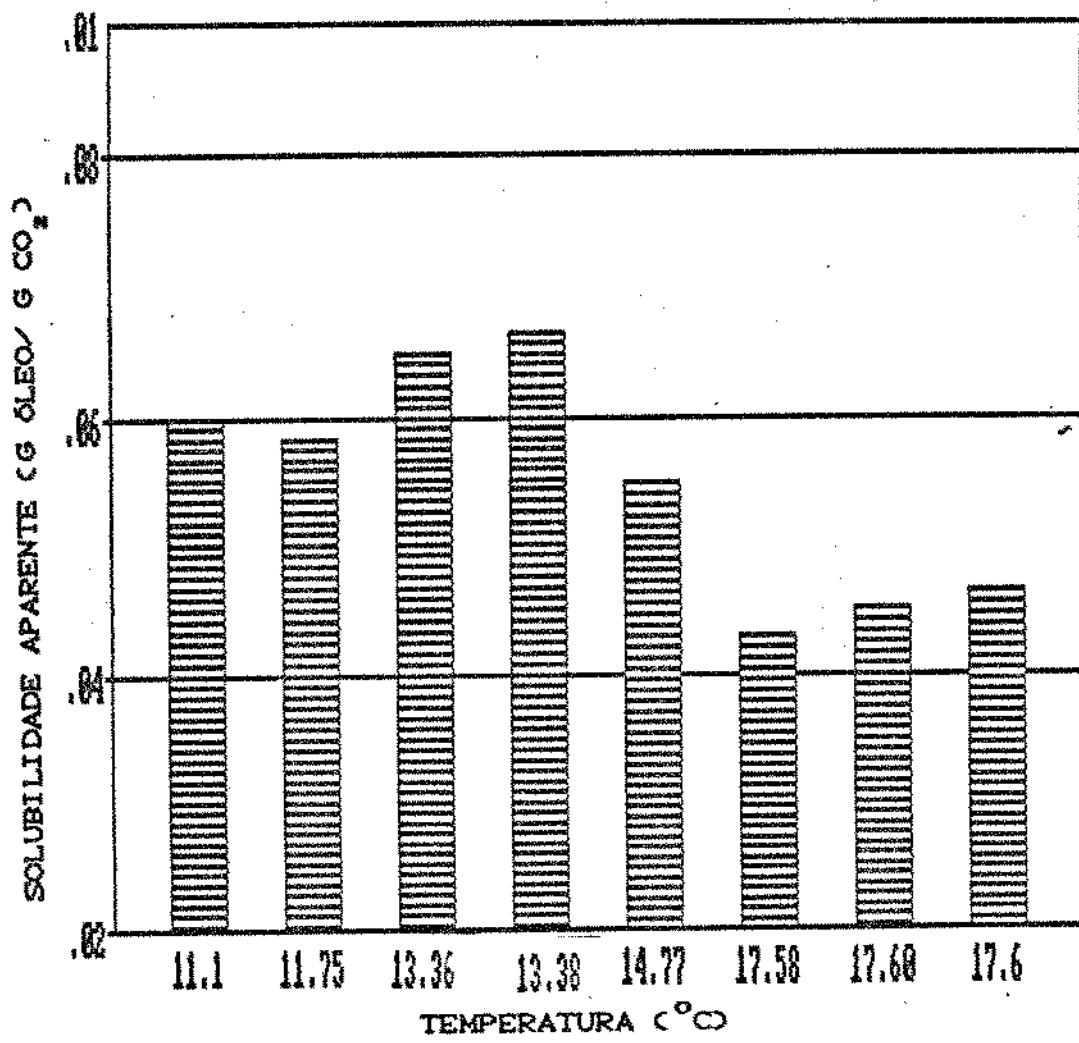


Figura 5.1.4 - Efeito da temperatura do CO₂ LSBC na solubilidade "aproximada" - testes de 8 a 23.

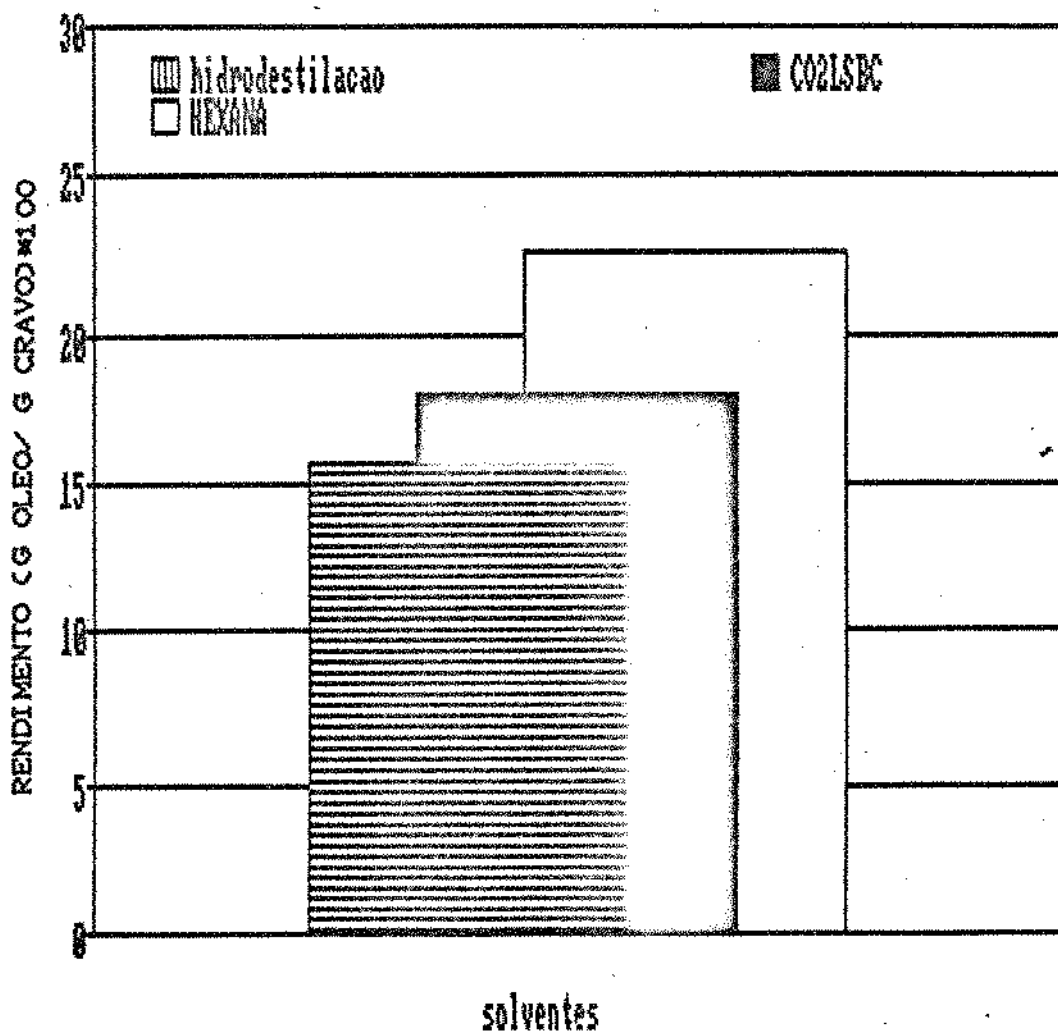


Figura 5.2.1 - Rendimento médio obtido pelos diferentes processos de extração: hidrodestilação; extração com hexana (idem ao éter etílico); extração com CO₂LSBC

CO₂LSBC extrai mais que os compostos voláteis obtidos pelo processo convencional de hidrodestilação, porém provavelmente não solubiliza alguns compostos não-voláteis obtidos na extração com hexana como pigmentos, graxas e resinas. Isto confirma a previsão de MARENTIS [1986] do espectro de compostos solubilizados por CO₂ apresentado no capítulo 2.

Portanto o óleo essencial obtido com CO₂LSBC deve estar mais próximo de uma oleoresina.

5.3 DENSIDADES REAIS, APARENTES E POROSIDADE

A tabela 5.3.1, apresenta os resultados obtidos para a densidade real, densidade aparente e porosidade média do leito para as partículas de cravo de meshes 48, 32 e 16:

TABELA 5.3.1 Densidade real e aparente e porosidade média experimentais para os vários tamanhos de partícula.

	MESH 48	MESH 32	MESH 16
DENSIDADE REAL MÉDIA (g/cm ³)	0.645 ± 0.009	0.827 ± 0.037	0.941 ± 0.006
DENSIDADE APARENTE MÉDIA (g/cm ³)	0.344 ± 0.007	0.394 ± 0.006	0.388 ± 0.009
POROSIDADE ^a MÉDIA	0.47 ± 0.02	0.52 ± 0.04	0.58 ± 0.02
TAMANHO DA MALHA (mm)	0.297	0.500	1.000

^a Calculada pela equação (3.6.1)

A tabela 5.3.2 compara as porosidades experimentais (ξ_{exp}) calculadas usando a Equação (3.6.1) com as porosidades obtidas empregando os resultados de ZOTIN e FREIRE [1986] para leito de lascas. Observa-se que ξ_{exp} aproxima-se de um empacotamento tipo solto, conforme os dados destes pesquisadores.

TABELA 5.3.2 - Comparação das porosidades médias experimentais e as obtidas pela correlação de ZOTIN E FREIRE [1986]

MESH	DIAMETRO MINIMO DA PARTICULA (mm)	D/d	ξ_{exp}	$\xi_{correlacao}$	
				denso	solto
48	0.297	23.91	0.47 ± 0.02	0.39	0.48
32	0.500	14.20	0.52 ± 0.04	0.39	0.48
16	1.000	7,10	0.58 ± 0.02	0.40	0.50

Portanto, a correlação apresentada por ZOTIN e FREIRE para estimativa de porosidade média de leitos de lascas poderá ser empregada para a estimativa da porosidade de leitos fixos de partículas de cravo-da-índia moído e portanto no projeto de extratores.

Os resultados experimentais indicam que a forma de empacotamento resultou em leito de sólidos soltos, conforme a classificação dada por ZOTIN e FREIRE [1986].

5.4 - MODELAMENTO MATEMATICO

Para cada experimento, executou-se o programa de integração

repetidas vezes variando-se o valor da K_a da equação (4.10) entre 0.10 a $1.2\text{g/cm}^3\text{min}$. Comparou-se a curva de extração experimental com a curva de extração obtida pelo modelo para os vários valores de K_a .

Observa-se pela figura 5.4.1 que a curva descrita pelo modelo tem duas etapas: linear e decrescente. A etapa difusional não é descrita. Quando a concentração de óleo nos sólidos (da camada superficial) em determinada posição é zerada no programa, a concentração de óleo no solvente naquele ponto também é zerada. Portanto, quando isto ocorre o solvente sai puro do extrator no final do extrator e a massa total de óleo extraída permanece rigorosamente constante.

Analisando-se a figura 5.4.1 e a tabela 5.4.1 (que indica a solubilidade e o rendimento calculadas pelo modelo, para os vários valores de K_a), conclui-se que o valor correto de K_a deve estar entre 0.80 a $1.20\text{g/cm}^3\text{min}$ para este teste (teste 29). Para estes valores as solubilidades calculadas estão mais próximas do valor experimental (99,69 a 99,96% do valor experimental), apesar de o rendimento calculado (massa total de óleo extraída) ficar entre 96,65 a 95,90% daquele obtido experimentalmente.

O modelo proposto exclui a etapa difusional, portanto o melhor K_a deve ser aquele que melhor ajuste as etapas de taxa constante e taxa decrescente de extração, portanto aquele para o qual a solubilidade calculada mais se aproximar da solubilidade experimental. A medida que o K_a proposto aumenta (acima de $1.2\text{g/cm}^3\text{min}$) o patamar da massa de óleo total extraída fica cada vez menor distanciando-se da situação experimental. Portanto, o K_a para este caso específico, deve estar dentro da faixa citada, ou seja, entre 0.80 a $1.20\text{g/cm}^3\text{min}$.

Analisando, ainda, a figura 5.4.1 observa-se que para valores pequenos de K_a a inclinação da etapa linear é muito menor que observada experimentalmente, sugerindo que o solvente emana do extrator não saturado devido a uma hipotética resistência à transferência de massa. À medida que se aumenta o K_a (entre 0.80 a 1.20) a saturação é atingida, mas como já foi mencionado, a massa total extraída decresce. Isto porque a extração predita é quase instantânea, devido a resistência cada vez menor à transferência de massa, resultando num rápido esgotamento dos

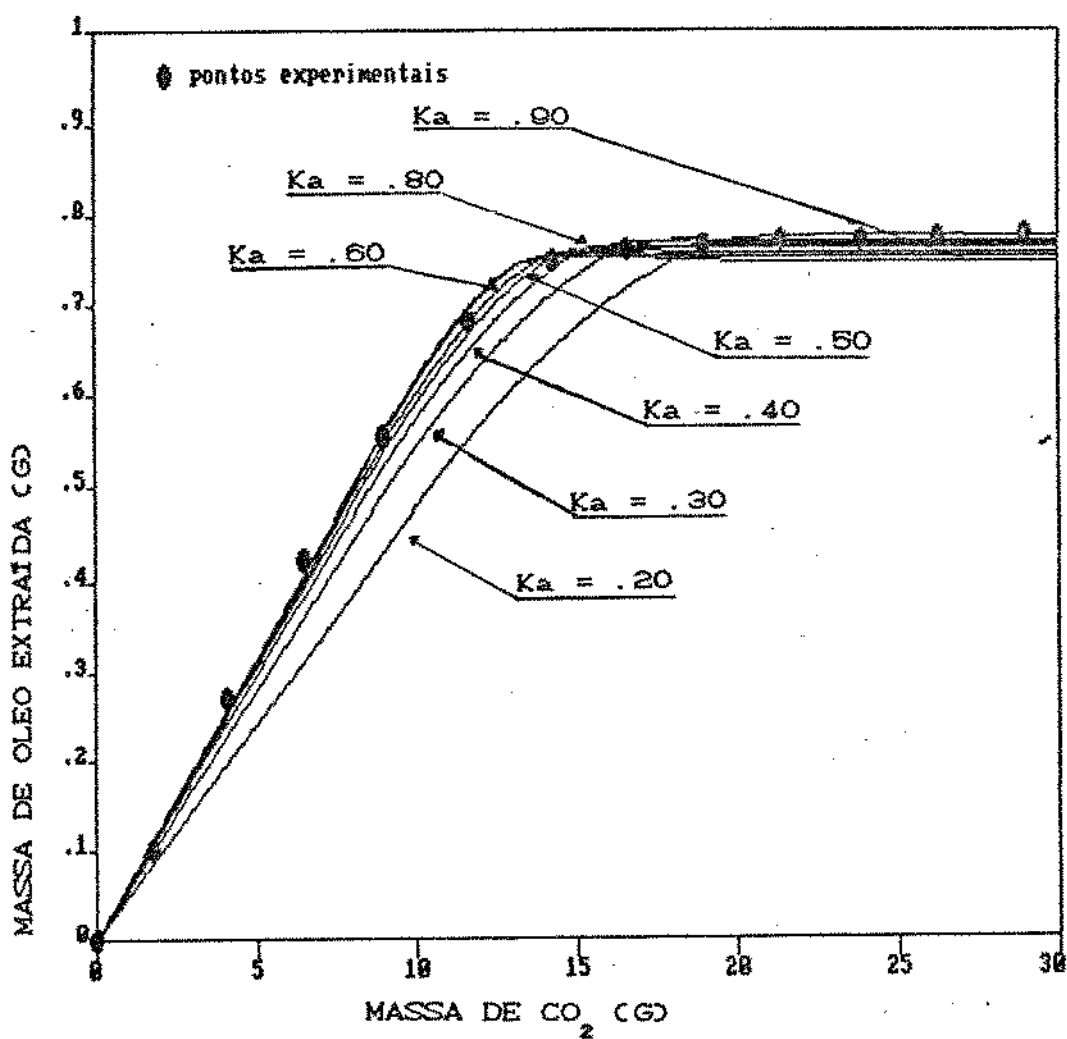


Figura 5.4.1 - Curva experimental (teste 20) e as curvas de extrações preditas pelo modelo matemático com vários valores de K_a (em $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$) (solubilidade = 0.0671 góleo/g CO₂).

Tabela 5.4.1-Concentrações de óleo no solvente na saída do extrator¹(Smodelo), relação destas com a solubilidade experimental² e razão dos rendimentos obtidos pelo modelo em relação ao experimental em função do Ka proposto (Teste 29)

Ka (g/cm ³ min)	Smodelo (g óleo/g CO ₂)	$\frac{S_{mod}}{S_{exp}} \times 100$	$\frac{\text{Rendimento mod}}{\text{Rendimento exp}} \times 100$
.20	.04802	76.25	99.48
.30	.05571	88.47	99.00
.40	.05945	94.41	98.49
.50	.06127	97.30	98.02
.60	.06215	98.69	97.53
.80	.06278	99.69	96.65
.90	.06290	99.90	96.06
1.20	.06295	99.96	95.90

¹ Indicações das etapas lineares.

