

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

**CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEO
ESSENCIAL DE PIMENTA-DO-REINO**

SANDRA REGINA SALVADOR FERREIRA

Engenheira de Alimentos, 1987 (UFSC)

Ms. Engenharia de Alimentos, 1991 (UNICAMP)

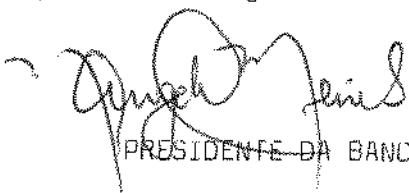
Orientadora: Profa. Dra. MARIA ANGELA ALMEIDA MEIRELES

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por SANDRA REGINA SALVADOR FERREIRA e aprovada pela Comissão Julgadora em 21 de junho de 1996.

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

Campinas, 21 de junho de 1996.


PRESIDENTE DA BANCA

Campinas - SP - 1996

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

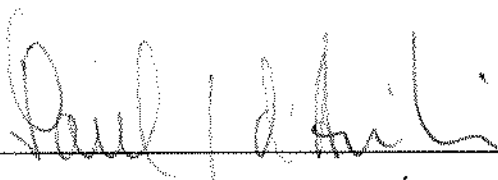
BANCA EXAMINADORA



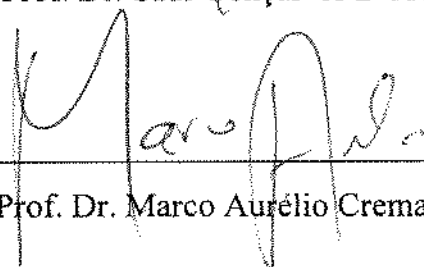
Profª Drª Maria Angela Almeida Meireles (orientadora)



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira (membro)




Prof. Dr. Saúl Gonçalves D'Ávila (membro)



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco (membro)

Prof. Dr. Antonio José Meirelles (membro)



Profª. Drª. Marcia Ortiz Mayo Marques (suplente)

Profª. Drª. Fernanda X. Mur (suplente)

AGRADECIMENTOS

Com imenso prazer expresso meus sinceros agradecimentos à todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Especialmente à:

Professora Angela, que me ensinou a tanto apreciar esta área, me permitindo a oportunidade de 'experimentar' e participar ativamente do mundo acadêmico. Suas idéias, entusiasmo e amizade sempre encorajaram.

Professor Zivko Nikolov (ISU), who accepted me in his group, and without whose support this work would not be done. And Nadia, his beloved wife, for her friendship.

Professor L. K. Doraiswamy (ISU), my respect for him as a human being and brilliant scientist. Thanks for the delightful discussions and suggestions.

Professor Lester Wilson (ISU), for his support with the chromatography analysis of the black pepper essential oil.

My friends Peeyush, Rok, Eng, Joane, Kay, Cordelia, and specially Trang, for the wonderful time we spend together. For you all, who share with me different cultures.

Aos membros da banca examinadora, pelas valiosas sugestões e comentários que enriqueceram este trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

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

Jão Paulo e Beatriz, por serem pais tão adoráveis.

— Gato Cheshire...quer fazer o favor de me dizer qual é o caminho que eu devo tomar?

— Isso depende muito do lugar para onde você quer ir — disse o Gato.

— Não me interessa muito para onde... — disse Alice.

— Não tem importância então o caminho que você tomar — disse o Gato.

— ...contanto que chegue a algum lugar — acrescentou Alice como uma explicação.

— Ah, disso pode ter certeza — disse o Gato — desde que caminhe bastante.”

Lewis Carroll, em “Alice no País das Maravilhas”

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	<i>i</i>
ÍNDICE DE TABELAS.....	<i>iii</i>
NOMENCLATURA	<i>vi</i>
RESUMO	<i>x</i>
SUMMARY	<i>xi</i>
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	4
3- REVISÃO DE LITERATURA.....	6
3.1- Propriedades Físicas	6
3.1.1- Densidade do Solvente	7
3.1.2- Viscosidade do Solvente.....	8
3.1.3- Coeficiente Binário de Difusão (D_{AB}) em Sistemas com FSC	12
3.1.4- Coeficiente de Transferência de Massa.....	20
3.1.5- Concentração de Equilíbrio (Solubilidade)	23
3.2- Modelo Matemático para Extratores em Leito Fixo.....	24
3.2.1- Considerações para Aplicação do Modelo	27
3.2.2- Curva de Extração	28
3.3- Número de Schmidt (Sc) para FSC	31
3.4- Convecção Natural em Sistemas com FSC	31

3.5- Óleo Essencial e Oleoresina de Pimenta-do-reino	38
4- MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1- Determinações Experimentais	40
4.1.1- Equipamento de Extração Supercrítica.....	40
4.1.2- Procedimento Experimental	43
4.1.3- Determinação da Solubilidade.....	45
4.1.3.1- Experimentos Preliminares.....	46
4.1.3.2- Solubilidade: Procedimento Experimental	47
4.1.4- Variação da Vazão de Solvente	49
4.1.5- Densidade dos Sólidos (Pimenta-do-reino).....	50
4.1.6- Diâmetro de Partícula	50
4.1.7- Determinação de Óleos Voláteis	51
4.2- Análise Cromatográfica do Óleo de Pimenta-do-reino	51
4.2.1- Condições Cromatográficas.....	53
4.2.2- Técnica de “Head Space”	54
4.2.3- CG-EM: Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa	55
4.3- Procedimento de Cálculo.....	56
4.3.1- Determinação da Porosidade do Leito de Sólidos	56
4.3.2- Cálculo da Solubilidade do Óleo de Pimenta-do-reino	56
4.3.3- Volume Molar do Solute	57
4.3.4- Densidades (Solvente Puro e Mistura Solute/Solvente).....	58
4.3.5- Composição do Óleo de Pimenta-do-reino.....	59
4.3.6- Propriedades do Óleo de Pimenta-do-reino.....	60
4.3.7- Determinação da Vazão de Solvente	60
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62

5.1- Condições Operacionais do Processo de Extração	62
5.2- Porosidade do Leito de Sólidos e Tamanho de Partícula	65
5.3- Composição do Óleo de Pimenta-do-reino.....	69
5.3.1- Identificação dos Componentes do Óleo	71
5.3.2- Volume Molar do Solute	73
5.3.3- Teor de Óleo Essencial (Hidrodestilação).....	77
5.4- Solubilidade do Óleo de Pimenta-do-reino no CO ₂ Supercrítico	77
5.5- Efeito da Vazão de Solvente.....	90
5.5.1- Coeficiente de Transferência de Massa e Número de Reynolds	93
5.6- Variáveis que Afetam a Composição do Óleo.....	101
5.6.1- Comparação com o Método de Hidrodestilação.....	102
5.6.2- Efeito da Pressão de Operação	104
5.6.3- Efeito da Temperatura de Operação	106
5.6.4- Efeito do Tempo de Extração	107
6- DESENVOLVIMENTO DE UMA CORRELAÇÃO ADIMENSIONAL	
PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA	112
6.1- Número de Grashof Mássico	112
6.2- Números de Sherwood e Schmidt	120
6.3- Determinação de uma Correlações para Sherwood.....	126
6.3- Correlações Empíricas para Sherwood.....	130
7- MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	137
7.1- Modelo Matemático de Extração.....	138
7.2- Resultados do Modelo de Transferência de Massa	143
7.3- Correlação de Sherwood para Predição de K _a	152
8- CONCLUSÕES.....	155

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
APÊNDICE I.....	170
I.1- Propriedades do Dióxido de Carbono: (REID <i>et alii</i> , 1988):.....	170
I.2- Volume Molar do Dióxido de Carbono.....	170
I.3- Número de Grashof Mássico (BIRD <i>et alii</i> , 1960).....	171
I.4- Correlação de Fuller <i>et alii</i> (REID <i>et alii</i> , 1988).....	172
APÊNDICE II.....	174
II.1- Propriedades dos Componentes do Óleo de Pimenta-do-reino.....	174
II.2- Propriedades do Óleo de Pimenta-do-reino.....	176
II.3- Frações Molares dos Componentes do Óleo.....	178
II.4- Estrutura e Volume Molar (Le Bas) dos Componentes do Óleo.....	179
APÊNDICE III.....	188
APÊNDICE IV.....	201
IV .1- Dados Experimentais.....	201