² $S_{exp} = 0.06297$ g óleo/g CO₂.

sólidos e conseqüentemente a etapa de taxa decrescente de extração é cada vez menor. Porém, esta etapa no processo real tem uma importância significativa pois contribui com cerca de 35% do total de óleo extraído (teste 29).

Utilizando-se do critério descrito acima: " O melhor valor de K_a corresponde àquele no qual a solubilidade calculada mais se aproxima da solubilidade experimental ", escolheu-se os melhores valores de K_a (entre os valores testados) para as demais experiências.

5.4.1 - Efeito do tamanho das partículas

As figuras 5.4.2, 5.4.3 e 5.4.4 mostram as curvas de extração preditas para os testes 5, 2 e 4 respectivamente. Observa-se que mesmo para os diferentes tamanhos da partículas os valores de K_a estão na mesma faixa (0.80 a 1.20). Comparando-se as curvas preditas com as experimentais para as partículas maiores, mesh 32 e 16 (figura 5.4.3 e 5.4.4) observa-se que a etapa de taxa decrescente de extração experimental é menos abrupta que a predita pelo modelo, isto é, a etapa difusional é atingida mais lentamente. Isto porque, devido as dimensões maiores da partícula sólida a etapa de taxa decrescente e difusional tornam-se de maior importância e o modelo é ligeiramente menos adequado para estes casos. Para partícula menor, mesh 48, como mostra a figura 5.4.2 o modelo se ajusta muito bem a curva experimental.

5.4.2 - Efeito da temperatura

As figuras 5.4.5 a 5.4.10 mostram o ajuste do modelo matemático proposto aos pontos experimentais dos testes 25 ao 31 onde se variou a temperatura do solvente.

O K_a estimado para todos os testes está na faixa de 0.8 a 1.2g/cm³min. Portanto, aparentemente o K_a não varia nesta faixa de temperatura (14.5 a 18.8°C). Sabe-se, porém, que o coeficiente global de transferência de massa (K) é função dos coeficientes locais de transferência de massa da interface de troca, que por sua vez variam com as características difusionais da camada limite e com as características do escoamento

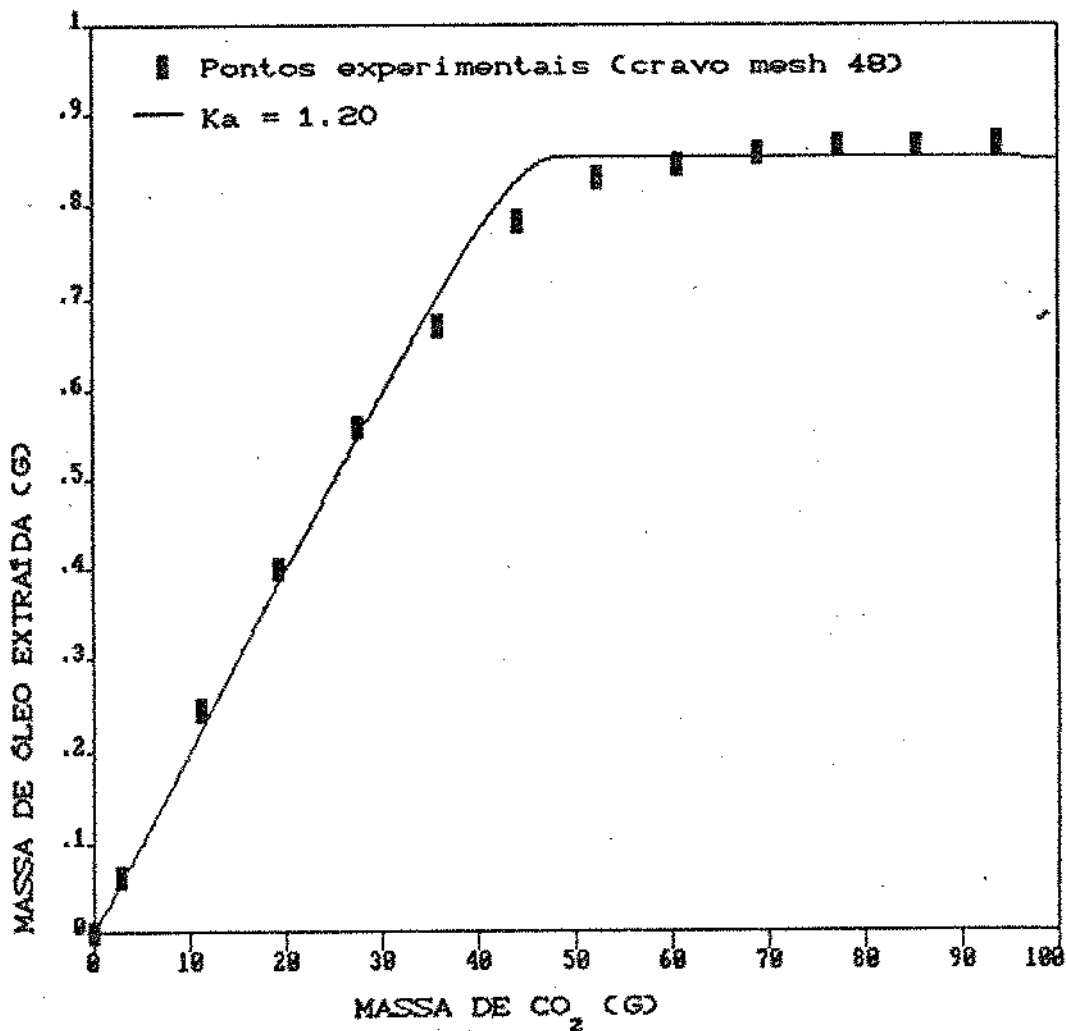


Figura 5.4.2 - Curva experimental (teste 5) e curva predita pelo modelo matemático com $K_a = 1.20 \text{ g/cm}^3 \text{ min}$ - variação de tamanho das partículas de sólidos

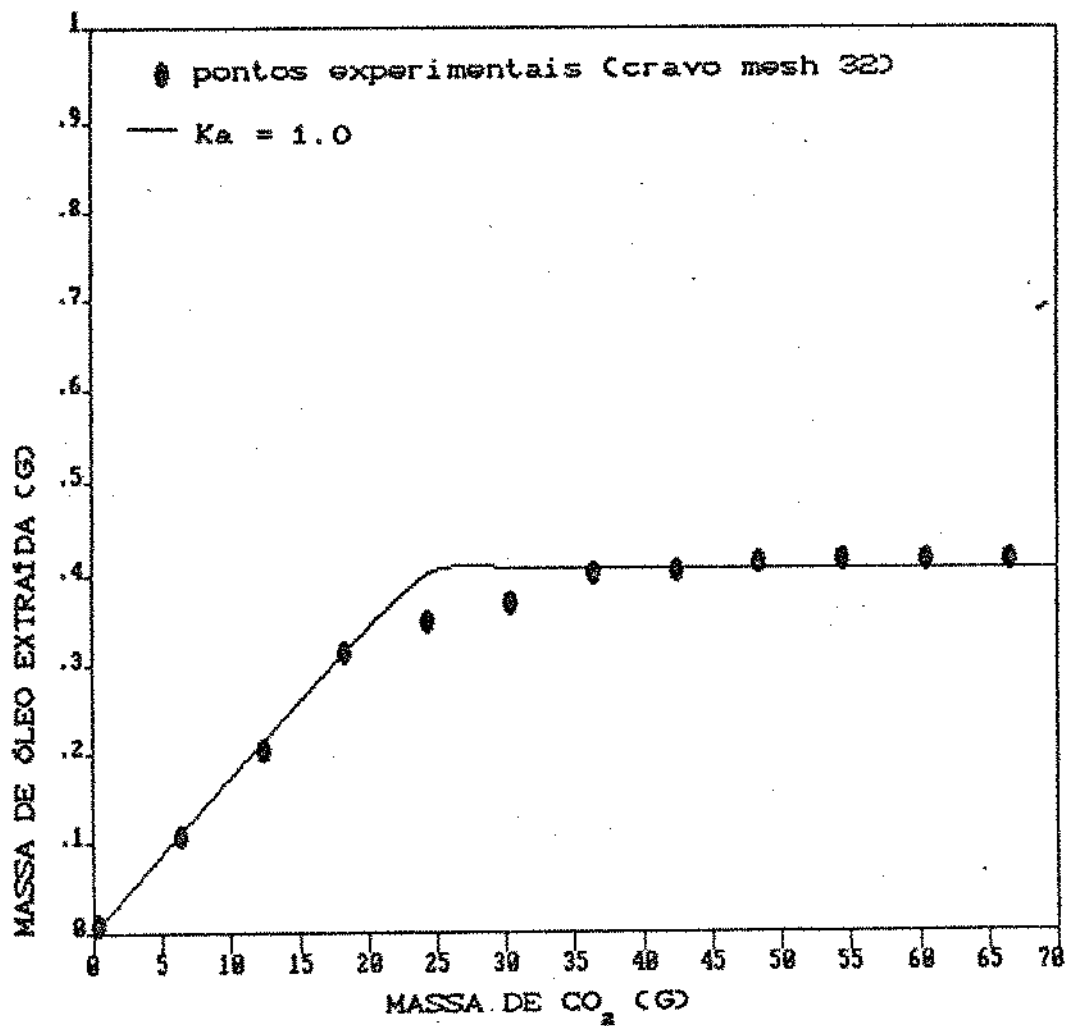


Figura 5.4.3 - Curva experimental (teste 2) e curva de extração predita pelo modelo matemático com $K_a = 1.00$ g/cm³min - Variação do tamanho das partículas de sólidos

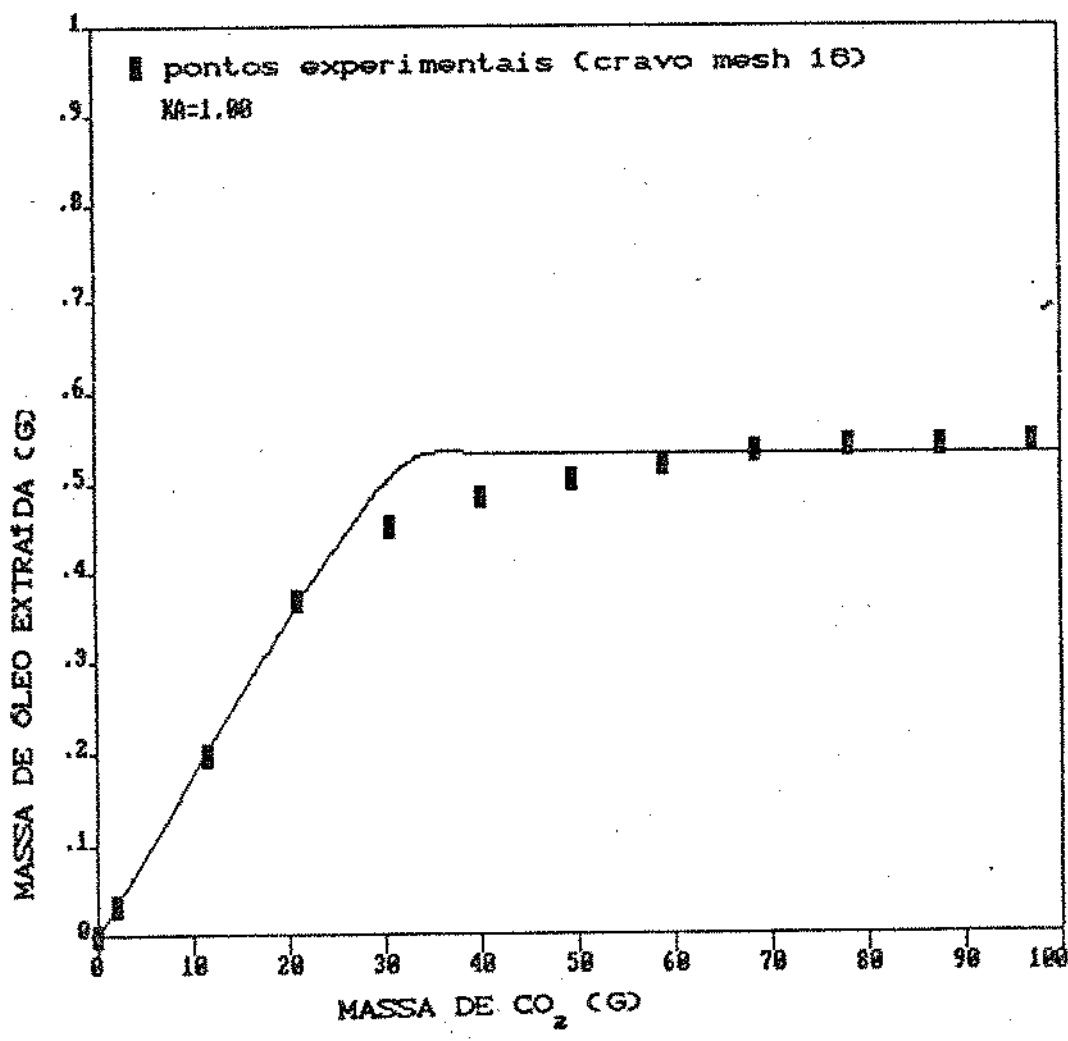


Figura 5.4.4 - Curva experimental (teste 4) e curva de extração predita pelo modelo matemático para $Ka = 1.00 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ - variação do tamanho das partículas de sólidos

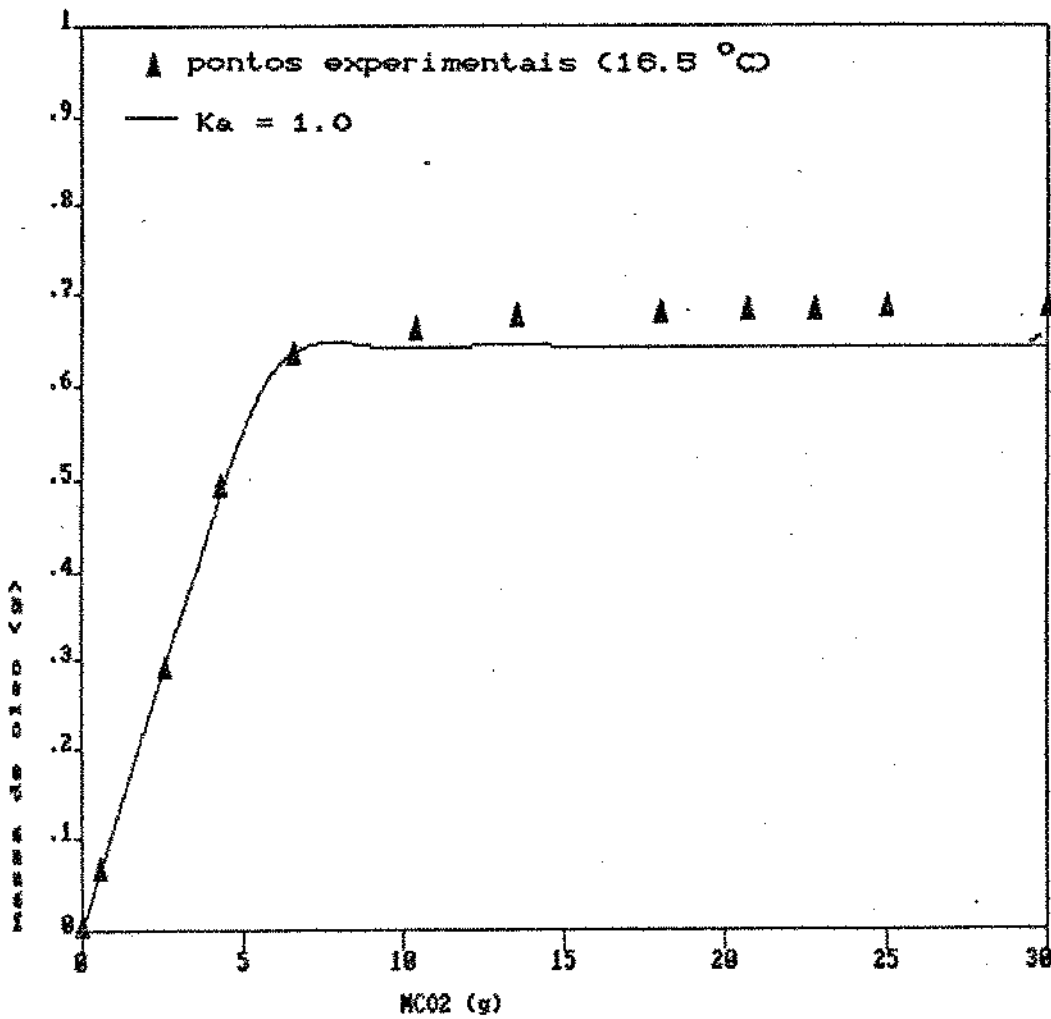


Figura 5.4.5 - Curva experimental (teste 25) e curva predita pelo modelo matemático com $K_a = 1.0 \text{ g/cm}^3 \text{ min}$ - variação da temperatura do CO_2 LSBC