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1- Correlação de Takahashi para o efeito da pressão e temperatura no coeficiente de difusão binário (REID <i>et alii</i> , 1988).....	19
Figura 3.2- Efeito da pressão na diferença de densidade entre a mistura de equilíbrio (naftaleno e CO ₂) e o CO ₂ puro a 35°C	33
Figura 4.1- Unidade de Extração com Fluido Supercrítico	41
Figura 4.2- Curva experimental preliminar para determinação da solubilidade. Pimenta tipo 1 (ligação ponto à ponto).....	48
Figura 4.3- Equipamento para determinação da quantidade teórica de óleo essencial. OBS.: Dimensões em <i>mm</i>	52
Figura 5.1- Partículas de pimenta-do-reino tipo 1 (fotografia de microscópio)	67
Figura 5.2- Partículas de pimenta-do-reino tipo 2 (fotografia de microscópio)	68
Figura 5.3- Cromatogramas para pimentas tipo 1 (a) e tipo 2 (b). Resultados de “Head Space”	70
Figura 5.4- Cromatogramas do óleo de pimenta-do-reino: (a) (GOVINDARAJAN, 1977); (b) pimenta tipo 1; (c) pimenta tipo 2. Resultados de CG.....	72
Figura 5.5- Cromatogramas (CG) do óleo extraído através do procedimento de determinação de voláteis (seção 4.1.7): (a) pimenta tipo 1 e (b) pimenta tipo 2	78
Figura 5.6- Curva típica de extração com regressão linear nos dados de TCE	83
Figura 5.7- Isotermas de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino (Tipo 1)	85

Figura 5.8- Isotermas de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino (Tipo 2)	86
Figura 5.9- Solubilidade do óleo de pimenta-do-reino como função da densidade do solvente. Resultados para a pimenta tipo 1.....	88
Figura 5.10- Solubilidade do óleo de pimenta-do-reino como função da densidade do solvente. Resultados para a pimenta tipo 2.....	89
Figura 5.11- Curvas de extração com diferentes vazões de solvente (40°C e 200 bar). Pimenta Tipo 1.....	91
Figura 5.12- Comparação entre a vazão de solvente e o rendimento de extração: Experimentos 40 e 51 (40°C e 200 bar). Tipo 1	92
Figura 5.13- Coeficiente de transferência de massa e número de Reynolds	100
Figura 5.14- Efeito do tempo de extração na composição do óleo de Pimenta tipo 1: (a) Etapa 1; (b) Etapa 3 e (c) Etapa 4	110
Figura 5.15- Efeito do tempo de extração na composição do óleo de Pimenta tipo 2: (a) Etapa 1; (b) Etapa 3 e (c) Etapa 4	111
Figura 6.1- Efeito da densidade do solvente na convecção natural: Pimenta 1	118
Figura 6.2- Efeito da densidade do solvente na convecção natural: Pimenta 2.....	119
Figura 6.3- Correlação para convecção mista (natural e forçada)	129
Figura 7.1- Curva de extração experimental e curvas simuladas com diferentes valores de k (Experimento nº 54)	145
Figura 7.2- Curvas experimentais e simuladas. Experimentos: (a) 108, (b) 52, (c) 47 e (d) 35, para a pimenta tipo 1	146
Figura 7.3- Curvas simuladas e dados experimentais para a pimenta 2. Experimentos: (a) 96; (b) 82; (c) 93 e (d) 79.....	149
Figura 7.4- Curva de extração experimental e curvas simuladas com diferentes valores de k (Experimento nº 54), para $K_a=0,306 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3\text{s}$	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1- Condições de temperatura, pressão, densidade e viscosidade do solvente.....	63
Tabela 5.2- Densidades aparente e real, porosidade do leito e diâmetro de partícula:	65
Tabela 5.3- Volume molar e composição mássica do óleo de pimenta-do-reino	74
Tabela 5.4- Solubilidade do óleo essencial de pimenta-do-reino em CO ₂ à várias condições de temperatura e pressão. Resultados para a pimenta tipo 1 ...	80
Tabela 5.5- Solubilidade do óleo essencial de pimenta-do-reino em CO ₂ à várias condições de temperatura e pressão. Resultados para a pimenta tipo 2 ...	81
Tabela 5.6- Valores médios de solubilidade	82
Tabela 5.7- Velocidade intersticial, Reynolds, tempo e rendimento de extração. Tipo 1.....	94
Tabela 5.8- Velocidade intersticial, Reynolds, tempo e rendimento de extração. Tipo 2.....	95
Tabela 5.9- Coeficiente de transferência de massa: Pimenta tipo 1	97
Tabela 5.10- Coeficiente de transferência de massa: Pimenta tipo 2	98
Tabela 5.11- Comparação do óleo extraído com CO ₂ -SC e por hidrodestilação.....	104
Tabela 5.12- Efeito da pressão de operação na composição do óleo, para a pimenta 1: amostras à 40°C e representando a etapa de TCE.	105

Tabela 5.13- Efeito da pressão de operação na composição do óleo, para a pimenta 2: amostras à 40°C e representando a etapa de TCE.	105
Tabela 5.14- Efeito da temperatura de operação na composição do óleo para a pimenta tipo 2: amostras obtidas a 300 bar.	107
Tabela 5.15- Efeito do tempo de extração na composição do óleo para a pimenta 1: condição de extração de 40°C e 300 bar.	108
Tabela 5.16- Efeito do tempo de extração na composição do óleo para a pimenta 2: condição de extração de 30°C e 200 bar.	108
Tabela 6.1- Densidade do solvente, da mistura, $\Delta\rho$, Gr_m e Gr_m/Re^2 : pimenta 1.....	114
Tabela 6.2- Densidade do solvente, da mistura, $\Delta\rho$, Gr_m e Gr_m/Re^2 : pimenta 2.....	115
Tabela 6.3- Coeficiente binário de difusão: (a) Wilke-Chang; (b) Reddy & Doraiswamy; (c) Lim <i>et alii</i> : Pimenta tipo 1	121
Tabela 6.4- Coeficiente binário de difusão: (a) Wilke-Chang; (b) Reddy & Doraiswamy; (c) Lim <i>et alii</i> : Pimenta tipo 2	121
Tabela 6.5- Números Adimensionais (Re, Gr_m , Sc e Sh): Pimenta 1	124
Tabela 6.6- Números Adimensionais (Re, Gr_m , Sc e Sh): Pimenta 2	125
Tabela 6.7 - Comparação de valores calculados e experimentais de Sh. Pimenta 1..	133
Tabela 6.8- Comparação de valores calculados e experimentais de Sh. Pimenta 2...	134
Tabela 6.9- Correlações adimensionais para Sherwood: desvios entre os valores preditos e os dados experimentais para a pimenta-do-reino	135
Tabela 7.1- Taxas de extração para transferência de massa dos modelos matemáticos apresentados na literatura, segundo SOVOVÁ (1994).....	138
Tabela I.2.1- Volume Molar do CO ₂ (V_B)	171
Tabela I.4.1- Valores de D_{AB} calculados pela correlação de Fuller <i>et alii</i>	173
Tabela II.1.1- Propriedades dos componentes do óleo de pimenta-do-reino.....	175
Tabela II.2.1- Propriedade do óleo de pimenta-do-reino	176
Tabela II.2.2- Densidade do óleo de pimenta-do-reino (tipo 1 e 2).....	177
Tabela II.3.1- Frações Molares dos componentes dos óleo de pimenta 1 e 2.....	178