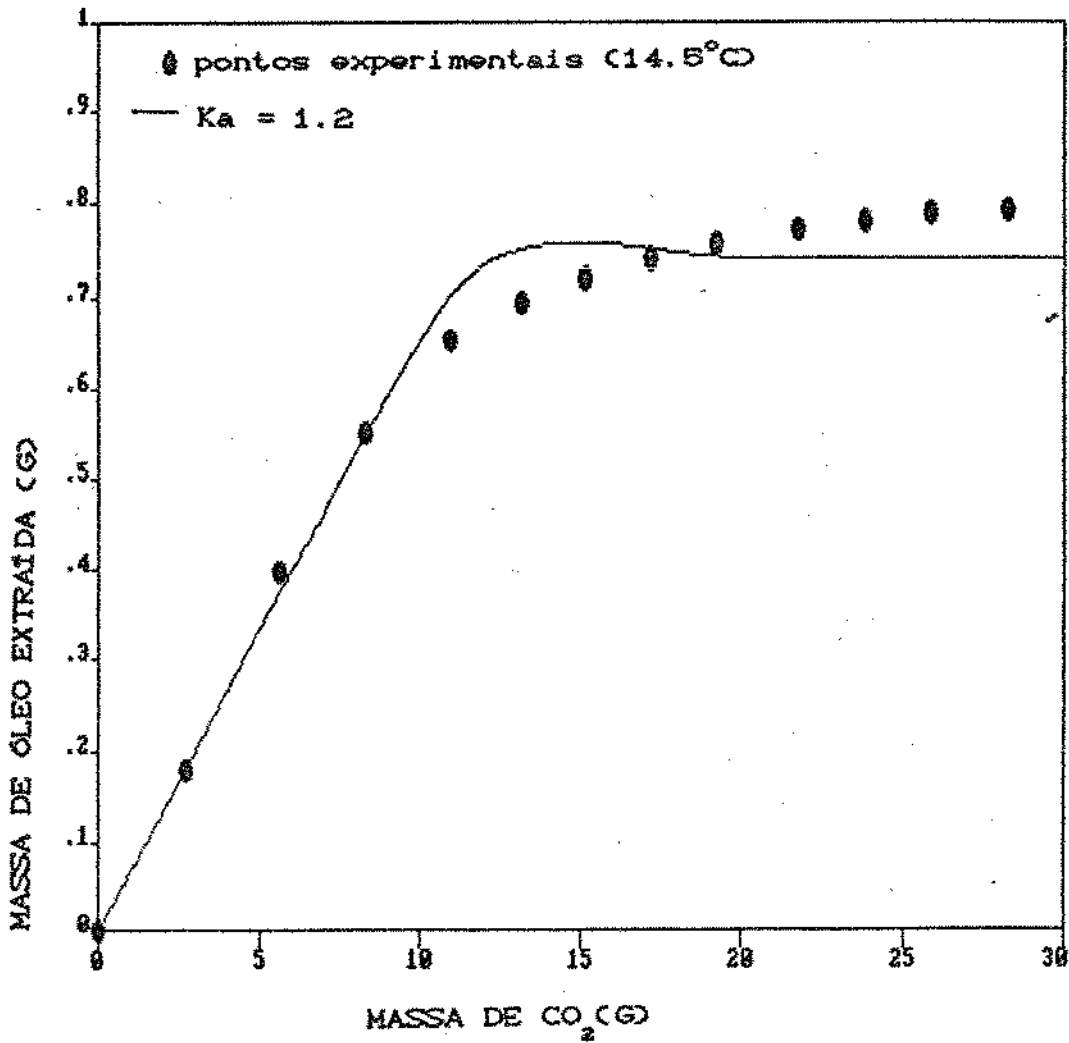


Figura 5.4.6 - Curva experimental (teste 25) e curva de extração predita pelo modelo matemático com $K_a = 1.2 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ - variação da temperatura do CO₂ LSBC

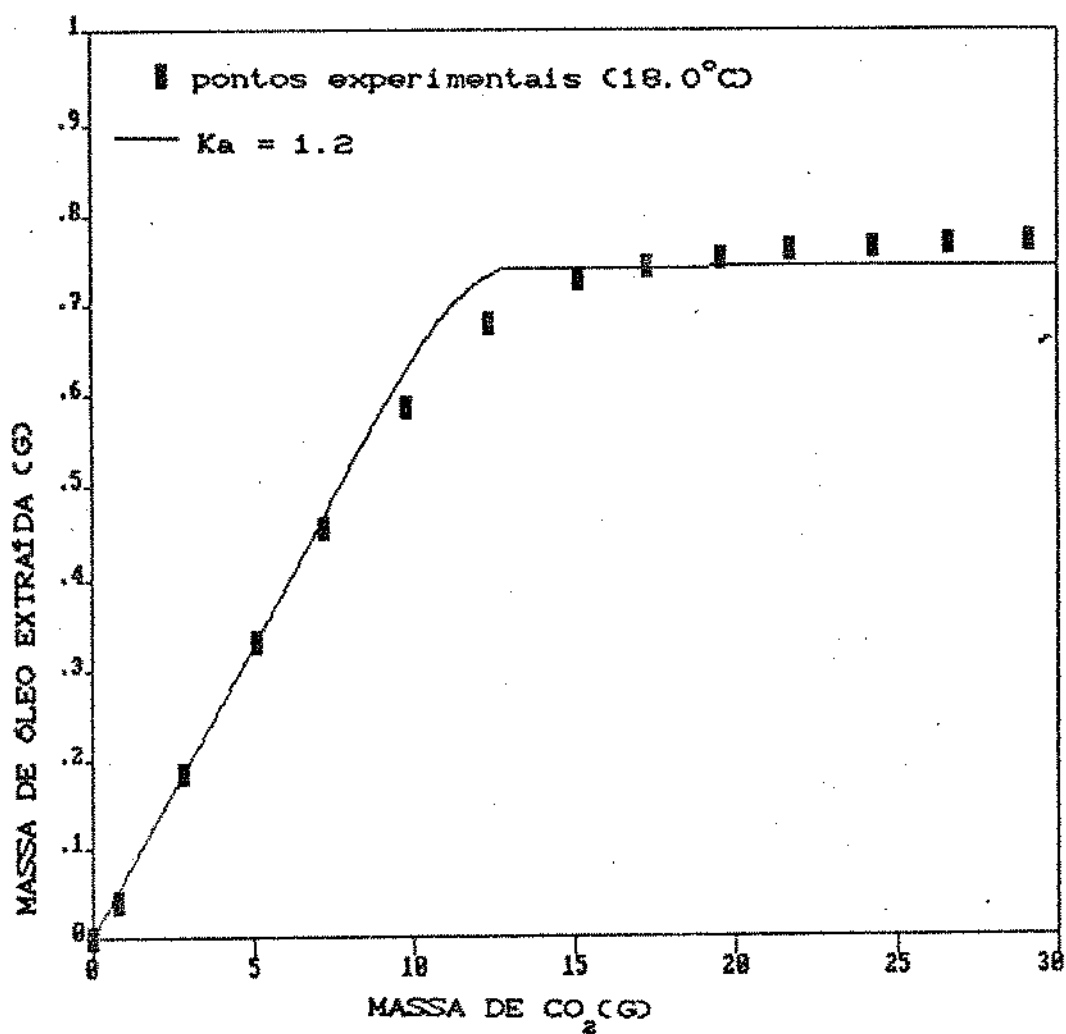


Figura 5.4.7 - Curva experimental (teste 27) e curva de extração predita pelo modelo matemático com $K_a = 1.2 \text{ g/cm}^3 \text{ min}$ - variação da temperatura do CO₂ LSBC.

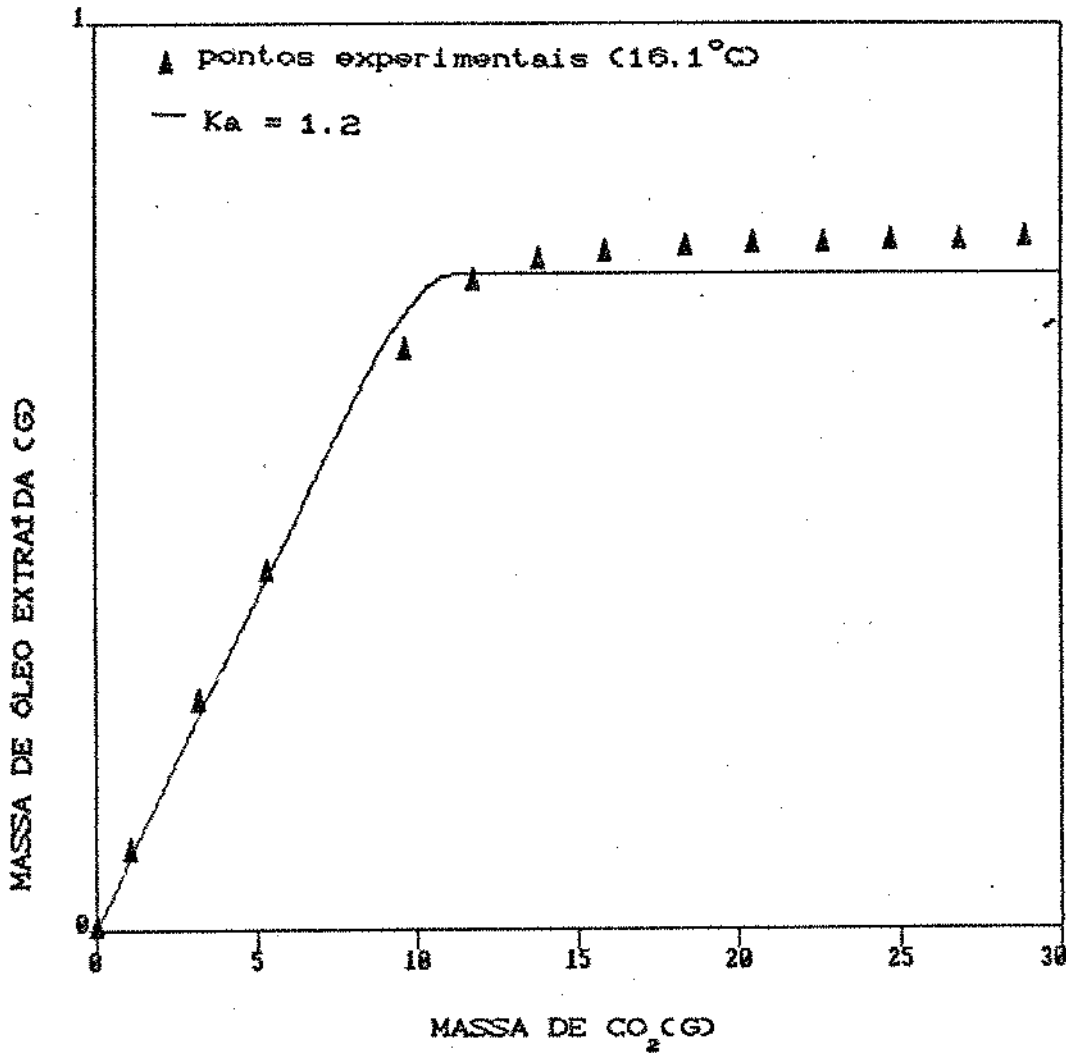


Figura 5.4.8 - Curva experimental (teste 28) e curva de extração predita pelo modelo matemático com $K_a = 1.2 \text{ g/cm}^3 \text{ min}$ - variação da temperatura do CO₂ LSBC

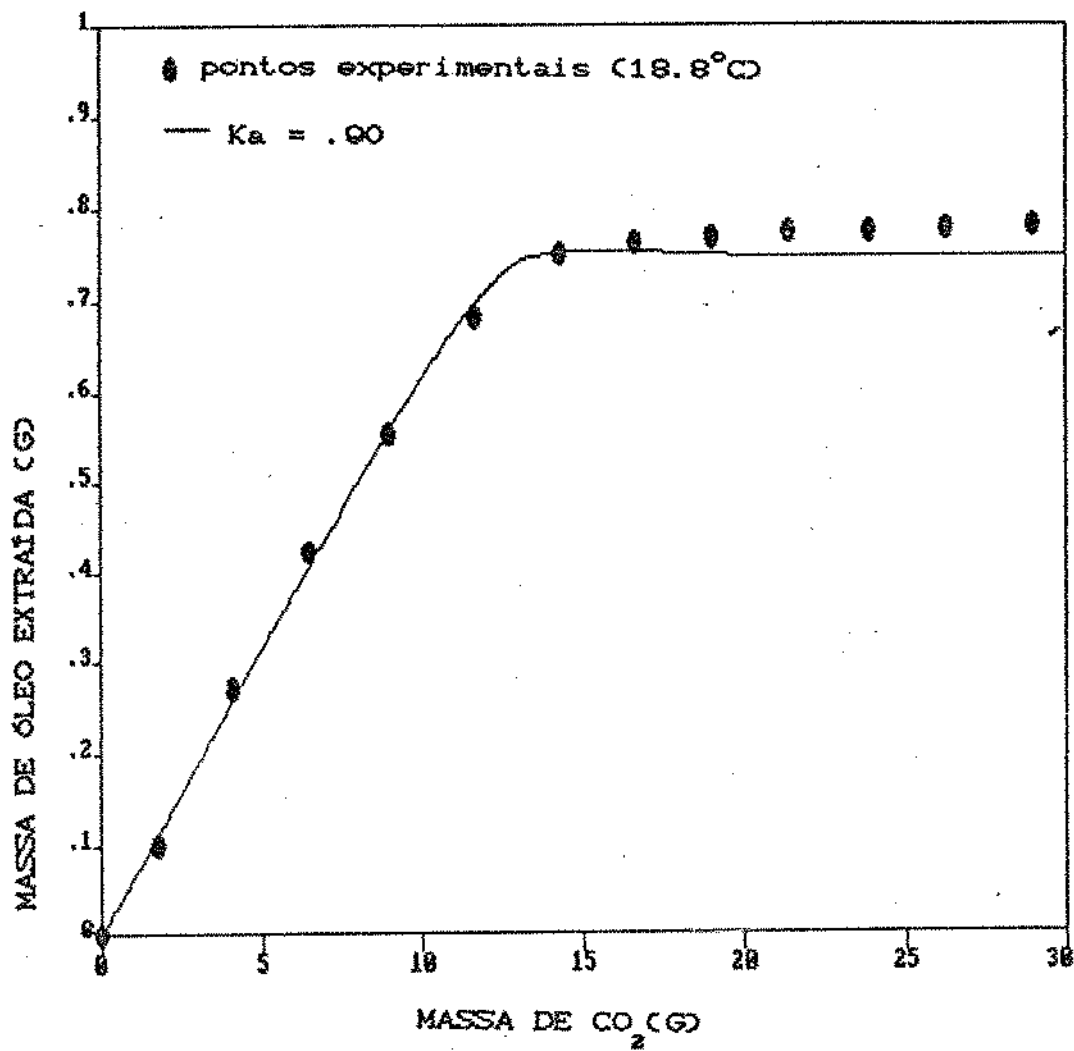


Figura 5.4.9 - Curva experimental (teste 30) e curva de extração predita pelo modelo matemático com $K_a = .90 \text{ g/cm}^3 \text{ min}$ - variação da temperatura do CO₂ LSBC

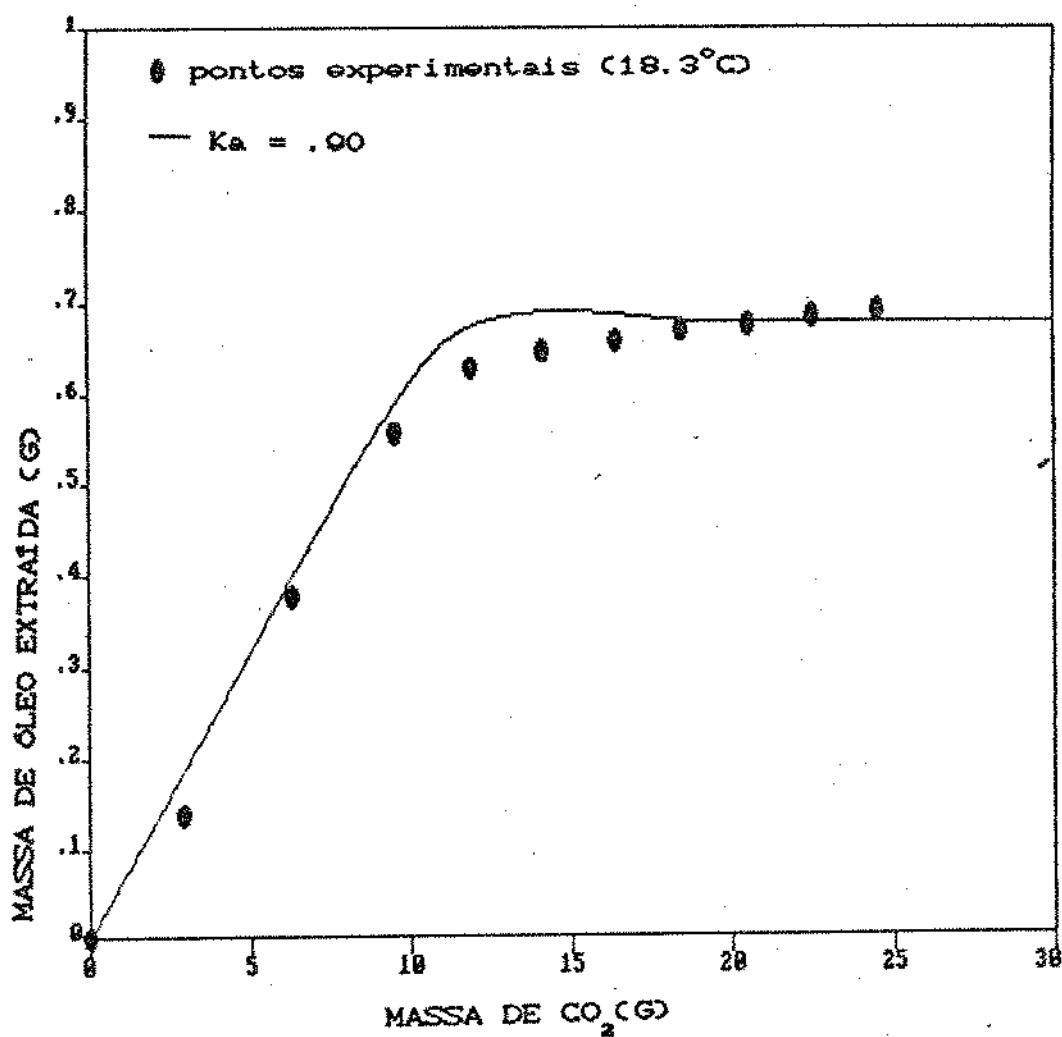


Figura 5.4.10 - Curva experimental (teste 31) e curva de extração predita pelo modelo matemático com $K_a = .90 \text{ g/cm}^3 \text{ min}$ - variação da temperatura do CO₂ LSBC

[CUSSLER, 1984].

O coeficiente global de transferência de massa também é função das condições de escoamento como já foi mencionado. Algumas correlações empíricas apresentam o K_a como função da velocidade superficial elevada ao expoente 0.6 [CUSSLER, 1985; BRUNNER, 1985] para leito fixos. LEE et alii [1986] estudaram o comportamento do K_a na extração de óleo de semente de colza com CO_2 SC em relação a velocidade superficial e obtiveram a seguinte correlação empírica:

$$(5.4) \quad K_a = 32.89 v^{0.54} \quad \begin{array}{l} K_a [=] \text{ Kg/m}^2\text{s} \\ v [=] \text{ mm/s} \end{array}$$

O expoente 0.54 para a velocidade superficial é intermediário ao apresentado na literatura para líquidos (0.33) e para gases (0.60) [LEE et alii, 1986].

Para a faixa de velocidade nas experiências (0.53 a 0.79 mm/s) o K_a obtido por esta correlação estaria entre 23.3 a 28.9 $\text{Kg/m}^2\text{s}$, o que significa uma variação de 30 % em relação ao obtido pelo modelo matemático proposto (de 13.3 a 20 $\text{Kg/m}^2\text{s}$) portanto, esta correlação pode ser empregada como uma estimativa inicial para K_a .

Por outro lado, um valor de K_a menor para a extração com CO_2 LSBC do que o obtido com CO_2 SC já deveria ser previsto, pois no estado SC as condições são mais favoráveis à transferência de massa (maior difusividade e menor viscosidade).

Na realidade, para se conhecer a variação de K_a com a temperatura do solvente e com a velocidade superficial deste necessita-se de um controle mais rigoroso da temperatura e da vazão do fluido.

5.4.3 - Perfil das concentrações ao longo do comprimento do extrator e do tempo

As figuras 5.4.11 e 5.4.12 mostram respectivamente o perfil previsto da concentração de óleo no CO_2 LSBC (y) ao longo do tempo e do comprimento do leito e sua projeção no plano y versus comprimento do leito. As figuras 5.4.13 e 5.4.14 indicam

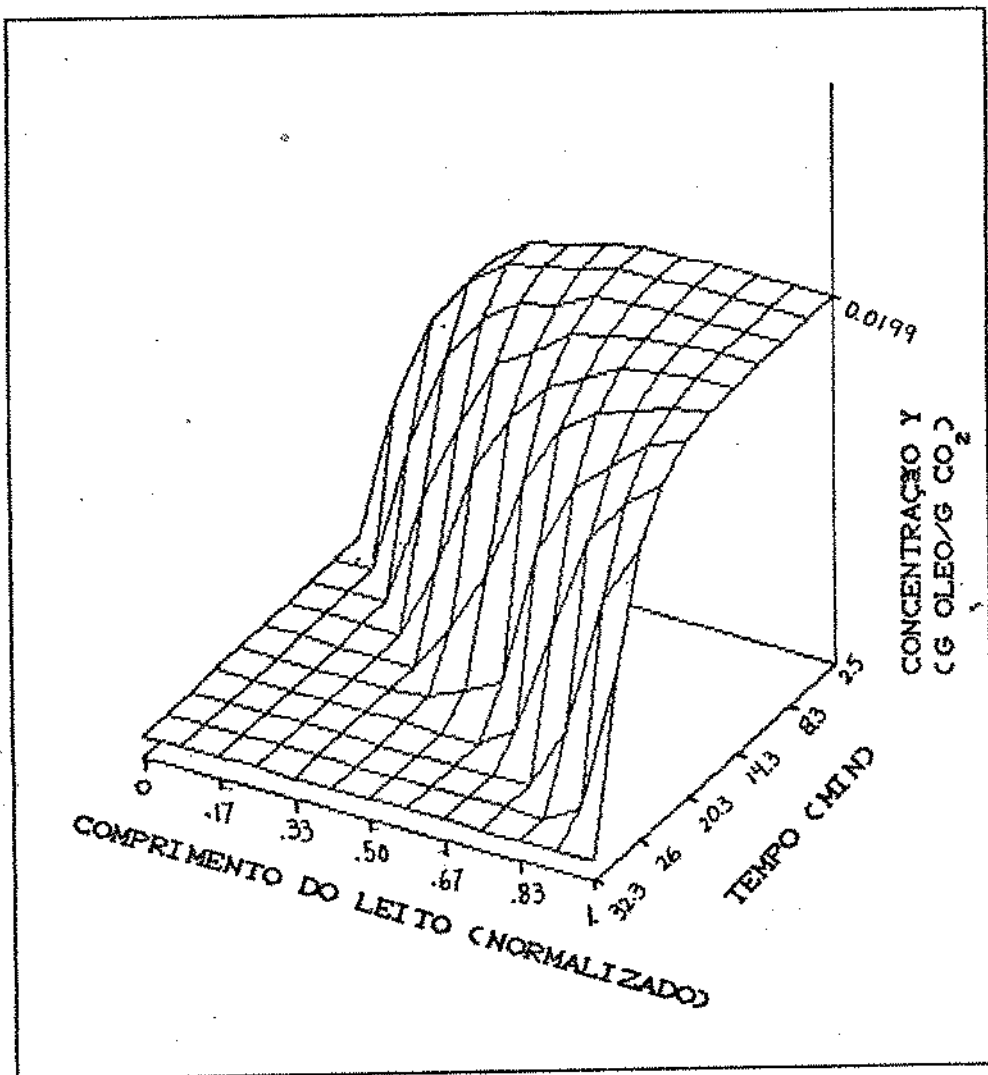


Figura 5.4.11 - Perfil da concentração de óleo no solvente (y) em função do comprimento do leito (z) e do tempo (t) - predição do modelo matemático para o teste 5

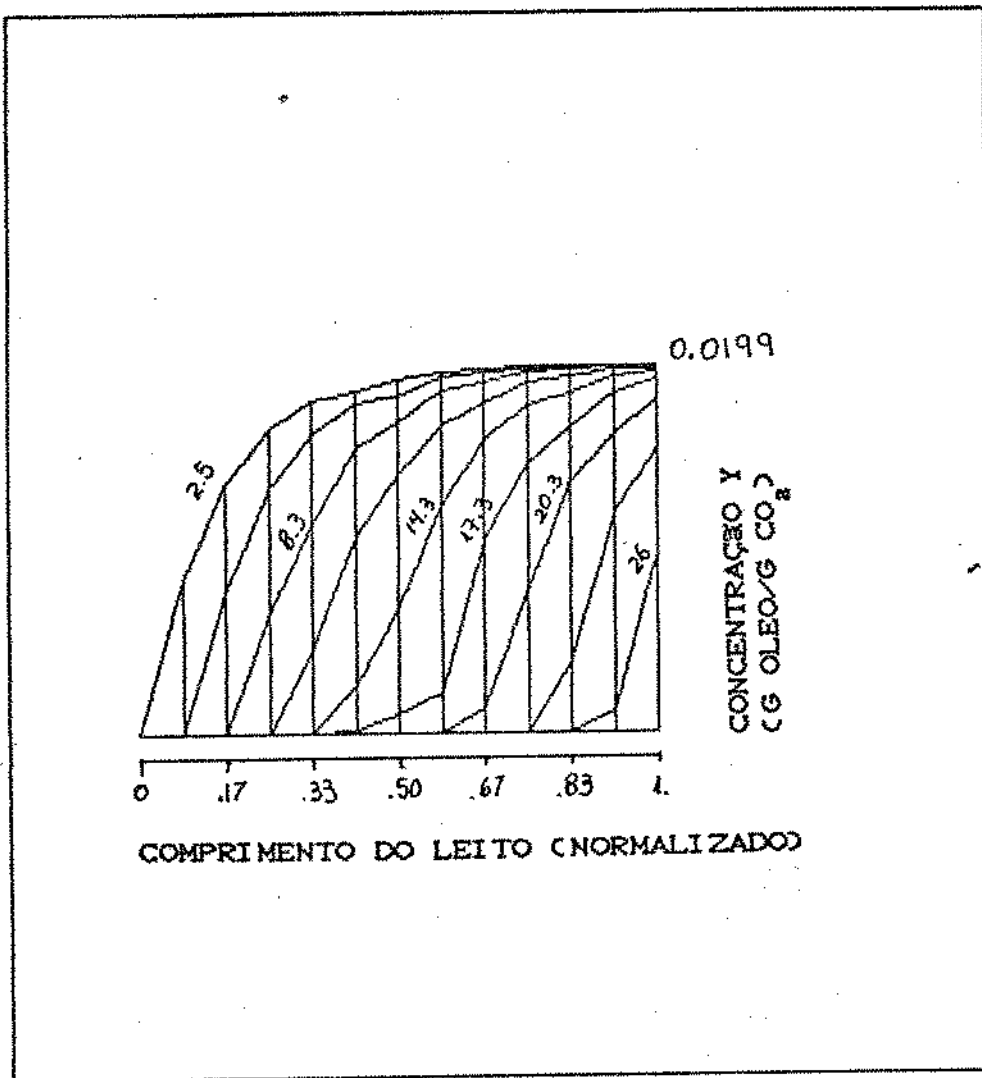


Figura 5.4.12 - Perfil da concentração de óleo no solvente (y) em função do comprimento do leito (z) e do tempo (t) - previsão do modelo matemático para o teste 5 (projeção da figura 5.4.11 no plano y versus comprimento do leito)

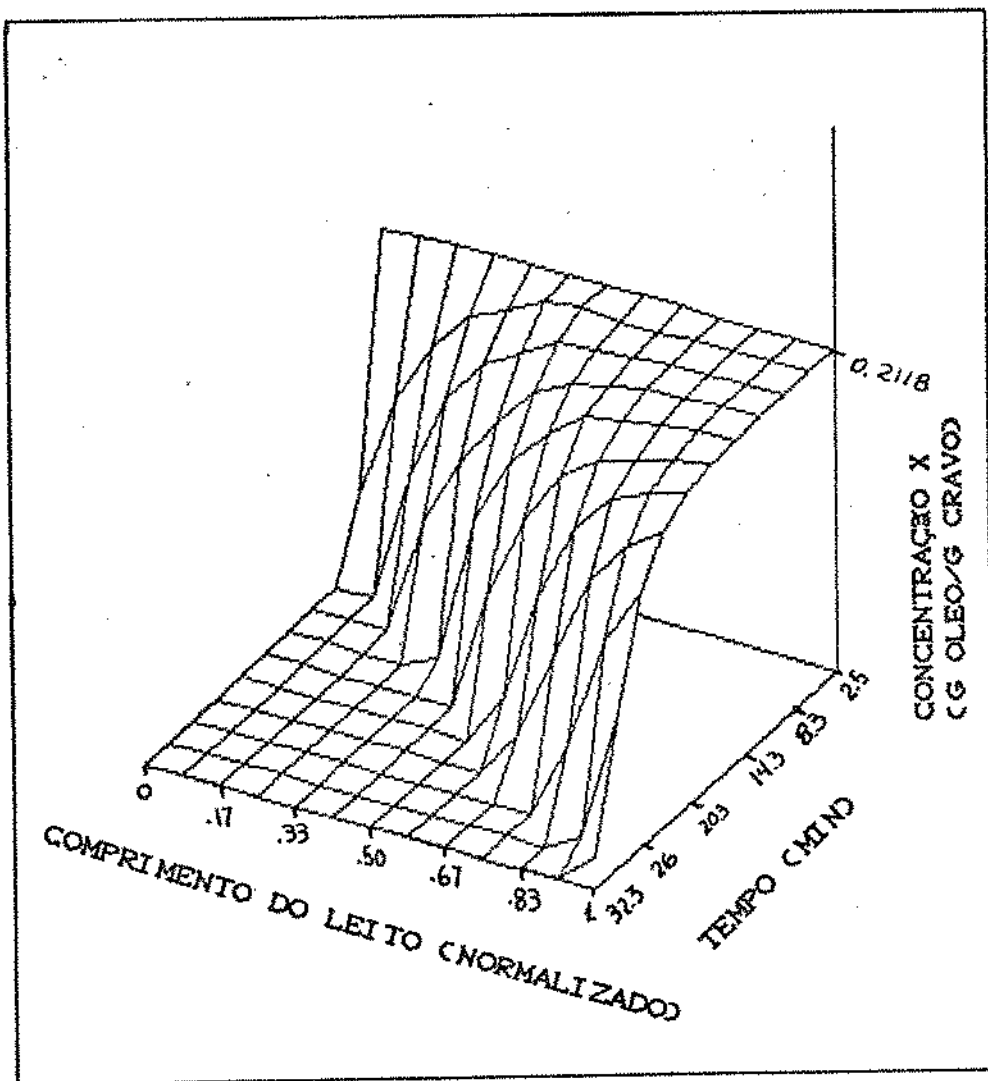


Figura 5.4.13 - Perfil da concentração de óleo nos sólidos (x) em função do comprimento do leito (z) e do tempo (t) - predição do modelo matemático para o teste 5