Tabela III.1- Resultados Cromatográficos: Composição de MT para o óleo de pimenta 1 (40 °C)	189
Tabela III.2- Resultados Cromatográficos: Composição de MTO para óleo de pimenta 1 (40 °C)	191
Tabela III.3- Resultados Cromatográficos: Composição de ST para o óleo de pimenta 1 (40 °C)	192
Tabela III.4- Resultados Cromatográficos: Composição de STO para óleo de pimenta 1 (40 °C)	194
Tabela III.5- Resultados Cromatográficos: Composição de MT para óleo de pimenta 2	195
Tabela III.6- Resultados Cromatográficos: Composição de MTO para óleo de pimenta 2	196
Tabela III.7- Resultados Cromatográficos: Composição de STO para óleo de pimenta 1	197
Tabela III.8- Resultados Cromatográficos: Composição de STO para óleo de pimenta 2	199
Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino.....	201

NOMENCLATURA

- a_o = área interfacial específica (m^{-1})
- a_T = área de secção transversal da coluna (m^2)
- A_T = área de transferência de massa (m^2)
- D_{AB} = coeficiente binário de difusão (m^2/s)
- D_{efe} = coeficiente de difusão efetivo no interior da partícula (m^2/s)
- d_a = densidade aparente (kg/m^3)
- d_p = diâmetro da partícula (m)
- d_r = densidade real do sólido (kg/m^3)
- e = massa de extrato relativo à N: $e=E/N$
- E = massa de soluto extraído (kg)
- g = aceleração da gravidade (m/s^2)
- h = posição no leito de sólidos (m)
- H_l = comprimento do leito de sólidos (m)
- J = taxa de transferência de massa ($kg \text{ óleo}/m^3 s$)
- K = massa inicial de óleo de difícil acesso ($kg \text{ óleo}$)
- k = parâmetro do modelo de Lack que indica o fator de extração (*adimensional*)
- K_a = coeficiente global volumétrico de transferência de massa ($kg \text{ CO}_2 / m^3 .s$)
- k_s = coeficiente de transferência de massa na fase sólida (m/s)
- k_y = coeficiente de transferência de massa na fase solvente (m/s)
- $K_{\Delta Y}$ = coeficiente específico de transferência de massa ($kg \text{ óleo}/m^2 .s$)
- L = massa inicial de óleo livre ($kg \text{ óleo}$)
- M = taxa de extração de soluto no período de TCE ($kg \text{ óleo} /s$)

- M_{AB} = peso molecular da mistura soluto/solvente ($g/gmol$)
- M_A = peso molecular do soluto ($g/gmol$)
- M_B = peso molecular do solvente ($g/gmol$)
- N = teor de sólidos totais livre de soluto (kg sólidos)
- N_{ca} = taxa constante de transferência de massa (kg óleo/ $m^2 \cdot s$)
- O = massa inicial de soluto na fase sólida (kg óleo)
- P = pressão (bar)
- P_c = pressão crítica (bar)
- P_r = pressão reduzida (*adimensional*)
- R = raio do extrator (m)
- R_p = raio da partícula (m)
- r_0 = concentração na fase sólida considerando o teor inicial de óleo (*adimensional*)
- S = área da secção transversal do extrator (m^2)
- t = tempo de extração (s)
- t_{TCE} = tempo final da etapa de TCE (s)
- T = temperatura ($^{\circ}C$)
- T_b = temperatura de ebulição (K)
- T_c = temperatura crítica ($^{\circ}C$)
- T_r = temperatura reduzida (*adimensional*)
- TCE = taxa constante de extração (kg óleo/ s)
- U = velocidade superficial do solvente (m/s)
- u = vazão de solvente (kg CO_2/s)
- V_A = volume molar do soluto ($cm^3/gmol$)
- V_B = volume molar do solvente ($cm^3/gmol$)
- V_c = volume crítico (cm^3)
- V_i = volume molar dos componentes do óleo ($cm^3/gmol$)
- v = velocidade intersticial (m/s)
- x = concentração de soluto na fase sólida (kg óleo/ kg sólido)

- x_0 = concentração inicial de óleo na fase sólida (*kg óleo/kg sólido*)
 x_i = fração molar dos componentes do óleo (*% molar*)
 x_k = concentração inicial de óleo livre na fase sólida (*kg óleo/kg sólido*)
 x_l = concentração inicial de óleo de difícil acesso (*kg óleo/kg sólido*)
 Y = concentração normalizada na fase solvente (*adimensional*)
 y = concentração na fase solvente (*kg óleo/kg CO₂*)
 y_A = fração molar da fase soluto (*mol soluto/mol solução*)
 y_B = fração molar da fase solvente (*mol solvente/mol solução*)
 $\bar{\Delta y}$ = diferença de concentração média no leito em TCE (*kg óleo/kg CO₂*)
 y^* = solubilidade (concentração de equilíbrio) do soluto na fase de FSC (*kg óleo/kg CO₂*)
 $y_{entrada}$ = concentração de óleo no solvente, na entrada do extrator (*kg óleo/kg CO₂*)
 y_{cte} = concentração de óleo no solvente na saída do extrator (*kg óleo/kg CO₂*)
 z = coordenada (*adimensional*)
 Z = parâmetro do período de extração rápida (*adimensional*)
 Z_c = fator de compressibilidade

NÚMEROS ADIMENSIONAIS

- Bi_M - número de Biot mássico = $k_y R_p / D_{efe}$
 Gr_m - número de Grashof mássico = $dp^3 g \rho \Delta\rho / \mu^2$
 Ra - número de Rayleigh = $Gr_m Sc$
 Re - número de Reynolds = $\rho d_p v / \mu$
 Sc - número de Schmidt = $\mu / D_{AB} \rho$
 Sh - número de Sherwood = $k_y d_p / D_{AB}$
 Sh_f - número de Sherwood para convecção forçada
 Sh_n - número de Sherwood para convecção natural

LETRAS GREGAS:

- $(a\psi)$ = área específica de transferência de massa (m^2/m^3)
 ε = porosidade do leito (*adimensional*)
 ε_p = porosidade da partícula (*adimensional*)
 ρ = densidade do CO_2 (kg/m^3)
 ρ_c = densidade crítica (kg/m^3)
 ρ_m = densidade da mistura soluto/solvente (kg/m^3)
 ρ_r = densidade reduzida do CO_2
 ρ_s = densidade do soluto
 $\Delta\rho$ = densidade da mistura - densidade de referência
 μ_0 = viscosidade a baixa pressão ($kg\ CO_2/s.m$)
 μ = viscosidade do CO_2 ($kg\ CO_2/s.m$)
 Ω_v = integral de colisão [$f(T_r)$]
 ω = fator acêntrico
 ψ = esfericidade (*adimensional*)
 ϕ = fator de associação do solvente (1,0 para o CO_2) (*adimensional*)
 Σ_v = soma dos volumes de difusão atômica para cada componente (equação de Fuller *et alii*: REID *et alii*, 1988)
 τ = adimensional de tempo

SUBSCRITOS

- w = coordenada na interface entre a extração rápida e a extração lenta
 m = início da extração do óleo do interior das partículas
 n = fim do soluto de fácil acesso

RESUMO

A cinética do processo de extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino foi estudada para as condições de 30, 40 e 50°C e 150, 200 e 300 *bar*.

O óleo essencial extraído com o fluido supercrítico foi analisado através dos métodos de cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Esta análise permitiu a identificação e confirmação de 22 compostos presentes na mistura, e assim possibilitou a determinação da composição do óleo essencial de pimenta-do-reino, para as condições de extração empregadas.

Dois tipos de matéria-prima foram estudados, e os resultados de solubilidade encontrados variaram de 0,0858 a $0,1444 \pm 0,0001$ *kg óleo/kg CO₂*, para a pimenta tipo 1, e de 0,0242 a $0,0605 \pm 0,0001$ *kg óleo/kg CO₂*, para a pimenta tipo 2.