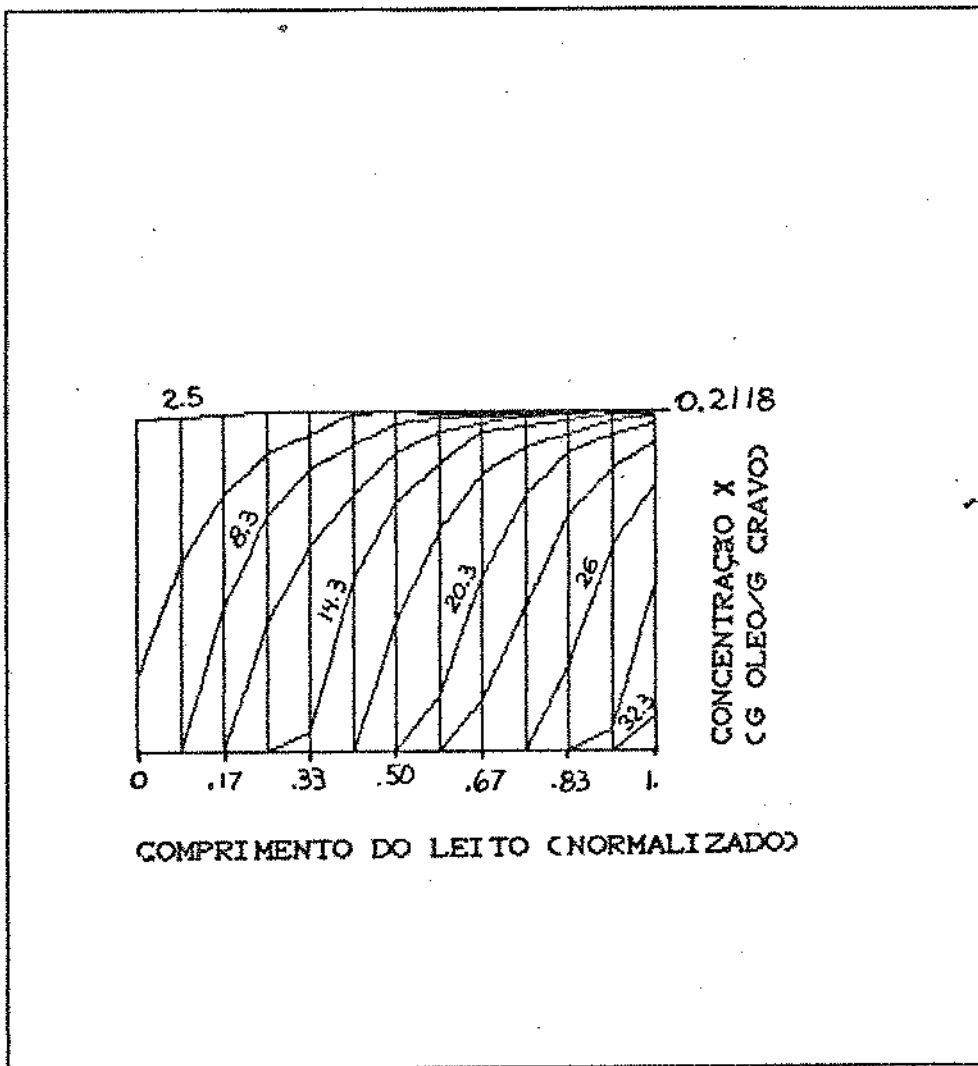


Figura 5.4.14 - Perfil da concentração de óleo nos sólidos (x) em função do comprimento do leito (z) e do tempo (t) - predição do modelo matemático para o teste 5 (projeção da figura 5.4.13 no plano y versus comprimento do leito)

respectivamente o perfil da concentração de óleo nos sólidos (X) ao longo do tempo e do comprimento do leito, e sua projeção. Estes dados foram obtidos pelo programa de integração (veja apêndice B) para o teste 5 utilizando-se $K_a = 1.0 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$. Observa-se o formato sigmoidal das curvas, onde a etapa ascendente avança através do leito com o aumento do tempo. Neste caso, em especial, a frente de fluido (primeiro elemento de volume do CO_2), atinge o final do extrator após 2,5 min, e neste instante praticamente a metade final do extrator está ocupado com o fluido completamente saturado (concentração máxima de $0.199 \text{ g óleo / g CO}_2$), enquanto que a metade final dos sólidos permanece com a concentração inicial. Isto é, o fluido caminha praticamente a metade do extrator para se saturar completamente, e a partir daí nada extrai. Enquanto a frente ascendente de y caminha, os sólidos são esgotados. Num tempo estimado de 17.3 min a saturação do fluido no final do extrator é atingida, neste instante 43% dos sólidos iniciais estão esgotados³. Verifica-se, também, que por um período relativamente longo (de 2.5 a 17.3 min) a concentração do fluido de saída permanece constante ($0.0199 \text{ g óleo / g CO}_2$) que é a concentração de saturação (ou solubilidade) do óleo no CO_2 àquela condição de pressão e temperatura.

³ Considerou-se para o cálculo da concentração inicial de óleo nos sólidos a massa total de óleo obtida na extração, isto é, somente o óleo exposto foi computado, portanto a concentração final de óleo nos sólidos é igualada a zero no programa.

5.5 - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA E ANÁLISE SENSORIAL DOS EXTRATOS DE CRAVO OBTIDOS POR HIDRODESTILAÇÃO, EXTRAÇÃO COM ÉTER ETÍLICO E CO₂LSBC

5.5.1 - RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL:

Sendo a amostra 1 o extrato obtido com CO₂LSBC, amostra 2 o extrato obtido com éter etílico e amostra 3 o resultado da hidrodestilação, a análise de variância em relação ao odor mostrou haver diferença significativa entre elas a nível de 0.1% de significância. A amostra 1 foi considerada de melhor odor, ou seja, mais típico e o da amostra 3 o menos típico.

As medidas obtidas, numa escala de nove pontos, foram: 8.94 para a amostra 1, 6.97 para a amostra 2 e 2.12 para a amostra 3. Foi percebido odor de "éter" (traços) na amostra 2 e odor "adocicado" na amostra 3, enquanto que a amostra 1 não apresentou nenhum odor estranho.

5.5.2 - RESULTADOS DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Obtiveram-se os cromatogramas dos voláteis das 3 amostras (figura 5.5.1) com excelente grau de separação⁴. A tabela 5.5.1 mostra alguns picos (com áreas superiores a 10000 U.I.) com seus devidos tempos de retenção, área e porcentagem de área⁵ discriminados.

⁴ Observa-se que os picos anteriores ao pico 1 foram desprezados (alguns iniciais sobrepostos) por pertencerem a hexana (verificados através de cromatograma desta). A integração iniciou-se imediatamente antes do pico 1.

⁵ A porcentagem foi tomada em relação a soma das áreas destes picos mais significativos.

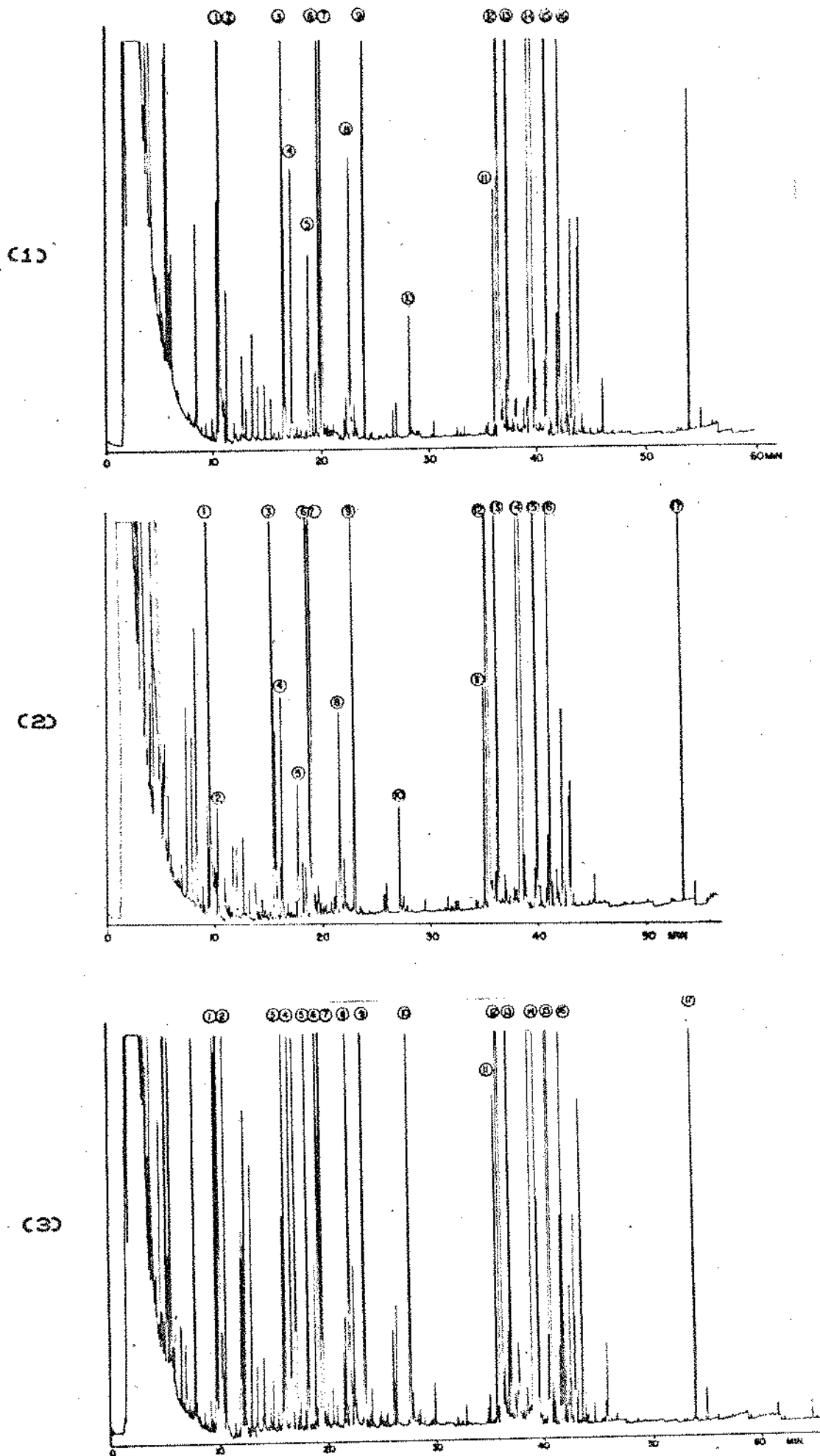


Figura 5.5.1 - Cromatogramas dos óleos essenciais obtidos por:
 (1) extração com CO_2 LSBC; (2) extração com éter etílico e
 (3) hidrodestilação.

Tabela 5.5.1 - Porcentagem em área dos Picos mais significativos
(áreas maiores que 10000) dos cromatogramas

		CO ₂ LSBC		Eter		Hidrodestilação	
	TR	Área Picos	% área	Área Picos	% área	Eter	% área
1	10.31	5676780	1.83	510074	2.38	132123	2.44
2	10.93	49864	0.16	35226	0.16	126481	0.23
3	16.13	198295	0.69	256820	1.47	75545	0.52
	16.35	15499		57933		205918	
4	16.85	72112	0.23	13961	0.36	207293	0.38
5	18.39	66910	0.22	20308	0.09	160906	0.30
6	19.37	280007	0.90	229198	1.07	798677	1.48
7	19.64	581076	1.87	498674	2.33	1437158	2.66
8	22.16	75677	0.24	55485	0.26	227414	0.42
9	23.50	172339	0.56	126572	0.59	448163	0.83
10	27.64	36525	0.12	34621	0.16	137625	0.25
11	35.41	66996	0.22	60243	0.28	96039	0.18
12	35.84	2647412	8.54	2222300	10.38	3115930	5.76
13	36.69	578219	1.87	374146	1.75	1017207	1.88
14	38.98	23893329	77.07	15695504	73.30	41317022	76.42
15	40.27	1526523	4.92	974033	4.55	3025254	5.60
16	41.42	110148	0.36	106609	0.50	107349	0.20
17	53.21	64149	0.21	77672	0.36	109269	0.20
total		31002760		21411553		53934680	

5.5.3 - DISCUSSÃO

Analizando os cromatogramas dos voláteis dos extratos obtidos com CO₂LSBC (1), éter etílico (2) e hidrodestilação (3), observa-se a similaridade dos dois primeiros e a aparente discrepância do terceiro em relação a estes.

À primeira vista, têm-se a impressão de que o cromatograma (3) apresenta um número maior de picos levando-se inicialmente a se supor que este processo (hidrodestilação) extrai mais compostos ou produz "artefatos"⁶ como alguns pesquisadores postulam: CICOGNA, Jr, [1986/87]; GUENTHER, [1948]; PINDER, [1960].

Na realidade, após exame minucioso, verificou-se que todos os seus picos (129) também se encontram nos outros cromatogramas, porém em quantidades menores. Portanto, a hipótese da produção de artefatos não pode ser comprovada, a menos que os outros tratamento também os produza. Pode-se observar pela tabela 5.5.1 que a maior parte dos compostos tem áreas maiores no cromatograma dos voláteis da hidrodestilação (3).

Todavia, isto é mais visível nos picos menores (alguns nem foram considerados pelo integrador por se ter selecionado um limite mínimo de área na programação deste). Pode-se verificá-los nos próprios cromatogramas.

Na região dos compostos mais voláteis, isto é, no começo dos cromatogramas pode-se observar a diferença dos tamanhos dos picos intermediários aos pares 2-3, 7-8, 8-9 e 10-11 e verificar que são bem maiores no cromatograma (3). Já na região dos mais voláteis, os tamanhos dos picos de 1 a 3 não diferem muito, enquanto que os de 2 são ligeiramente menores. No geral, a ordem crescente do teor de compostos voláteis é: extrato obtido com éter, extrato obtido com CO₂LSBC e extrato obtido com hidrodestilação.

A explicação para este resultado inesperado da composição dos voláteis dos diferentes extratos pode residir nas suas

⁶ Compostos formados no processo de extração

composições totais (voláteis e não voláteis)⁷.

WEURMAN [1969] postula que a concentração básica de voláteis em dois alimentos pode ser a mesma, mas os odores completamente distintos em função da intensidade na qual os compostos estão dissolvidos na fase lipofílica e aquosa e ainda, pela intensidade que as concentrações efetivas destas fases são reduzidas pela adsorção na matriz sólida. O mecanismo de partição dos voláteis entre o ar e sua matriz (e ainda entre a matriz sólida e as fases lipofílica e aquosa) é vital para o aroma final. Quando se efetua o isolamento dos compostos voláteis por métodos como destilação ou extração com solvente, esta interrelação original é quebrada [WICK, 1965]. Isto é, quando os voláteis são removidos de um meio para outro, onde são mais solúveis ou menos do que originalmente, os coeficientes de partições (dado as diferentes pressões de vapor que compostos terão) serão outros resultando em aromas distintos. Portanto, qualquer extrato nunca corresponderá exatamente ao aroma original de sua matriz, mas, quanto mais próxima sua composição química (voláteis e não voláteis) for desta, mais característico será seu aroma. Esta é a razão porque os extratos obtidos por solventes (comercialmente conhecidos por oleoresinas) são considerados causadores de um perfil do aroma mais completo [DZIEZAK *et alii*, 1989] tendo a preferência em provas sensoriais (como realmente observou-se).

O extrato obtido com CO₂LSBC, por ter sido obtido com rendimento maior dos que os processos de destilação, deve estar mais próximo de uma oleoresina, contendo ácidos graxos, terpenos e ésteres mais pesados. Idem para o extrato obtido com éter etílico, que deve extrair, ainda, graxas, resinas e pigmentos. A própria coloração destes extratos indicam isto: o obtido com CO₂LSBC é um fluido amarelo pouco viscoso; o obtido com éter é bastante viscoso e de cor verde escura; o obtido por hidrodestilação é incolor.

Os picos dos voláteis dos extratos obtidos por éter e CO₂LSBC provavelmente foram menores por ainda haver equilíbrio destes compostos (ac. graxos, graxas e resinas) com a fase lipofílica e no processo de isolamento por captura em polímero

Não se pode esquecer que se está analisando somente a composição dos voláteis isolados pelo método de adsorção em polímero.

foram adsorvidos em menor quantidade. Porém seus aromas tiveram a maior preferência na análise sensorial, isto é, foram considerados mais típicos. Já no extrato obtido por hidrodestilação a situação é outra e os compostos estão mais expostos, volatilizando em maior quantidade, o que, provavelmente descaracterizou o seu aroma.

Comparando-se os extratos obtidos com CO_2 LSBC e éter, resta dizer que ambos têm aromas semelhantes (apesar de que seguindo esta linha de pensamento o extrato do éter deveria ser mais típico por refletir melhor a composição da matriz original) mas o último deve ter sido prejudicado na análise sensorial pela possível perda de voláteis no processo de exaustão do solvente (daí seus picos serem menores) e pela presença detectada de traços de éter.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES FINAIS

6.1 - CONCLUSÕES

* Os resultados indicam que a extração com CO_2 LSBC é uma tecnologia viável para essências com um rendimento superior ao da hidrodestilação (empregado comercialmente), e cuja composição está mais próxima a uma oleoresina.

* Não há qualitativamente diferença composicional das frações voláteis dos óleos essenciais de cravo-da-india obtidos em CO_2 LSBC e pelos métodos convencionais (hidrodestilação e extração com solvente orgânico). Há, porém, uma maior disponibilidade dos voláteis do óleo obtido por hidrodestilação em função da inexistência de compostos não voláteis para estabelecer o equilíbrio natural encontrado na matriz original. Daí a descaracterização do aroma deste óleo, classificado em análise sensorial como atípico. A preferência foi dada ao óleo essencial obtido com o CO_2 LSB, seguido pelo extraído com éter etílico.

* As curvas de extração são típicas, similares as de secagem, onde observa-se claramente um período de taxa de extração constante, de onde se obtém a concentração de saturação do óleo no solvente (solubilidade), seguida de período de taxa decrescente e finalmente período difusional. Os períodos de taxa constante e de taxa decrescente são responsáveis por 98% da recuperação total do óleo.

* A solubilidade do óleo no CO_2 LSBC é diretamente proporcional à variação da pressão e apresenta um máximo em relação à temperatura. A faixa de temperatura onde observou-se as maiores solubilidades está entre 14 e 17°C.

* O modelo matemático proposto descreve bem o processo de transferência de massa e pode ser empregado para estudos de simulação, desenho e otimização de extratores. Este modelo é baseado na transferência convectiva da massa, considerando somente o processo de lavagem (fenômeno de superfície), desconsiderando a contribuição difusional do solvente na matriz

APENDICE A - BALANÇO DE MASSA NO EXTRATOR : MODELAMENTO

Considere um leito de sólidos fixos contendo uma espécie química 1 solúvel no fluido, que por sua vez escoo por este leito. Fazendo-se um balanço da massa global, para um elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ do leito através do qual escoo o solvente fluido), tem-se:

$$(A.1) \quad \left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{massa} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{massa que entra} \\ \text{no extrator} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{massa que sai} \\ \text{do extrator} \end{array} \right]$$

O acúmulo de massa neste elemento de volume será função do que entra e do que sai do extrator nas faces $\Delta x \Delta y$, $\Delta x \Delta z$ e $\Delta y \Delta z$. Então (A.1) em termos matemáticos será igual a:

$$(A.2) \quad \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t} = \Delta y \Delta z \left[(\rho v_x) \Big|_x - (\rho v_x) \Big|_{x+\Delta x} \right] +$$

$$\Delta x \Delta z \left[(\rho v_y) \Big|_y - (\rho v_y) \Big|_{y+\Delta y} \right] +$$

$$\Delta x \Delta y \left[(\rho v_z) \Big|_z - (\rho v_z) \Big|_{z+\Delta z} \right]$$

Dividindo-se a equação (A.2) por $\Delta x \Delta y \Delta z$ e tomando-se o limite quando este fator se aproxima de zero, obtém-se a equação

da continuidade. Esta equação descreve a taxa de variação num ponto fixo em função da mudança no vetor velocidade ($\rho \cdot \vec{v}$) [BIRD *et alii*, 1969]:

$$(A.3) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho \vec{v}_x)}{\partial x} - \frac{\partial (\rho \vec{v}_y)}{\partial y} - \frac{\partial (\rho \vec{v}_z)}{\partial z} = - \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v}$$

A equação (A.3) não tem termo de reação porque é um balanço global e a massa total não varia, não é destruída por reações nucleares [CUSSLER, 1984].

Fazendo agora um balanço de massa da espécie (1) (no caso, o óleo essencial) num elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ do fluido tem-se:

$$(A.4) \quad \left[\text{acúmulo de 1} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{fluxo de massa de 1} \\ \text{que entra, menos} \\ \text{o que sai do extrator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{massa de 1} \\ \text{produzida por} \\ \text{reações químicas} \end{array} \right] \\ + \left[\text{massa de 1 dissolvida} \right]$$

A equação (A.4) em termos matemáticos pode ser escrita como:

$$(A.5) \quad \frac{\partial (C_1 \Delta x \Delta y \Delta z)}{\partial t} = (n_{1x} \cdot \Delta x \Delta y)_{x-} - (n_{1x} \cdot \Delta x \Delta y)_{x+\Delta x} + \\ + (n_{1y} \cdot \Delta x \Delta z)_{y-} - (n_{1y} \cdot \Delta x \Delta z)_{y+\Delta y} + \\ + (n_{1z} \cdot \Delta x \Delta y)_{z-} - (n_{1z} \cdot \Delta x \Delta y)_{z+\Delta z} + \\ + r_1 \Delta x \Delta y \Delta z + N_1 \Delta x \Delta y \Delta z$$

Dividindo-se a equação (A.5) por $\Delta x \Delta y \Delta z$ e tomando o limite quando o volume tende a zero:

$$(A.6) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} = - \frac{\partial n_{1x}}{\partial x} - \frac{\partial n_{1y}}{\partial y} - \frac{\partial n_{1z}}{\partial z} + r_1 + N_1$$

$$(A.7) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_1 + r_1 + N_1$$

Porém o fluxo total de massa de 1 (\vec{n}_1) engloba dois efeitos: difusão e convecção. Este fluxo engloba uma velocidade volumétrica média que pode ser desmembrada com respeito a estes dois efeitos, portanto:

$$(A.8) \quad \vec{n}_1 = C_1 \cdot \vec{v}_1$$

Subdividindo-se \vec{v}_1 , temos:

$$(A.9) \quad \vec{n}_1 = C_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}^a) + C_1 \vec{v}^a = \vec{j}_1^a + C_1 \vec{v}^a$$

Onde \vec{v}^a é o vetor da velocidade média volumétrica do escoamento, \vec{v}_1 é o vetor da velocidade média mássica de 1, \vec{j}_1^a representa a contribuição difusional ao fluxo total e o termo $C_1 \vec{v}^a$ descreve a contribuição referente à convecção. A equação (A.9) também é conhecida como equação de Stefan-Maxwell [CUSSLER, 1984].

Pela 1ª lei de Fick:

$$(A.11) \quad \vec{j}_i^a = -D \vec{\nabla} C_i + C_i \vec{v}^a$$

Substituindo-se (A.11) em (A.7) e desenvolvendo, tem-se:

$$(A.12) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 C_i - \vec{\nabla} C_i \cdot \vec{v}^a + r_i + N_i$$

$$(A.13) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 C_i - C_i \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^a - \vec{v}^a \cdot \vec{\nabla} C_i + r_i + N_i$$

Deseja-se utilizar a equação da continuidade (A.3) para simplificar o balanço da espécie química 1 (A.13). Isto deve ser feito com cuidado pois a equação da continuidade (A.3) contém velocidade média mássica como parâmetro e a equação resultante do balanço de massa da espécie 1 contém o termo da velocidade média volumétrica.

Sabe-se que:

$$(A.14) \quad \vec{v} = \frac{\text{massa 1 } \vec{v}_1 + \text{massa 2 } \vec{v}_2}{\text{massa 1} + \text{massa 2}} = \sum w_i \vec{v}_i$$

$$(A.15) \quad \vec{v}^a = \frac{\text{volume 1 } \vec{v}_1 + \text{volume 2 } \vec{v}_2}{\text{volume total}}$$

$$(A.16) \quad \text{Volume } i = \eta_i \cdot \vec{V}_i \quad \text{e} \quad C_i = \frac{\eta_i}{V}$$

Substituindo em (A.15):

$$(A.17) \quad \vec{v}^a = C_1 \vec{V}_1 \vec{v}_1 + C_2 \vec{V}_2 \vec{v}_2 = \sum_{i=1}^2 C_i \vec{V}_i \vec{v}_i$$

$\eta = n^\circ$ de moles

$\vec{V}_i =$ volume molar

$\vec{M} =$ mol

$C_i =$ conc. molar

onde $\vec{V}_i = \vec{M}_i \left[\frac{\partial V}{\partial (C_i \vec{M}_i)} \right]_{\eta_2}$ Esta derivada representa a variação

do volume em relação à massa da espécie 1. Se o sistema tiver densidade constante, esta variação será a recíproca da densidade:

$$(A.18) \quad C_i \vec{V}_i = C_i \vec{M}_i \left[\frac{\partial V}{\partial (C_i \vec{M}_i)} \right]_{\eta_2}$$

$$(A.19) \quad C_i \vec{M}_i = \rho_i$$

$$(A.20) \quad \left[\frac{\partial V}{\partial (C_i \vec{M}_i)} \right]_{\eta_2} = \frac{1}{\rho}$$

Substituindo-se (A.20) e (A.19) em (A.18) têm-se:

$$(A.21) \quad C_i \vec{V}_i = \rho_i / \rho = w_i$$

Substituindo-se (A.21) logo acima em (A.17) têm-se:

$$(A.22) \quad \vec{v}^a = \sum_{i=1}^z w_i \vec{v}_i$$

Comparando-se (A.22) com (A.14) vemos que para um sistema de densidade constante, $\vec{v} = \vec{v}^a$.

Este resultado é bastante útil pois pode ser utilizado para simplificar a equação (A.3). A equação da continuidade (A.3) diz que:

$$(A.23) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v}$$

Novamente, para um sistema de densidade constante tem-se que:

$$(A.24) \quad \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} = 0$$

Como $\vec{v} = \vec{v}^a$ tem-se:

$$(A.25) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^a = 0$$

Voltando-se agora para a equação resultante do Balanço de massa de 1 (A.13) e utilizando-se de (A.25) faz-se a seguinte simplificação:

$$(A.26) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} = D \nabla^2 C_1 - \cancel{C_1 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^a} - \vec{v}^a \cdot \nabla C_1 + r_1 + N_1$$

(0)

obtendo-se:

$$(A.27) \quad \vec{v}^a \cdot \vec{\nabla} C_1 + \frac{\partial C_1}{\partial t} = D \nabla^2 C_1 + r_1 + N_1$$

Desenvolvendo-se a equação (A.27) para a dimensão Z, isto é, considerando um processo de transferência de massa unidirecional, têm-se:

$$(A.28) \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_1}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + r_1 + N_1$$

Equação de Balanço de massa da espécie 1 combinada à equação da continuidade.

Esta equação engloba efeitos resultantes de reações químicas, convecção e difusão. Porém, não inclui efeitos de forças elétricas e magnéticas, como também despreza dispersões axiais e radiais¹.

Para se conhecer o comportamento da concentração de uma espécie química *i* em um extrator de leito fixo, tanto na fase solvente quanto na matriz, aplica-se a equação (A.28).

¹ Estas equações são resultados de flutuações na velocidade no caso de escoamento turbulento, entre um valor médio $v_z = \bar{v}_z + v_z'$, provocando uma flutuação na concentração ($C_1 = \bar{C}_1 + C_1'$). Estes valores, colocados na equação (A.28) resultariam em um novo termo ($E \partial^2 C_1 / \partial x^2$) onde E = coeficiente de dispersão. Estas dispersões também ocorrem em regime laminar devido ao gradiente de velocidade (CUSSLER, 1964).

APÊNDICE B - METODO DAS CARACTERÍSTICAS

ACRIVOS [1956] descreve uma técnica numérica denominada de Método das Características, para resolução de sistemas de equações diferenciais, aplicada principalmente para modelos matemáticos de transferência unidimensional de calor e/ou massa.

LEE et alii [1986] empregaram esta técnica para calcular os perfis das concentrações de óleo de colza na fase solvente e nos sólidos.

B.1 - MÉTODO DAS CARACTERÍSTICAS - DESENVOLVIMENTO

Considere o sistema de equações diferenciais (equações 4.10 e 4.12)

$$(B.1.1) \quad \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial z} = \frac{R(x,y)}{\xi \rho}$$

$$(B.1.2) \quad \frac{\partial x}{\partial t} = - \frac{-R(x,y)}{(1-\xi)\rho_s}$$

e as condições de contorno:

$$t \geq 0 \quad e \quad \tau = 0, \quad y=0$$

$$t = 0 \quad e \quad 0 \leq \tau \leq \tau_{\max}, \quad x = x_0$$

onde: $\tau = \xi z / u$

$$R(x,y) = Ka (y^* - y)$$

Sabe-se que:

$$(B.1.3) \quad y = y(t, \tau)$$

$$(B.1.4) \quad x = y(t, \tau)$$

Escrevendo os diferenciais totais de B.1.3 e B.1.4 têm-se:

$$(B.1.5) \quad dy = \frac{\partial y}{\partial t} dt + \frac{\partial y}{\partial \tau} d\tau$$

$$(B.1.6) \quad dx = \frac{\partial x}{\partial t} dt + \frac{\partial x}{\partial \tau} d\tau$$

Comparando as equações B.1.5 e B.1.6 com B.1.1 e B.1.2 temos os seguintes sistemas de equações:

$$(B.1.7) \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ dt & d\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial y}{\partial t} \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{R(x, y)}{\xi \rho} \\ dy \end{bmatrix}$$

$$(B.1.8) \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ dt & d\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial t} \\ \frac{\partial x}{\partial \tau} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{R(x, y)}{(1-\xi)\rho_*} \\ dx \end{bmatrix}$$

Pela regra de Cramer [BOLDRINI et alii, 1978] a resolução das equações podem ser descritas por:

$$(B.1.9) \quad \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{R(x,y)}{\xi\rho} & 1 \\ dy & dr \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ dt & dr \end{vmatrix}}$$

$$(B.1.10) \quad \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \frac{R(x,y)}{\xi\rho} \\ dt & dy \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ dt & dr \end{vmatrix}}$$

$$(B.1.11) \quad \frac{\partial x}{\partial r} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \frac{-R(x,y)}{(1-\xi)\rho_*} \\ dt & dx \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ dt & dr \end{vmatrix}}$$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{-R(x,y)}{(1-\xi)\rho_*} & 0 \\ dx & dr \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ dt & dr \end{vmatrix}}$$

$$(B.1.12) \quad \frac{\partial x}{\partial r} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ dt & dr \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ dt & dr \end{vmatrix}}$$

Observa-se que para certos valores de dt e dr , isto é, para certas direções características no plano $r-t$, o denominador é zero.

Obtem-se as características quando os determinantes são iguais a zero.

Portanto em (B.1.8), se:

$$(B.1.13) \quad \frac{dt}{dr} = 1 \quad \text{então} \quad \frac{dy}{dr} = \frac{R(x,y)}{\xi\rho}$$

para que $\partial y/\partial t$ seja finito

Da mesma forma em (B.1.1), se

$$(B.1.14) \quad dr = 0 \quad \text{então} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{-R(x,y)}{(1-\xi)\rho}$$

Pode-se imaginar então estas duas famílias de curvas características, I e II, no plano $t-\tau$ de forma que as seguintes diferenciais ordinárias são válidas:

$$\left[\frac{dy}{dr} \right]_I = \frac{R(x,y)}{\xi\rho} \quad \text{é válida em I} \quad (B.1.15)$$

$$\left[\frac{dx}{dt} \right]_{II} = \frac{-R(x,y)}{(1-\xi)\rho} \quad \text{é válida em II} \quad (B.1.16)^1$$

onde,

$$I: \quad \left[\frac{dt}{dr} \right]_I = 1 \quad \text{ou} \quad t = \tau + \text{constante} \quad (B.1.17)$$

¹ idem para característica II.

$$\text{II: } dr = 0 \text{ ou } r = \text{constante} \quad (\text{B.1.18})$$

Que estão representadas na figura B.1

Portanto, as duas equações diferenciais parciais iniciais (4.2.11 e 4.2.12) foram transformadas em duas equações diferenciais ordinárias (B.1.15 e B.1.16) que podem ser facilmente integradas ao longo das respectivas curvas características, num processo de etapas, formando uma rede de informações no plano t - τ .

B.2 - INTEGRAÇÃO E CONSTRUÇÃO DA REDE DE VALORES NO PLANO T - τ

De B.1.15 e B.1.16, sabemos que as equações das curvas características I e II são do tipo:

$$(\text{B.2.1}) \quad t = \tau + K\Delta t$$

$$(\text{B.2.2}) \quad \tau = l \Delta \tau$$

onde $\Delta \tau$ e Δt são intervalos arbitrários de τ e t e K, l são inteiros.

O ponto de intersecção de duas curvas características será indicado pelo símbolo $[K, l]$ e os valores de y e x neste ponto serão $y [K, l]$ e $x [K, l]$ respectivamente. Portanto o ponto $[3,1]$ que está mostrado na figura B.1 é a intersecção das curvas características onde $K=3$ e $l=1$, isto é:

$$(\text{B.2.3}) \quad t = \tau + 3\Delta t$$

$$(\text{B.2.4}) \quad \tau = l \Delta \tau$$

Os primeiros valores a serem calculados são x e y ao longo

das características [0, j] e [j, 0] onde j é inteiro maior que zero, pois estes resultam das condições inicial e de contorno.

Sabe-se que quando $\tau = 0$, para qualquer tempo, $y = 0$. Isto porque o solvente está inicialmente puro, portanto de B.1.16, têm-se:

$$(B.2.5) \quad \left[\frac{dx}{dt} \right]_{z=0} = \frac{-R(x,0)}{(1-\xi)\rho_s}$$

Integrando-se B.2.5 obtém-se os valores de x ao longo do tempo no início do extrator ($z=0$ pois, $\tau = \xi z/u$)

Voltando a equação B.1.15 temos:

$$(B.2.6) \quad \left[\frac{dy}{d\tau} \right]_I = \frac{R(x,y)}{\xi\rho}$$

Esta relação é a equação da continuidade escrita na forma Lagrangiana [ACRIVOS, 1956] quando o fluido se move numa velocidade $dr/dt = u/\xi$. Portanto, a característica I descreve a trajetória, no plano $t-\tau$, do elemento de fluido que entra no leito em $z=0$ e se move através deste com a velocidade $dz/dt = u/\xi$. Isto significa que este elemento do fluido que entra no tempo $t=0$ se movimentará ao longo da característica $t=z$, e como esta característica é a trajetória da interface entre a parte que contém o soluto e a outra que é livre [SHERWOOD *et alii*, 1975 e ACRIVOS, 1956] B.2.6 torna-se:

$$(B.2.7) \quad \left[\frac{\partial y}{\partial \tau} \right]_{t=\tau} = \frac{R(x_0,y)}{\xi\rho}$$

Integrando-se B.2.5 e B.2.7 obtém-se os valores de y [0,1] e x [K,0] tendo x [0,1] = x_0 e y [k,0] = 0 como condições inicial e de contorno respectivamente.

Para se conhecer os valores de x e y no plano $t-\tau$, procede-se a integração das equações B.1.15 e B.1.16 ao longo das características I e II respectivamente.