A determinação do coeficiente de transferência de massa da fase solvente, foi realizada a partir dos dados experimentais de concentração na fase solvente e dados de solubilidade do óleo no solvente. Os valores obtidos variaram de $0,25 \times 10^{-4}$ a $1,80 \times 10^{-4}$ *m/s*, para a pimenta tipo 1, e de $0,42 \times 10^{-4}$ a $3,05 \times 10^{-4}$ *m/s*, para a pimenta tipo 2.

Foi determinado o efeito da convecção natural no processo de extração, através da avaliação do parâmetro Gr_m/Re^2 , que representa a influência relativa da convecção natural sobre a convecção forçada.

Com a análise da cinética de transferência de massa foi possível a determinação de uma correlação para o número de Sherwood, em função dos números de Reynolds, Schmidt e Grashof mássico.

SUMMARY

The kinetics of the supercritical extraction process of black pepper essential oil was studied for the conditions of 30, 40 e 50°C e 150, 200 e 300 *bar*.

The essential oil extracted with supercritical fluid was analyzed by gas chromatography and mass spectrometry methods. These analysis allowed the identification and confirmation of 22 compounds in the mixture, and was possible to obtain the composition of the black pepper essential oil, for the operational conditions used.

Two kinds of raw material were studied, and the results of solubility varied from 0,0858 to 0,1444 ± 0,0001 *kg oil/kg CO₂*, for the pepper type 1, and for 0,0242 to 0,0605 ± 0,0001 *kg oil/kg CO₂*, for the pepper type 2.

The determination of the mass transfer coefficient for the solvent phase was realized using experimental data of the concentration in the solvent phase, and the solubility data of the essential oil in the solvent. The values obtained varied from 0,25 x 10⁻⁴ to 1,80 x 10⁻⁴ *m/s*, for pepper type 1, and form 0,42 x 10⁻⁴ to 3,05 x 10⁻⁴ *m/s*, for pepper type 2.

The effect of the natural convection in the extraction process was obtained through the evaluation of the parameter Gr_m/Re^2 , which represents the relative influence of the natural convection over the forced convection.

The study of the mass transfer kinetics allowed the determination of a correlation for the Sherwood number, as a function of Reynolds, Schmidt and mass-transfer Grashof numbers.

1- INTRODUÇÃO

A pimenta-do-reino é uma das especiarias mais apreciadas no mundo e movimenta um mercado em crescente expansão. Neste mercado, o Brasil se destaca por ser o segundo maior produtor mundial da especiaria, além de grande exportador do produto “in natura”.

Os constituintes da pimenta-do-reino são responsáveis por características de aroma e pungência, apreciadas em produtos como alimentos, cosméticos e fármacos, onde o emprego se dá na forma de extratos. Assim, operações de separação que permitam a extração dos constituintes desejados da matéria-prima são amplamente utilizados na obtenção destes veículos incrementadores das sensações organolépticas.

Dentre os processos de extração existentes, as operações que empregam fluidos supercríticos (FSCs) como solventes, representam uma opção atrativa para processos industriais, por explorarem o comportamento diferente apresentado pelos FSCs quando estes mudam do estado de gás diluído para o estado de fluido denso.

Esta tecnologia vem crescendo em importância nas áreas citadas, nas quais a qualidade do produto final é fator determinante, por permitir a substituição dos solventes líquidos convencionais como metileno e hexano, por solventes ambientalmente seguros e não tóxicos, como o dióxido de carbono (CO₂). Desta forma, estas operações representam uma alternativa para processos convencionais de extração como a extração com solvente orgânico e a destilação a vapor (FERREIRA, 1991; FERREIRA & MEIRELES, 1993; CYGNAROWICZ & SEIDER, 1991).

A extração com gases densos (líquido ou supercrítico) permite a obtenção de extratos de especiarias de composição natural. Os problemas que ocorrem na extração líquida para remoção de resíduos de solvente orgânico do extrato e possíveis influências químicas dos traços de solvente nos componentes de aroma do extrato são evitados (SOVOVÁ *et alii*, 1994).

Processos com FSC apresentam vantagens como alto poder de solvatação e de recuperação do soluto (GRAY *et alii*, 1995), e permitem ainda a extração de diferentes frações do soluto, como as frações dos compostos aromatizantes e dos compostos pungentes, para o caso de óleos essenciais, fazendo com que o extrato se assemelhe ao perfil de sabor da matéria prima (YONEI *et alii*, 1995).

Do ponto de vista industrial, a otimização de operações com FSCs, que geralmente envolvem o contato de uma fase sólida (leito fixo) com um FSC, requer o conhecimento dos aspectos termodinâmicos (solubilidade e seletividade) e dos aspectos cinéticos (taxa de transferência de massa) do processo. Na extração com fluido supercrítico (EFSC), os aspectos termodinâmicos definem a máxima concentração de soluto obtida na fase de FSC, como função das condições de operação (temperatura e pressão do solvente) e da composição da fase condensada. Por outro lado, os aspectos cinéticos representam a descrição e, eventualmente, a predição da taxa na qual o soluto é transferido da fase condensada para a fase de FSC (ZEHNDER & TREPP, 1993; DEBENEDETTI, 1984; DEBENEDETTI & REID, 1986).

Além disto, o estudo da transferência de massa entre as fases sólida e solvente (corrente sub/supercrítica) é importante para a determinação dos fatores que controlam o processo, onde o coeficiente de transferência de massa (k_y) representa um parâmetro indispensável ao projeto de extratores em leito fixo (MANDELBAUM & BÖHM, 1973; COMITI & RENAUD, 1991). Este parâmetro geralmente é descrito por correlações de números adimensionais, o que permite que a transferência de

massa seja relacionada com as demais variáveis de processo, como geometria do sistema (diâmetro de partícula, comprimento e diâmetro do leito de sólidos), dinâmica da operação (vazão de solvente) e propriedades do solvente (densidade e viscosidade). As correlações para o número de Sherwood, ($k_y d_p/D_{AB}$), envolvem efeitos difusivos (Schmidt), bem como a influência convectiva (movimento) do meio; esta expressa por Reynolds e, em alguns casos, por Grashof mássico.

Apesar do grande número de publicações sobre processos a alta pressão, dados de transferência de massa entre uma fase sólida e uma fase de FSC são bastante restritos. Além disto, o estudo de processos que empregam baixas velocidades de fluxo, onde as forças de empuxo que geram a convecção natural representam um importante papel, também são dados escassos em literatura (LIM *et alii*, 1989; MANDELBAUM & BÖHM, 1973; LAHIERE & FAIR, 1987; LIM *et alii*, 1995).

Provavelmente, as conhecidas correlações para o cálculo do número de Sherwood, desenvolvidas para líquidos, não são capazes de predizer a cinética de transferência de massa de processos com FSCs devido ao comportamento altamente diferenciado apresentado pelos gases densos (ver seção 3.1), o que nos leva a concluir que mais dados experimentais, assim como maior trabalho teórico são necessários nesta área para permitir a predição do comportamento cinético nos sistemas com FSC (ZEHNDER & TREPP, 1993).