Voltando às equações B.1.15 e B.1.16 têm-se:

$$(B.2.8) \quad \left[\frac{dy}{d\tau} \right]_I = \frac{Ka(y^* - y)}{\xi \rho} = auxy R_y(x, y)$$

$$(B.2.9) \quad \left[\frac{dx}{dt} \right]_{II} = \frac{-Ka(y^* - y)}{(1-\xi)\rho_s} = -auxx R_x(x, y)$$

onde: $auxy = Ka/\xi\rho$

$auxx = Ka/(1-\xi)\rho_s$

$R_x(x, y) = R_y(x, y) = (y^* - y)$

O cálculo de y [1,1] e x [1,1] é feito da seguinte maneira:

$$(B.2.10)^2 \quad y [1,1]^{(1)} = y [1,0] + auxy \int_0^{\Delta\tau} R_y [x, y] d\tau$$

$$(B.2.11) \quad y [1,1]^{(1)} = y [1,0] + auxy R_y(1,0) \Delta\tau$$

² O índice (1) significa 1ª aproximação e (2) segunda aproximação.

$$(B.1.12) \quad x [1,1]^{(1)} = x [1,0] + auxx \int_0^{\Delta t} R_x (x,y) dt$$

$$(B.1.13) \quad x [1,1]^{(1)} = x [1,0] + auxx R [0,1] \Delta t$$

Valores mais apurados de x e y podem ser obtidos lançando-se mão de um procedimento análogo ao método de Euler modificado [ACRIVOS, 1956]. Têm-se então a 2ª aproximação:

$$(B.2.14) \quad y [1,1]^{(2)} = y [1,0] + auxy \left[\frac{R_y (1,0) + R_y^{(1)} (1,1)}{2} \right] \Delta t$$

$$(B.2.15) \quad x [1,1]^{(2)} = x [1,0] + auxx \left[\frac{R_x (1,0) + R_x^{(1)} (1,1)}{2} \right] \Delta t$$

Generalizando-se, os valores de x e y em um ponto [i,j] são calculados a partir de x [i-1,j] e y [i,j-1] respectivamente.

Fez-se aqui uma pequena modificação no cálculo da 2ª aproximação proposta por ACRIVOS (1956). Sabe-se que a quantidade de massa transferida [N_i na equação (4.4)] para o fluido é igual (em valor absoluto) a massa transferida dos sólidos.

Portanto, num ponto [i,j] da malha, que representa uma dada posição do extrator em determinado tempo de extração, os valores x e y devem ser calculados em taxas de extração iguais em valores absolutos.

Portanto:

$$(B.2.16) \quad y [i,j]^{(1)} = y [i,j-1] + auxy R [i,j-1] \Delta t$$

$$(B.2.17) \quad y [i, j]^{(2)} = y [i, j-1] + aux \cdot y \left[\frac{R_y^{(1)}(i, j-1) + R_y^{(1)}(i, j)}{2} \right] \Delta t$$

Usando a mesma taxa de transferência para x têm-se:

$$(B.2.18) \quad x [i, j]^{(2)} = x [i-1, j] - aux \cdot x \left[\frac{R_y^{(1)}(i, j-1) + R_y^{(1)}(i, j)}{2} \right] \Delta t$$

B.3 - PROGRAMA DE INTEGRAÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DO BALANÇO DE MASSA PELO MÉTODO DAS CARACTERÍSTICAS

B.3.1 NOMENCLATURA DO PROGRAMA DE INTEGRAÇÃO

- x = fração mássica de óleo nos sólidos (g óleo/g sólidos úmidos)³
 y = fração mássica de óleo em CO₂L (g óleo/g CO₂L)
 $T_i..T_n$ = tempos de impressão de x e y nos arquivos (min)
 MT = massa total de óleo extraída no experimento (g)
 MA = massa inicial de cravo moído (sólidos) do extrator (g)
 VM = vazão mássica de CO₂L (g/min)
 ROS = Densidade real dos sólidos (g sólidos/cm³)
 RO = Densidade de CO₂ (àquela T e P) (g/cm³)
 y_e = concentração de equilíbrio do óleo no CO₂L (concentração de saturação) (g óleo/g CO₂L)
 A = área da seção do extrator (cm²)
 V = volume do extrator (cm³)
 H = comprimento do extrator (cm)
 x_o = fração mássica inicial de óleo nos sólidos (g óleo/g sólidos úmidos)
³ sólidos úmidos = sólidos inertes + óleo

U = velocidade superficial do CO_2 L (cm/min)

E = porosidade do leito

$z_{\max} = \tau_{\max} = E * H/U$ (min)

DT = dt = incremento de tempo (min)

DZ = dr = incremento de r (min)

Ka = coeficiente global de TM ($\frac{\text{g \u00f3leo cm}^3}{\text{g CO}_2 \text{ min}}$)

auxx = termo auxiliar do termo de taxa de extra\u00e7\u00e3o da equa\u00e7\u00e3o do perfil de x.

auxy = idem para y

LT = n\u00famero total de itera\u00e7\u00f5es em τ

K = itera\u00e7\u00e3o em T

L = itera\u00e7\u00e3o em τ

y(K,L) = fra\u00e7\u00e3o m\u00e1ssica de \u00f3leo no CO_2 L no ponto K,L da malha t- τ

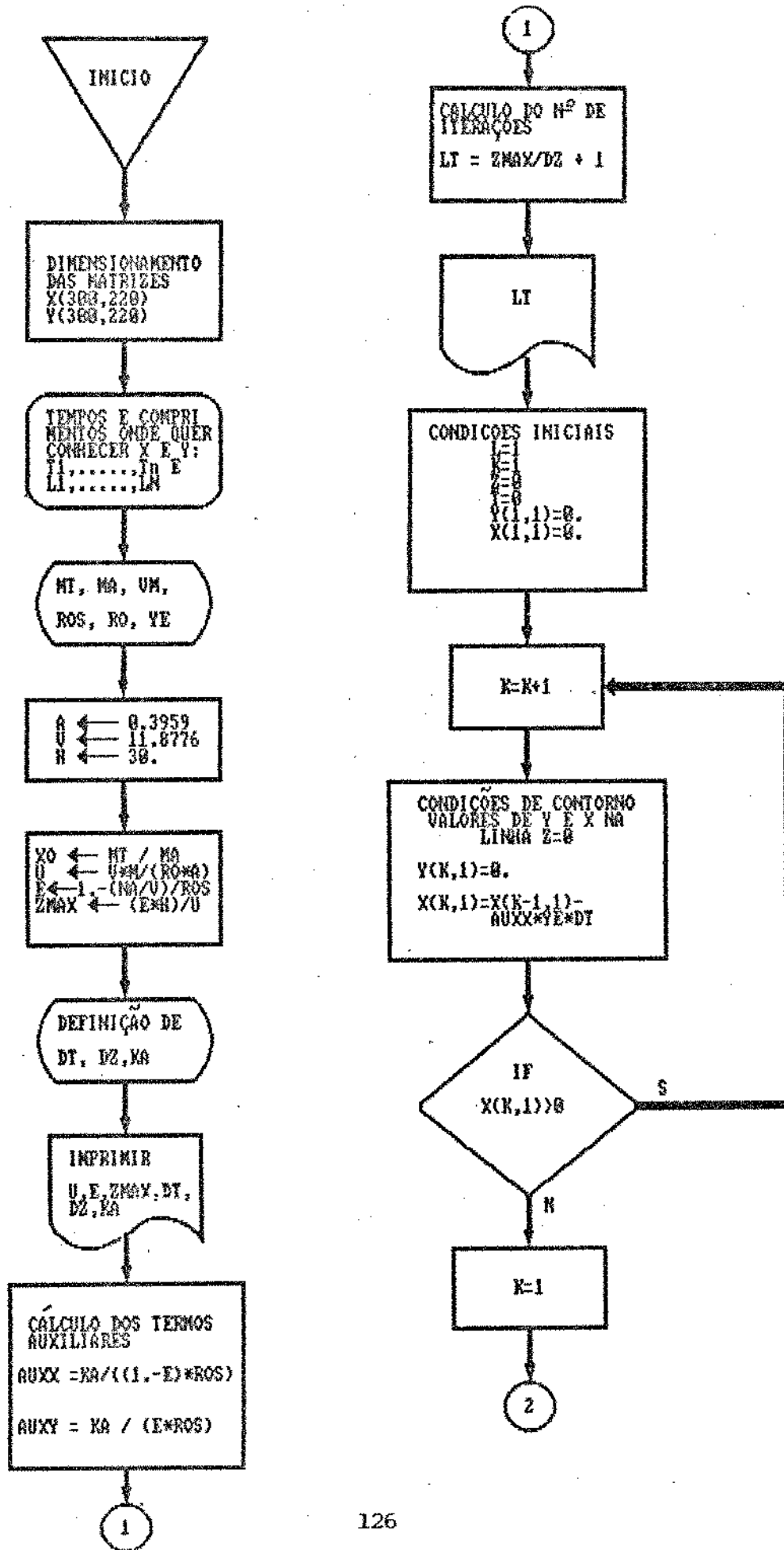
x(K,L) = fra\u00e7\u00e3o m\u00e1ssica de \u00f3leo no s\u00f3lidos \u00famidos no ponto K,L da malha t- τ

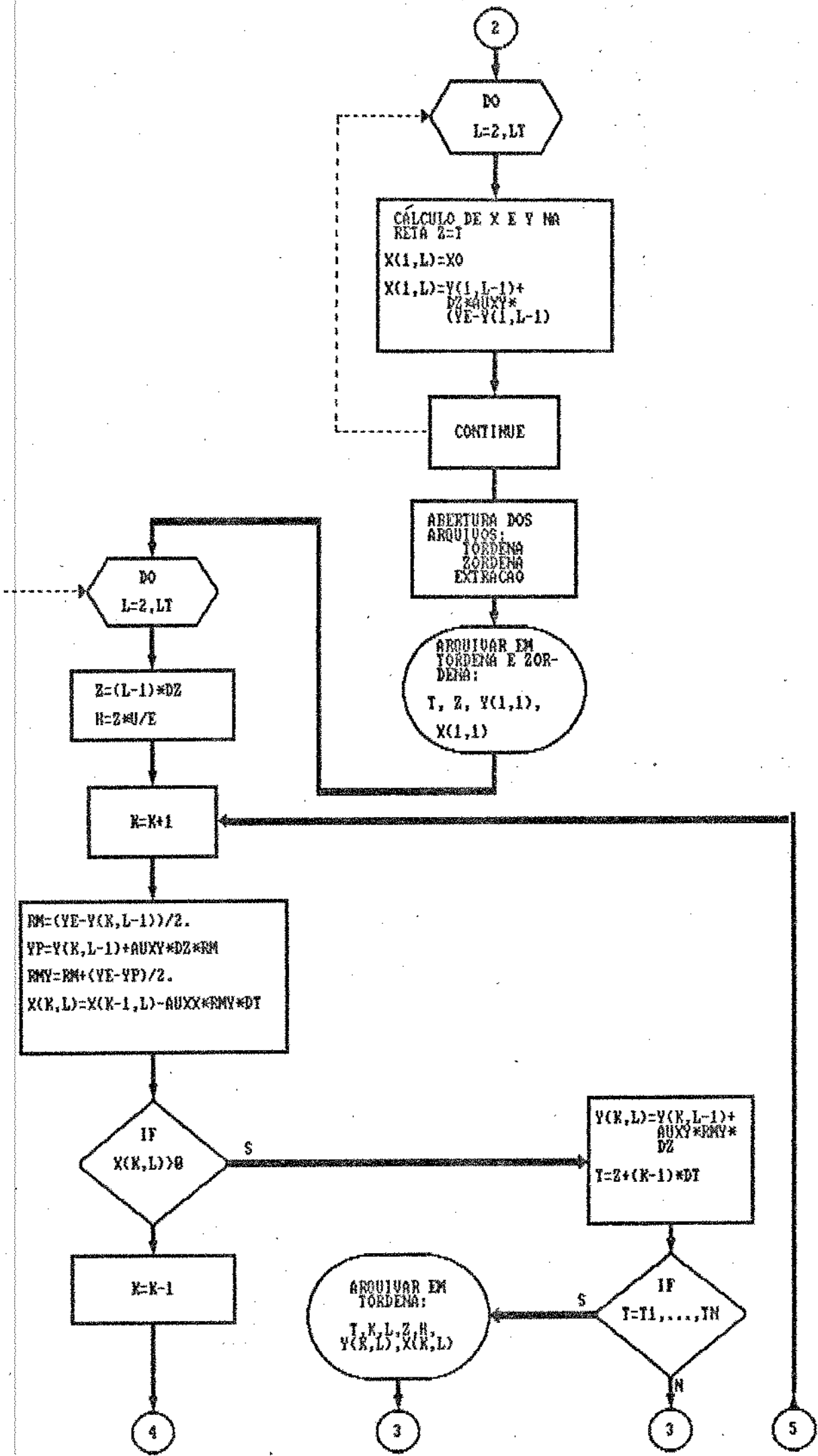
TORDENA = arquivo para armazenamento dos seguintes valores: T, K, L, Z, H, y(K,L), x(K,L) (ordenados nos tempos T_1, \dots, T_n)

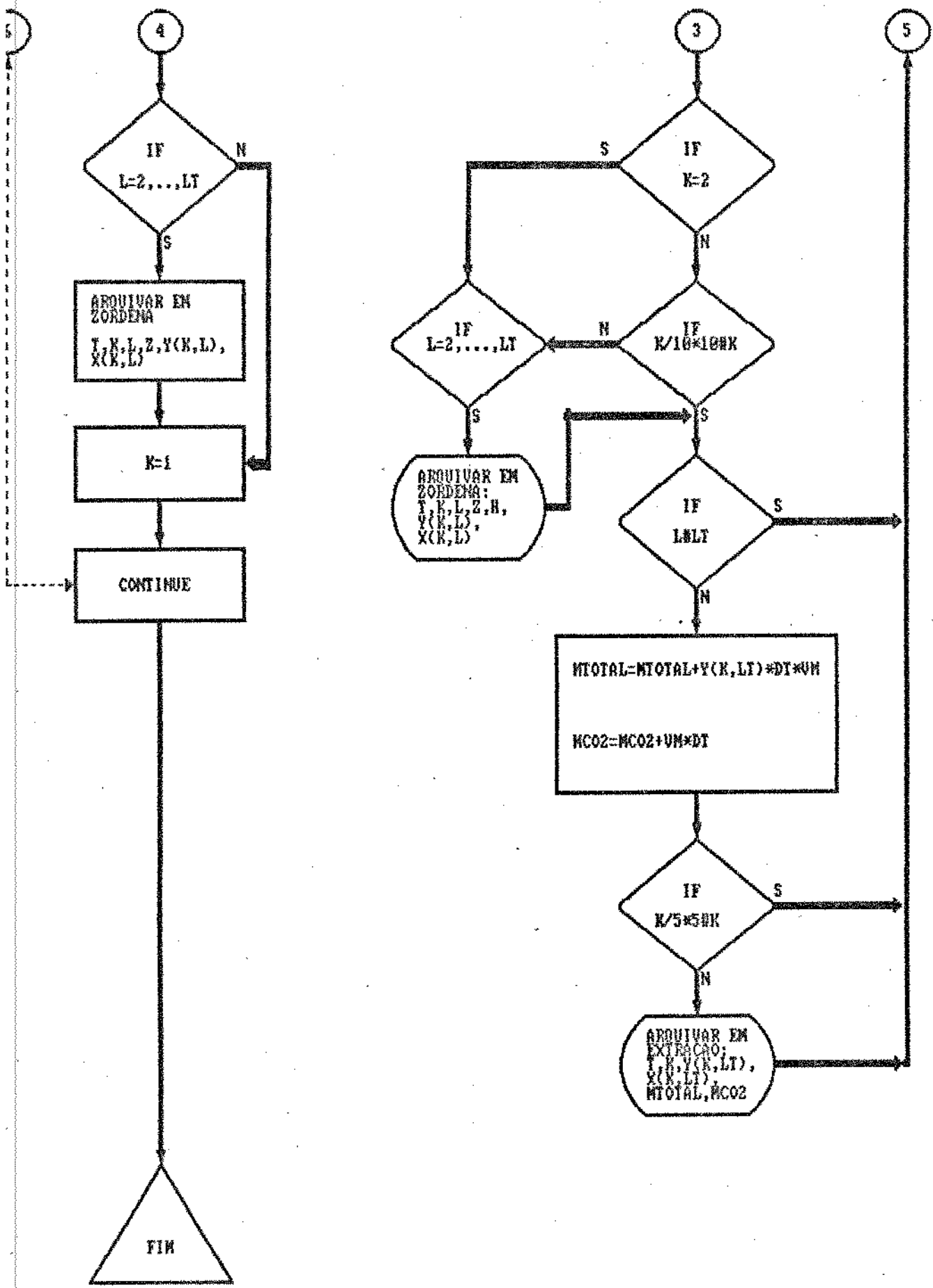
ZORDENA = arquivo para armazenamento dos seguintes valores (ordenados nos tempos L_1, \dots, L_t): T, K, L, Z, H, y(K,L), x(K,L)

EXTRA\u00c7\u00c3O = arquivo para armazenamento dos seguintes valores (em LT): T, K, y(K,LT), x(K,LT), M_{total} , M_{CO_2}

Figuras B.2 - Fluxograma do Programa de Integração







APÊNDICE C - CÁLCULO DA DENSIDADE DO LÍQUIDO SUBRESFRIADO

A pressão e a temperatura tem pouca influência no volume de líquidos, exceto na região crítica. Os diagramas de fases geralmente não oferecem boa precisão para leitura de propriedades nesta região de pressão e temperatura e as tabelas somente apresentam as propriedades do líquido saturado e do gás saturado.