2- OBJETIVOS

Para a descrição da cinética de transferência de massa do processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono supercrítico (CO₂-SC), o coeficiente de transferência de massa (k_y) deve ser correlacionado com as propriedades do sistema. Assim, os objetivos desta pesquisa são:

- 1) determinar k_y a partir dos dados experimentais do processo de extração, considerando-se a variação da concentração de soluto na fase solvente, em função da velocidade de escoamento;
- 2) estabelecer metodologia de cálculo adequada para descrever as propriedades físicas e de transporte do sistema com FSC (emprego de correlações preditivas aplicáveis às condições de operação do sistema);
- 3) obter informações necessárias para o projeto e otimização de extratores industriais, o que inclui, além dos aspectos cinéticos do processo (item 1), a distribuição de equilíbrio do óleo entre as fases sólida e solvente (solubilidade);
- 4) determinar uma correlação adimensional que descreva a transferência de massa no processo de extração de óleo de pimenta-do-reino com dióxido de carbono supercrítico. Aliado a este estudo, deseja-se verificar a influência da convecção natural sobre a convecção forçada para o sistema FSC - óleo de pimenta-do-reino,

estabelecendo assim, os números adimensionais necessários para a determinação da correlação para o número de Sherwood;

5) óleos essenciais são substratos complexos formados por uma mistura de monoterpenos, sesquiterpenos, compostos oxigenados, e outros. Assim, para a avaliação dos mecanismos de transferência de massa do processo de extração é necessário que se determine a composição do óleo extraído com o FSC, para a caracterização do sistema;

6) empregar um modelo matemático, adequado ao sistema, que permita a simulação do processo, e assim estabelecer a base para o projeto de unidades industriais. O modelo deve descrever o processo de extração e simular a operação para as condições de processo desejadas, levando em consideração fatores como geometria do sistema, equilíbrio de fases e vazão de solvente.

3- REVISÃO DE LITERATURA

3.1- Propriedades Físicas

Para o desenvolvimento, projeto e “scale up” de processos de separação, o conhecimento das propriedades físicas e de transporte, como densidade e viscosidade do solvente, coeficiente binário de difusão e coeficiente de transferência de massa, é determinante para a avaliação dos fenômenos envolvidos. Assim, é fundamental o emprego de métodos simples e precisos para a predição destes parâmetros.

Teoricamente um FSC é estritamente definido como um fluido na região de temperatura e pressão igual ou maior do que as condições críticas. Em termos práticos, ou para considerações experimentais, a região de FSC de interesse é menos rigorosamente definida pelas condições delimitadas por $0,9 < T_r < 1,2$ e $P_r > 1,0$, em que T_r é a temperatura reduzida e P_r a pressão reduzida do sistema (PAULAITIS *et alii*, 1983).

A densidade de FSCs é comparável à densidade de líquidos, a viscosidade é geralmente uma ordem de magnitude menor, enquanto que a difusividade é uma ordem de magnitude maior do que a de líquidos (FERREIRA, 1991). Como resultado destas propriedades dos FSCs, a viscosidade cinemática destes fluidos é excepcionalmente pequena, se comparada com a de líquidos normais. Isto sugere que as forças de empuxo representam um papel significativo no processo, aumentando

assim a importância da convecção natural, como apresentado na seção 3.4 (DEBENEDETTI & REID, 1986; JONAS & LAMB, 1987).

Para o desenvolvimento de modelos de transferência de massa é necessário o conhecimento de três importantes propriedades: o coeficiente de difusão do soluto, a viscosidade do solvente (FSC) e a densidade da fase de FSC. Estas propriedades podem ser utilizadas para correlacionar o coeficiente de transferência de massa, descrevendo assim, a transferência de massa como função das propriedades do sistema (LIM *et alii*, 1989).

3.1.1- Densidade do Solvente

A solubilidade de um soluto é geralmente função da densidade do solvente. No caso de um solvente líquido perto do ponto crítico, a densidade aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, embora varie levemente com a pressão, nesta região. Acima da temperatura crítica, a densidade é função da temperatura e pressão, aumentando com o aumento da pressão e diminuindo com o aumento da temperatura (MARENTIS, 1988).

As propriedades físicas dos FSCs variam grandemente com as condições de estado destes fluidos, que é caracterizada pelo comportamento PVT (pressão, volume e temperatura) do sistema. As equações de estado (EDE) representam mais adequadamente este comportamento em sistemas com FSCs e permitem a determinação dos valores de densidade do solvente e/ou da mistura soluto/solvente para as diferentes composições obtidas (BRUNNER, 1994).

Uma equação de estado (EDE), como a equação de Peng-Robinson, que emprega as condições operacionais (temperatura e pressão), as condições críticas e o fator

acêntrico dos componentes da mistura e os parâmetros de interação binária, pode ser utilizada para o cálculo da densidade da mistura soluto/solvente obtida no processo de extração. A solução da EDE fornece o volume molar da mistura e, como consequência, a densidade da mesma (FERREIRA, 1991). Para o emprego da EDE devem ser consideradas as frações molares do soluto e do solvente (mistura pseudo-binária) e uma regra de mistura para avaliação dos parâmetros da equação.

O dióxido de carbono é o solvente supercrítico/subcrítico mais empregado, especialmente em operações com alimentos. Aliado às suas vantagens de processo como atoxidade, baixo custo e não inflamabilidade (FERREIRA, 1991), este solvente tem suas propriedades físicas bastante estudadas. Dentre estas propriedades citamos a densidade, visto que os valores para uma ampla faixa de temperatura e pressão foram determinados experimentalmente e estão apresentadas na literatura (ANGUS *et alii*, 1976).

3.1.2- Viscosidade do Solvente

A viscosidade é uma importante propriedade de transporte que influencia a eficiência da operação, a perda de carga e a transferência de massa do sistema. Sua determinação é necessária para a predição das taxas de transferência de massa do soluto da fase condensada para a fase solvente (BRUNNER, 1994; SOVOVÁ & PROCHÁZKA, 1993).

Para gases abaixo da pressão crítica (P_c), a viscosidade é essencialmente independente da pressão. Acima da pressão crítica esta afirmação não é mais verdadeira, e a viscosidade aumenta com o aumento da pressão. Na região de baixa densidade, abaixo de P_c , a viscosidade é aproximadamente proporcional à temperatura absoluta;

entretanto, no domínio $T_r > 1$ e $P_r > 1$, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, o que é um comportamento mais representativo de líquidos do que de gases (PAULAITIS *et alii*, 1983). Assim, a influência da pressão sobre a viscosidade deve ser considerada na escolha do método preditivo para esta propriedade, em sistemas com pressão maior do que P_c .

O efeito da pressão na viscosidade de misturas é primordialmente relacionado com a densidade da mistura. Assim, a viscosidade do fluido (ou da mistura) aumenta com o aumento da densidade, como consequência do aumento das forças intermoleculares, o que ocorre quando o espaçamento entre as moléculas do fluido é reduzido. Esta redução do espaçamento molecular resulta num aumento da viscosidade, como consequência da necessidade de maior força para tornar capaz o escoamento molecular (TILLY *et alii*, 1994).

Geralmente as viscosidades supercríticas tem valores entre 10^{-5} e 10^{-4} ($kg.s/m^2$), para uma faixa de P_r de 1,1 a 4 e de T_r de 1 a 1,1 (LIONG *et alii*, 1991).

De uma forma prática, a viscosidade dos sistemas com FSCs é aproximada ao valor da viscosidade da fase de FSC quando as misturas formadas por soluto e solvente podem ser consideradas como soluções infinitamente diluídas. Para o caso de misturas formadas por óleo essencial e FSC, esta aproximação não representa grandes desvios, considerando-se que a quantidade de óleo essencial solubilizada pelo solvente é pequena se comparada com a quantidade de solvente empregado (FERREIRA, 1991; LIM *et alii*, 1995).

O método de Reichemberg, desenvolvido para sistemas líquidos, é descrito pela equação abaixo e pode ser empregado para o cálculo da viscosidade em sistemas a alta pressão (REID *et alii*, 1988):

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + Q \frac{A. P_r^{3/2}}{B. P_r + (1 + C. P_r^D)^{-1}} \quad (3.1)$$

onde: A, B, C e D são constantes em função da temperatura reduzida (T_r); $Q=1,0$ para materiais não polares como o CO_2 ; μ_0 é a viscosidade a baixa pressão, calculada na mesma temperatura do sistema a alta pressão e μ a viscosidade a alta pressão.

Para o cálculo da viscosidade a baixa pressão, o método de Chung *et alii*, desenvolvido para a predição da viscosidade de gases a baixa pressão, é representado pela seguinte equação (REID *et alii*, 1988):

$$\mu_0 = 40,785 \frac{F_c (M_B \cdot T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (3.2)$$

onde: M_B = peso molecular do solvente

T = temperatura

V_c = volume crítico

Ω_v = integral de colisão [$f(T_r)$]

$F_c = 1 - 0.2756 \omega$

ω = fator acêntrico

De acordo com REID *et alii* (1988), os métodos preditivos de viscosidade para gases a baixa pressão apresentam uma estimativa de desvio entre os valores preditos e os experimentais, da ordem de 0,5 a 1,5%, para materiais não-polares como o CO_2 .

SOVOVÁ & PROCHÁZKA (1993) compararam vários métodos preditivos de viscosidade encontrados na literatura para sistemas com o CO_2 . Este estudo considerou amplas faixas de temperatura e pressão, permitindo a determinação da viscosidade de gás, líquido e gás denso (FSC). Os dados obtidos com as correlações estudadas foram comparados com dados experimentais para o CO_2 apresentados por Touloukian *et alii* (1975). Os métodos preditivos estudados pelos autores foram: a

teoria de Chapman-Enskog, Stiel & Thodos (1961), Lucas (REID *et alii*, 1988), Kestin *et alii* (1972), Autunin & Sakhabetdinov (1972), Vogel & Barkow (1986), Reichenberg e Chung (REID *et alii*, 1988) e a nova teoria de Vesovic *et alii* (1990). Com a comparação dos valores preditos com os dados experimentais os autores encontraram que as equações de Autunin & Sakhabetdinov (1972) e de Vesovic *et alii* (1990) melhor representam a viscosidade do CO₂ denso, sendo que a primeira correlação foi derivada para uma faixa de temperatura de 220 a 1300 K e pressões de até 1200 bar.

A correlação de Autunin & Sakhabetdinov (1972), para predição da viscosidade do CO₂ a altas pressões (SOVOVÁ & PROCHÁZKA, 1993) pode ser representada pelas seguintes equações:

$$\mu_0 = T_r^{0,5} \left(27,2246461 - \frac{16,6346068}{T_r} + \frac{4,66920556}{T_r^2} \right) \quad (3.3)$$

onde: μ_0 é a viscosidade a baixa pressão, calculada na mesma temperatura do sistema a alta pressão ($\mu Pa.s$) e T_r a temperatura reduzida. E para a viscosidade do solvente a alta pressão, a seguinte equação pode ser empregada (SOVOVÁ & PROCHÁZKA, 1993):

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 \frac{a_{ij} \rho_r^i}{T_r^j}\right) \quad (3.4)$$

onde: μ é a viscosidade na pressão do sistema ($\mu Pa.s$), μ_0 é calculado pela equação (3.3), ρ_r é a densidade reduzida do CO₂ e os coeficientes a_{ij} , determinados a partir de

dados experimentais para o CO₂ na faixa de temperatura de 220 a 1300 K e pressões de até 1200 bar, são (SOVOVÁ & PROCHÁZKA, 1993):

$$\begin{aligned}
 a_{10} &= 0,248566120 & a_{11} &= 0,004894942 \\
 a_{20} &= -0,37330066 & a_{21} &= 1,22753488 \\
 a_{30} &= 0,363854523 & a_{31} &= -0,774229021 \\
 a_{40} &= -0,0639070755 & a_{41} &= 0,142507049
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Existem vários métodos para a predição da viscosidade e, assim como a densidade, esta propriedade foi determinada experimentalmente para o dióxido de carbono, em amplas faixas de temperatura e pressão. Os resultados destas medidas foram compilados e são apresentados por STEPHAN & LUCAS (1979). Os valores apresentados por STEPHAN & LUCAS (1979) foram empregados por TAN *et alii*, (1988) e LIM *et alii* (1989) para descrever a viscosidade do CO₂-SC.

3.1.3- Coeficiente Binário de Difusão (D_{AB}) em Sistemas com FSC

O coeficiente binário de difusão ou difusividade é um importante parâmetro de transporte no cálculo da transferência de massa de um sistema, e a habilidade em predizê-lo representa maior precisão no dimensionamento e desenvolvimento de unidades de extração com FSC (EFSC) (ESQUÍVEL, 1994; RIAZI & WHITSON, 1993; LIONG *et alii*, 1991).

Embora nas últimas décadas muitas correlações e procedimentos tenham sido desenvolvidos para estimar a viscosidade e a condutividade térmica em vários sistemas, menor importância tem sido dada para a predição do coeficiente de difusão

em pressões elevadas. Isto é devido às dificuldades na determinação experimental da difusividade, pois os métodos tradicionais de medida das propriedades de transporte não são bem adaptados à estudos com alta pressão. Assim, os valores reportados em literatura não apresentam alta precisão, principalmente para sistemas onde altas pressões estão envolvidas, pois estes sistemas representam comportamentos altamente não ideais, que não são prontamente descritos por modelos matemáticos preditivos (LIONG *et alii*, 1991; FUNAZUKURI *et alii*, 1992; RIAZI & WHITSON, 1993).

Como conseqüência desta deficiência em dados experimentais, são poucos os modelos teóricos e empíricos para a predição do coeficiente de difusão, ou seja, o mecanismo de difusão de um soluto em um FSC ainda não está bem estabelecido. Apesar desta deficiência teórica e experimental, existem duas abordagens principais para a predição de D_{AB} em sistemas a alta pressão (FUNAZUKURI *et alii*, 1992; CHEN, 1983; DEBENEDETTI, 1984; CATCHPOLE & KING, 1994; LIONG *et alii*, 1991).

A primeira abordagem é baseada na teoria cinética, derivada do modelo de auto-difusão de Enskog, que representa uma tentativa teórica de prever o efeito da pressão na difusividade de gases densos. Nesta teoria admite-se que o gás é constituído por esferas densamente rígidas e a correlação é baseada no diâmetro molecular médio entre as partículas de soluto e solvente (LIONG *et alii*, 1991), em que considera-se que o gás denso se comporta como o gás a baixa pressão, exceto pela freqüência de colisões entre as partículas, maior no caso dos FSCs. Assim, esta abordagem prevê o comportamento da difusão a alta pressão através da difusividade à baixa densidade (ESQUÍVEL, 1994; CATCHPOLE & KING, 1994).

De acordo com ESQUÍVEL (1994), o maior número de dados experimentais disponíveis em literatura tem indicado que os valores para o coeficiente de difusão preditos por correlações baseadas na teoria da esfera rígida apresentam grandes desvios em relação aos dados experimentais, e que esta teoria falha redondamente na

predição do coeficiente de difusão em sistemas com FSCs, quando em condições de altos valores de viscosidade do solvente (altas pressões) (DEBENEDETTI, 1984; CHEN, 1983).

A segunda abordagem é baseada na teoria hidrodinâmica, a partir de uma equação modificada de Stokes-Einstein, da qual inúmeras correlações para D_{AB} são derivadas. De acordo com esta teoria, as correlações requerem a predição da viscosidade do solvente a uma dada condição de temperatura e pressão, e uma estimativa do volume molar do soluto, tanto no ponto de ebulição como no ponto crítico (CATCHPOLE & KING, 1994).

Dentre as correlações disponíveis em literatura para predição de D_{AB} e baseadas na teoria hidrodinâmica, podemos citar as correlações testadas para sistemas com FSC e comparadas com dados experimentais: Wilke-Chang, Scheibel, Reddy & Doraiswamy, Lysis & Ratcliff e Sassiati *et alii* (SASSIATI *et alii*, 1987; DEBENEDETTI, 1984; REID *et alii*, 1977; REID *et alii*, 1988; CATCHPOLE & KING, 1994), onde o coeficiente de difusão é descrito como uma função inversa da viscosidade do solvente, do volume molar do soluto, volume molar do solvente (para o caso da equação de Reddy-Doraiswamy) e do raio de giração do soluto e do solvente.