Apesar de equações de estado como a de Van der Waals e Reidlich-Kwong serem capazes de descrever qualitativamente o comportamento P-V-T da fase líquida, elas não são próprias para o levantamento quantitativo de propriedades volumétricas [SMITH e VAN NESS, 1975]. Liderson *et alii* [SMITH e VAN NESS, 1975] desenvolveram um método generalizado de estimativa de volume de líquidos, baseado no princípio da correspondências de estados, aplicado a todos os líquidos assim como o fator de compressibilidade generalizado é aplicado a todos os gases. Levantaram um gráfico que correlaciona generalizadamente a densidade reduzida (ρ_r) com pressão reduzida (P_r) para vários valores de temperatura reduzida (T_r) (veja figura C.1), onde:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (C.1)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (C.2)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (C.3)$$

Conhecendo-se as propriedades críticas de determinado fluido, estima-se a densidade do líquido a certa condição de P e T. O resultado é melhorado lançando-se mão da seguinte

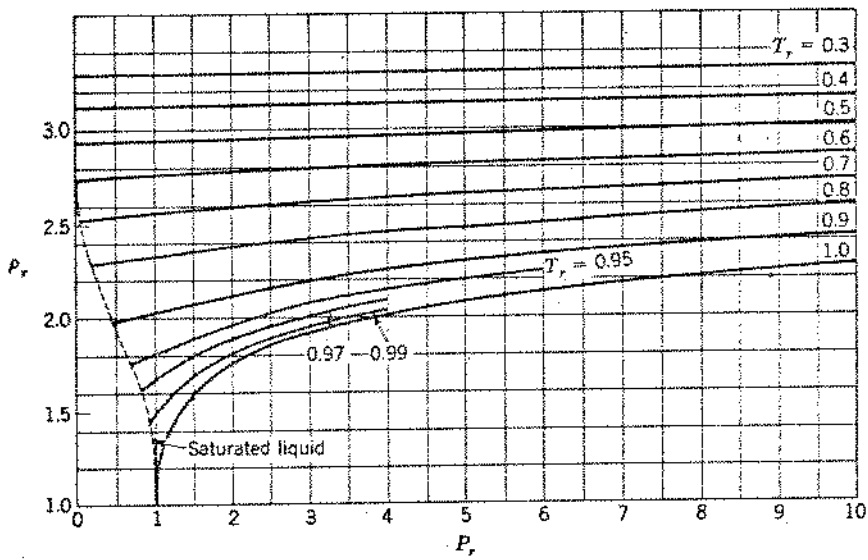


Figura C.1 - Correlação da densidade generalizada para líquidos I [SMITH e VAN NESS, 1975]

identidade:

$$(C.4) \quad \rho r_1 * V_1 = \rho r_2 * V_2 \quad \text{onde 1 e 2 indicam dois pontos distintos.}$$

Utilizando-se como referência um estado conhecido, como o líquido saturado àquela pressão têm-se:

$$(C.5) \quad \rho r_1^{sat} * V^{sat} = \rho r_2 * V_2$$

$$(C.6) \quad V_2 = \frac{V^{sat} * \frac{V_c}{V^{sat}}}{\rho r_2} = \frac{V_c}{\rho r_2}$$

Sabendo-se V_2 por (C.6) tem a densidade do estado 2 por:

$$(C.7) \quad \rho_2 = 1 / V_2$$

Exemplo de Cálculo :

$$T = 12^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{cinométrica}} = 65 \text{ Kgf/cm}^2$$

$$\text{Mol CO}_2 = 44 \text{ g/g mol}$$

$$V_c \text{ CO}_2 = 94.0 \text{ cm}^3/\text{g mol}$$

$$P_c \text{ CO}_2 = 72.8 \text{ Kgf/cm}^2$$

$$T_c \text{ CO}_2 = 304.3 \text{ K}$$

(apêndice B de SMITH e VAN NESS, 1975)

$$Tr = \frac{273 + 12}{304.2} = 0.937$$

$$Pr = \frac{65 + 1}{72.8} = 0.907$$

Da figura C.1 têm-se:

$$\rho_r = 1.833$$

De ----.6:

$$V_2 = 51.28 \text{ cm}^3 / \text{g mol}$$

De ----.7:

$$\rho_2 = 0.858 \text{ g/cm}^3$$

BIBLIOGRAFIA

- ACRIVOS, A.. Method of Characteristics Technique : Aplication to Heat and Means Transfer Problems. Ind. Eng. Chemistry 48 (4): 703-710, 1956..
- AOAC, Association of official analytical chemistry. Washington, 1984.
- BYRD, R. B.; STEWART, W.E. & LIHTFOOT, E.N..Transport Phenomena. New York, Wiley, 1960, 780p.
- BOLDRINI, J.L.; RODRIGUES COSTA, S.I.; RIBEIRO, V.L. & WETZLER, H.G. Algebra Linear. São Paulo, Harbra, 1979, 329p.
- BOTT, T.R.. Supercritical gas extraction. Chemistry and Industry (6): 228-231, 1980.
- BOTT, T. R.. Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction, Chemistry and Industry, (12): 394-396, 1982.
- BRADY, B. O.; KAO, C.P.C.; DOOLEY, K.M.; KNOPF, F.C. & GRAMBRELL, R.P.. Supercritical extraction of toxic organics from soils. Ind. Eng. Chem. Res., 26 (2):261-268, 1987.
- BROGLE, H.. CO₂ in solvent extraction . Chem. Ind. (12): 385-390, 1982.
- BROWNING, R.M.. Extraction of aroma material. UK Patent Application GB 2173985A.
- BRUNNER, G.. Mass Transfer in gas extraction. IN : PENNINGER, J.M.L.; RADOSZ, M.; MCHUGH, M.A. & KRUDONIS, V.J.. Supercritical Fluid Technology. Amsterdam, Else vier, 1985.

- BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. & MOYLS, L.. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61(8): 1362-1365, 1984.
- CALAME, J.P. e STEINER, R.. CO₂ extraction in the flavour and perfumery industries. *Chem. and Ind.* (12): 399-402, 1982.
- CHRISTIASON, D.D.; FRIEDRICH, G.R.; LIST, G.R.; WAGNER, K.; BAGLEY, E.B.; STRINGFELLOW, A.C. & INGLETT, G.E.. Supercritical Fluid Extraction of Dry-Milled Corn Germ with Carbon Dioxide. *J. Food Sci.* 49(1): 229-232, 1984.
- CICOGNA Jr., O.; MANCINI, B. e JORGE NETO, J. Influência do tempo de destilação na composição quali e quantitativa de óleos essenciais. II - essências de cravo-da-india e capim-limão. *Rev. Ciênc. farm.* 8/9: 173-181, 1986/1987.
- CUSSLER, E. L.. *Diffusion : Mass Transfer in fluid systems.* Cambridge, Cambridge University Press, 1984, 525p.
- DANOGE, D.K.; HELLER, J.P. & WILSON, V.. Structure Solubility correlations: Organic Compounds and Dense Carbon Dioxide Binary Systems. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24(1): 162-166, 1985
- DAOUD, I.S. & KUSINSKI, S.. Process aspects of the extraction of hops with carbon dioxide. *J. Inst. Brew.* 92(6): 559-567, 1986.
- DIRINCK, P. IN: SCHREIER, P. ed. *Analysis of volatiles - methods application.* 1984, Cap 1.
- DOBBS, J.M.; WONG, J.M.; LAHIERE, R.J. & JOHNSTON, K.P. Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(1): 56-65, 1987.
- DRAPER, N. & SMITH, H.. *Applied regression analysis.* New York, John Wiley, Inc, 2^a ed, 1981.
- DZIEZAK, J.. Spices. *Food Techn.* 43(1): 102-116, 1989.

EGGERS, R.; SIEVERS, V. & STEIN, W.. High Pressure extraction of oil seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62(8): 1222-1230, 1985.

ELGIN, J.C. & WEINSTOCK, J. J.. Phase equilibria molecular transport thermodynamics. *J. of Chem. Eng. Data* 4(1): 3-12, 1959.

FILIPPI, R.P.. CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials. *Chem. Ind.*, 19(12): 390-394, 1982.

FRANCIS, A.W.. Solvent extraction with Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem.* 47(2): 230-233, 1955.

FRANCO, M.R.B.. Isolamento e cromatografia gasosa dos voláteis de graviola e mamão. Tese de Mestrado, FEA, UNICAMP, 1980, 110p.

FRIEDRICH, J.P. & LIST, G.R.. Characterization of soybean oil extracted by supercritical Carbonic Dioxide and Hexane. *J. Agric. Food Chem.* 30(1): 192-193, 1982.

FRIEDRICH, J. P. & FREIRE, E. H.. Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and characterization on the products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61(2): 223-228, 1984 .

GRIMMETT, C.. The use of liquid carbon dioxide for extracting natural products. *Chem. Ind.* 16(10): 359-362, 1981.

GUENTHER, E.. The essencial oils, 2^a ed., New York, D. Van. Nostrand CO., R.E. Krieger Publishing CO., 1972, V.1 e V.2.

HAMILTON, R.J. & ROSSEL, J.B.. Analyses of Oils and Fats. London Elsevier, 1987.

HYATT, J. A.. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents, *J. Org. Chem.* 49: 50-97, 1984.

- JOHNSTON, K.P. & ECKERT, C.A.. An analytical Carnahan-Starling-van der Waals model for solubility of hydrocarbon solids in supercritical fluids. *AIChE J.* 27(5): 773-779, 1981.
- JOLLY, D.R.P.; SC, B. & A.M.. Wine flavour extraction with liquid carbon dioxide. *Process Biochemistry* 16(5): 36-40, 1981.
- KIMBALL, D.A.. Debittering of citrus juices using supercritical carbon dioxide. *J. Food Sci.* 52(2): 461-462, 1987.
- KOSAL, E. & HOLDER, G.D.. Solubility of anthracene and phenanthrene mixtures in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 32(2): 148-150, 1987 .
- KRUKONIS, V.J. & KURNIK, R.T.. Solubility of solid aromatic isomers in carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 30(3):247-249, 1985.
- KUNNI, D. & LEVENSPIEL, O.. *Fluidization Engineering*. John, New York, Wiley, 1969.
- KURNIK, R.T.; HOLLA, S.J. & REID, R.. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. *J. Chem. Eng. Data* 26(1):47-51, 1981.
- LAWS, D.R.J.; BATH, N.A.; PICKETT, J.A.; ENNEIS, C.S. & WHELDON, A.G.. Preparation of hop extracts without using organic solvents. *J. Inst. Brew* 83(1): 39-40, 1977.
- LEE, A.K.K.; BULLEY, N.R.; FATTORI, M. & MEISEN, A.. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63(7): 921-925, 1986 .
- LIST, G.R.; FRIEDRICH, J.F. & POMINSKI, J.. Characterization and processing of cotton seed oil obtained by extraction with supercritical Carbon Dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61(2):1847-1849, 1984.

- MANGOLD, H.K.. Liquefied gases and supercritical fluids in oilseed extraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60(2):226-228, 1983.
- MARENTIS, R.T.. Steps to developing a commercial supercritical carbon dioxide processing plant. IN: CHARPENTIER, B.A. e SEVENANTS, M.R eds. *Supercritical fluid extraction and chromatography*. 1988, Cap.7 (128-144).
- MCHUGH, M. & KRUKONIS, V.. *Supercritical and fluid extraction : principles and practice*. Boston, Butterworth Publishers, 1986.
- MERORY, J.. *Food flavorings : composition, manufacture and use*. Connecticut, AVI, 1968, 476p.
- MITCHELL, C. New uses for carbon dioxide. *Food Manufacture* 12: 58, 1986.
- MORAES, M.A.C.. *Metodos para avaliação sensorial dos alimentos*. 5ª ed., Campinas, Ed. Unicamp, 1985.
- MUCHALAL, M. & CROUZET, J.. Volatile components of clove essential oil (*Eugenia caryophyllus* SPRENG): neutral fraction. *Agric Biol. Chem.* 49(6): 1583-1589, 1985.
- PARRY, J. W.. *Spices*, New York, Chemical Publishing Co., Inc. 1969, V.1 e V.2.
- PESEK, C.A. ; WILSON, L.A. & HAMMOND, E.G.. Spice quality: effect of cryogenic and ambient grinding on volatile. *J. Food. Sci.* 50(3): 599-601, 1985.
- PICTET, G. ; BOULDOIRES, J.P. & ROVERO, D.. Vegetable extract production. British Patent n°1366331, 1970.
- PINDER, A.R.. *The chemistry of the terpenes*. London, Chapman, and Hall LTD, 1960.

RADOSZ, M.; COTTERMAN, R.L. & PRAUSNITZ, J.M.. Phase equilibria in supercritical propane systems for separation of continuous oil mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(4): 731-737, 1987.

RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A. & DANIELS, J.A.. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. *Food Tech.* 40(6): 55-64, 1986.

_____; _____; _____; _____; Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications. *Food Tech* 40(7): 57-64, 1986.

ROSENGARTEN Jr, F. *The Book of Spices*. Philadelphia, Livingston Pub. Co, 1969, 484p.

SCHULTZ, T.H.; FLATH, R.A.; BLANCK, D.R.; GUADAGNI, D.G.; SCHULTZ, W.G. & TERANISHI, R.. Volatiles from delicious apple essence : extraction methods. *J. Food Sci.* 32(3): 79-283, 1967.

SCHULTZ, W.G. & RANDALL, J.M.. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. *Food Tech* 24(11): 1282-1286, 1970.

SHARPE, F.R.; GRIMMET, C.M.; LAWS, D.R.J. & BETT, G.. Preparation of hop extracts rich in particular constituents. *J. Inst. Brew.* 86(4): 234-241, 1980.

SHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L. & WILKE, C.R.. *Mass Transfer*. New York Mc Graw Hill, 1975, 677p.

SIVETZ, M. & FOOTE, H.E.. *Coffee Processing Technology*. Connecticut, AVI, 1963, Vol II.

SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C.. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. New York, McGraw-Hill, 3^aed, 1975, 632p.

SNYDER, J.M.; FRIEDRICH, J.P. & CHRISTIANSON, D.D. Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from

- seeds with supercritical CO₂. J. Am. Oil Chem. Soc. 61(12): 1851-1856, 1984.
- STAHL, E.. Extraction of natural products with the means of supercritical gases. Rev. Latinoamer Quim. 11(1):1-7, 1980.
- STAHL, E.; SCHUTZ, E. & MANGOLD, H.K.. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. J. Agric. Food Chem. 28(6):1153-1157, 1980.
- STAHL, E. & GERARD, D.. Hochdruck - extraktion von naturstoffen mit über-kritischen and verflüssigten gasen. Parfümerie und Kosmetik 63(3): 117-125, 1982 .
- STAHL, E. & QUIRIN, K.W.. Dense gas extraction on a laboratory scale: a survey of some recent results. Fluid Phase Equilibria 10: 269-278, 1983.
- SWIENTEK, R.J.. Supercritical fluid extraction separates componentes in foods. Food Proc. 48(7): 32-36, 1987.
- TEMELLI, F.; DHEM, C.S. & BRADDOCK, R.J.. Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. Food Tech. 42(6) :145-150, 1988.
- TELIS ROMERO, J.. Secagem de proteína texturizada de soja em leite estático e deslizante. Tese de Mestrado, FEA, UNICAMP, 1988, 144p.
- UDAYASAMKAR, K.; MANOHAR, B. & CHOKKALINGAM, A.. A note on supercritical carbon dioxide decaffeination of coffee. J. Food Sci & Tech 23(6):326-328, 1986.
- VITZTHUM, O.G.; WERKHOFF, P. & HUBERT, P.. Volatile components of roasted cocoa: basic fraction. J. Food Sci. 40:911-916, 1975a.

- _____, _____ & _____. New volatile constituents of black tea aroma. *J. Agric. Food Chem.* 23(5): 999-1003, 1975b.
- VOLLBRECHT, R.. Extraction of hops with supercritical CO₂. *Chem & Ind.* (12): 397-399, 1982.
- WEURMAN, C.. Isolation and concentration of volatiles in food odor research. *J. Agr. Food Chem.* 17(2): 370-384, 1969.
- WICK, E.L.. Chemical and sensory aspects of the identification of odor constituents in foods : a review. *Food Tech* 19(5): 145-151, 1965.
- WILLIAMS, D.F.. Extraction with supercritical gases. *Chem. Eng. Sci.* 36(11):1769-1788, 1981.
- ZOTIN, F.M.Z. & FREIRE, J.T.. Efeito de parede em colunas de recheio. IN : FREIRE, J.T. e GUBULIN, J.C. eds *Tópicos Especiais de Sistemas Particulados*. São Carlos, UFSCar, 1986, Cap. VII.