A correlação baseada na teoria hidrodinâmica mais empregada para a predição de D_{AB} em sistemas com FSC é a correlação de **Wilke-Chang**, que foi determinada para predizer o coeficiente de difusão em líquidos, e que estima D_{AB} a baixas pressões. Esta correlação permite a predição do coeficiente de difusão para misturas líquidas binárias à diluição infinita. A equação de Wilke-Chang é representada pela seguinte equação (RIAZI & WHITSON, 1993; REID *et alii*, 1988):

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3.6)$$

onde: D_{AB} = coeficiente binário de difusão (cm^2/s)

ϕ = fator de associação do solvente (1,0 para o CO_2) (*adimensional*)

M_B = peso molecular do solvente (g/mol)

T = temperatura (K)

μ_B = viscosidade do solvente (cP)

V_A = volume molar do soluto (cm^3/mol)

O valor de D_{AB} é inversamente proporcional ao volume molar do soluto (equação 3.6), ou seja, varia inversamente com o peso molecular e a estrutura molecular do soluto, variáveis que definem o volume molar. SASSIAT *et alii* (1987) determinaram o coeficiente de difusão de vários compostos aromáticos em dióxido de carbono supercrítico, obtendo uma relação linear entre $\log D_{AB}$ e $\log V_A$, em condições constantes de densidade do sistema. Determinaram também que, para densidades maiores do que $0,6 g/cm^3$, a inclinação da reta ($\log D_{AB} \times \log V_A$) é $-0,60 \pm 0,05$, o que é consistente com a equação de Wilke-Chang (equação 3.6) (REID *et alii*, 1988), onde D_{AB} é inversamente proporcional a $V_A^{0,6}$ para um sistema líquido a baixa pressão.

Várias correlações preditivas para D_{AB} , baseadas na equação de Stokes-Einstein, foram empregadas por DEBENEDETTI & REID (1986), e os resultados comparados com valores experimentais para sistemas formados por naftaleno em etileno supercrítico. Em todos os casos as correlações empregadas superestimaram os valores observados de D_{AB} , com exceção da equação de Wilke-Chang. Para a difusão de vários solutos sólidos em CO_2 supercrítico, os autores também observaram que a equação de Wilke-Chang apresentou valores significativamente melhores do que as outras equações testadas (correlações propostas por Scheibel, 1954; Reddy & Doraiswamy, 1967 e Lysis & Ratcliff, 1968) (LIONG *et alii*, 1991; DEBENEDETTI & REID, 1986).

Apesar da equação de Wilke-Chang ter sido descrita para sistemas em diluição infinita, parece importante que para sistemas onde o solvente represente a maior parte

da mistura, o volume molar e o peso molecular do solvente sejam considerados. A equação de **Reddy & Doraiswamy** (REID *et alii*, 1977), também desenvolvida para estimativa de D_{AB} à diluição infinita, pode representar uma alternativa para o cálculo do coeficiente de difusão para sistemas com FSC, pois apresenta a contribuição do volume molar do solvente. As equação é apresentada como segue:

$$D_{AB} = \frac{K' M_B^{1/2} T}{\mu_B (V_A V_B)^{1/3}} \quad (3.7)$$

$$\text{onde: } K' = \begin{cases} 10 \times 10^{-8} \therefore \frac{V_B}{V_A} \leq 1,5 \\ 8,5 \times 10^{-8} \therefore \frac{V_B}{V_A} \geq 1,5 \end{cases}$$

V_B = volume molar do solvente ($cm^3/gmol$)

V_A = volume molar do soluto ($cm^3/gmol$)

μ_B = viscosidade do solvente (cP)

Para pressões baixas ou moderadas (abaixo ou próximo da pressão crítica) o coeficiente de difusão varia inversamente com a pressão ou densidade. No caso de altas pressões (acima de P_c), o produto $D_{AB}P$, ou $D_{AB}\rho$ não é mais constante, mas diminui com o aumento de P ou de ρ , embora seja possível se obter um comportamento diferenciado nos produtos $D_{AB}P$ e $D_{AB}\rho$ com o aumento da pressão pois a densidade é proporcional à pressão somente em baixas pressões, e a não idealidade dos gases (com conseqüente efeito sobre a densidade do sistema) torna-se importante. De acordo com PAULAITIS *et alii* (1983) a variação de D_{AB} com a pressão, acima de P_c é aproximadamente proporcional a $P^{-1/2}$. Além disto, D_{AB} é essencialmente independente da composição em baixas pressões, entretanto, para altas pressões, onde a fase gasosa deve desviar significativamente da idealidade, algum

efeito, embora pequeno, da composição do sistema sobre D_{AB} pode ser notado (REID *et alii*, 1988).

Nas proximidades do ponto crítico o processo difusional apresenta um comportamento bastante peculiar (descontinuidade), tendendo a zero no baixo ponto crítico final ($P_r=1,09$ para o sistema CO_2 -naftaleno) e descrevendo um aumento abrupto com o afastamento de P_c (acima) (PAULAITIS *et alii*, 1983).

Os coeficientes de difusão diminuem com o aumento da pressão do sistema (acima de P_c), devido a um incremento na frequência de colisões entre as moléculas e a uma redução do percurso livre médio das moléculas, o que restringe a difusão (FEIST & SCHNEIDER, 1982), se afastando, assim, do comportamento descrito pela teoria hidrodinâmica (relação linear de D_{AB} com a pressão) (DEBENEDETTI, 1984). Para pressões elevadas o D_{AB} deve, então, ser relacionado com a densidade do sistema, pois esta medida considera o efeito da velocidade de colisão (temperatura) e da distância entre partículas (diminui com a densidade, se aproximando do comportamento de gases).

Alguns autores estabelecem uma relação linear entre D_{AB} e densidade do sistema, à temperatura constante (DEBENEDETTI & REID, 1986; FEIST & SCHNEIDER, 1982) e, para pressões mais altas do que a pressão crítica, LIM *et alii* (1989) determinaram uma relação analítica entre D_{AB} e ρ através do emprego de dados experimentais para um sistema formado por CO_2 e naftaleno, obtidos por Tsekhanskaya. A correlação é apresentada pela seguinte equação:

$$D_{AB} = (3,3531 \times 10^{-4}), 10^{-0,686 \cdot \rho} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (3.8)$$

onde: ρ é a densidade do CO_2 em g/cm^3

Existem poucos estudos para determinação experimental do coeficiente binário de difusão a alta pressão. O estudo mais recente está relacionado com sistemas com FSC, em misturas com traços de soluto, ou sistemas contendo hélio como um dos componentes. Devido a deficiência em métodos para estimar D_{AB} a alta pressão, o método proposto por Takahashi (REID *et alii*, 1988) é a alternativa para correlacionar valores a alta pressão a partir de dados estimados para baixa pressão. A correlação é baseada na teoria dos estados correspondentes e derivada da teoria das esferas rígidas, que é extensamente discutida por LIONG *et alii* (1991); FUNAZUKURI *et alii* (1992) e DEBENEDETTI & REID (1986), e pode ser representada pela seguinte equação (REID *et alii*, 1988):

$$\frac{D_{AB}P}{(D_{AB}P)^+} = f(T_r, P_r) \quad (3.9)$$

onde: D_{AB} = coeficiente de difusão (cm^2/s)

P = pressão (*bar*)

O superscrito “+” indica que valores a baixa pressão são empregados

A função $f(T_r, P_r)$ é determinada através da Figura 3.1, onde os valores pseudo críticos do sistema (T_c, P_c) são empregados para o cálculo das propriedades reduzidas, e são obtidos como segue (REID *et alii*, 1988):

$$\begin{aligned} T_c &= y_A T_{cA} + y_B T_{cB} \\ P_c &= y_A P_{cA} + y_B P_{cB} \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde: y_A, y_B são as frações molares das fases soluto e solvente respectivamente

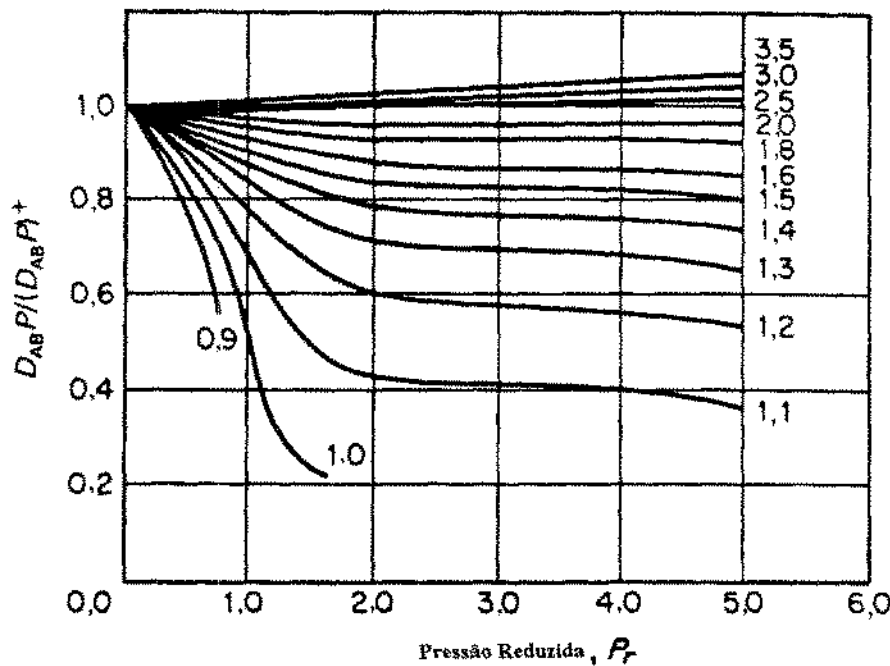


Figura 3.1- Correlação de Takahashi para o efeito da pressão e temperatura no coeficiente de difusão binário (REID *et alii*, 1988)

As difusividades em líquidos à pressões moderadas são da ordem de 10^4 - 10^5 vezes mais baixas do que em gases. Para sistemas à altas pressões, perto do ponto crítico (T_c e P_c), este fator se reduz para menos de 10 vezes menor do que para gases.

Em geral, o coeficiente binário de difusão para solutos em gases supercríticos é da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para P_r entre 1 e 5 e T_r entre 1 e 2 (intermediário entre gases e líquidos). Este valor se aproxima da difusividade de líquidos, devido ao comportamento apresentado pela viscosidade (similar a de gases) e pela densidade (similar a de líquidos) dos sistemas supercríticos (FERREIRA, 1991; PAULAITIS, 1983) (observar equação 3.6).

Uma revisão de dados experimentais de D_{AB} apresentada por DEBENEDETTI & REID (1986) indica que valores de difusividade se encontram na região de 10^{-5} a 10^{-3} cm^2/s . Esta faixa de valores para D_{AB} é maior do que o valor esperado para soluções líquidas ($\sim 10^{-5}$ cm^2/s) e muito mais baixo do que o valor esperado para soluções de misturas gasosas a baixa pressão ($\sim 10^{-1}$ cm^2/s). Esta comparação não significa, entretanto, que as difusividades em FSCs sejam menores, uma vez que os gradientes de concentração e as densidades molares são usualmente muito maiores do que para gases (LIONG *et alii*, 1991; PAULAITIS *et alii*, 1983).

3.1.4- Coeficiente de Transferência de Massa

Como o comportamento do escoamento em um leito fixo é complexo, torna-se necessário o desenvolvimento de correlações semiempíricas que descrevam a transferência de massa entre as fases soluto e solvente. Estas correlações são equações de números adimensionais, onde o número de Sherwood é escrito como uma função de Reynolds e Schmidt, e eventualmente de Grashof mássico. O coeficiente de transferência de massa, que é representado pelo número adimensional de Sherwood nas correlações empíricas, é uma função de fatores como densidade e viscosidade do solvente, difusividade (na temperatura e pressão do sistema), porosidade do leito, tamanho de partícula e velocidade do solvente (taxa de escoamento de solvente).

Na faixa de pressão e temperatura onde comumente são realizadas as extrações com FSCs, não existe uma correlação genericamente empregada para a predição do coeficiente de transferência de massa. As correlações adimensionais conhecidas (equações de Sherwood), desenvolvidas para líquidos, provavelmente não são

aceitáveis para predizer a cinética de transferência de massa nestes sistemas, pois o comportamento dos gases densos é altamente não ideal.

O k_y pode ser descrito por dois métodos. O primeiro, o método “não estacionário”, define o k_y através da avaliação da variação da concentração de soluto na fase solvente, com o tempo de extração (em um ponto fixo do extrator). O segundo é o método “quasi-estacionário”, que utiliza os valores de diferença de concentração de soluto na fase supercrítica, entre a entrada e saída do extrator (ZEHNDER & TREPP, 1993).

Para um processo de extração em leito fixo, que emprega o método dinâmico na determinação da concentração de equilíbrio, com o soluto continuamente removido pelo FSC (FERREIRA, 1991), o procedimento “quasi-estacionário” para o cálculo de k_y é mais adequado por serem obtidos valores de concentração de soluto na fase solvente na saída do extrator.

Os aspectos cinéticos são comumente expressos em termos do coeficiente de transferência de massa (k_y) que é definido por (PAULAITIS *et alii*, 1983; SATTERFIELD, 1981; ZEHNDER & TREPP, 1993):

$$N_{ca} = k_y \cdot \rho \cdot \Delta \bar{y} \quad (3.11)$$

onde: N_{ca} é a taxa constante de transferência de massa ($kg \text{ óleo}/m^2 \cdot s$), calculada considerando a etapa de taxa constante de extração ($kg \text{ óleo}/s$) e a área interfacial de transferência de massa (m^2) (FERREIRA *et alii*, 1993). $\Delta \bar{y}$ representa a força motriz para transferência de massa, ou variação de concentração média no leito, durante o período de taxa de extração constante ($kg \text{ óleo}/kg \text{ CO}_2$), ρ é a densidade do CO_2 ($kg \text{ CO}_2/m^3$) e k_y é o coeficiente de transferência de massa (m/s).

O valor de $\Delta \bar{y}$ pode ser calculado através da seguinte equação, que representa uma diferença de concentração média logarítmica, e foi baseada na equação apresentada por ZEHNDER & TREPP (1993) para uma variação na densidade:

$$\Delta \bar{y} = \frac{(y^* - y_{entrada}) - (y^* - y_{cte})}{\ln \frac{(y^* - y_{entrada})}{(y^* - y_{cte})}} \quad (3.12)$$

onde: y^* representa a solubilidade do soluto na fase de FSC (concentração de equilíbrio entre as fases), em uma determinada condição de temperatura e pressão. $y_{entrada}$ é o estado de referência ou a concentração de óleo na fase solvente na entrada do extrator (para CO₂ puro: $y_{entrada} = 0$). y_{cte} é a concentração de óleo no solvente na saída do extrator, calculada utilizando os dados da etapa de taxa constante de extração (TCE) (ver seção 4.1.4).

O emprego da diferença média logarítmica para o cálculo do coeficiente de transferência de massa é uma aproximação baseada na consideração de solução diluída, na qual tanto a curva de equilíbrio como a de operação são aproximadas a uma reta. Além disto, assume-se que o fluido não interage com a fase sólida, e que a transferência de massa se processa da fase sólida para a fase fluida, que se comporta como um meio estagnado (GEANKOPLIS, 1993).

O coeficiente de transferência de massa (k_y) é o parâmetro de transferência de massa que depende da velocidade de escoamento do solvente, da geometria do sistema, do tamanho das partículas de sólidos que formam o leito (grau de exposição do soluto ao solvente) e das condições operacionais (temperatura e pressão do solvente) (BULLEY *et alii*, 1984; MANDELBAUM & BÖHM, 1973).

3.1.5- Concentração de Equilíbrio (Solubilidade)

A solubilidade é um fator que, juntamente com a seletividade do solvente por determinados componentes da mistura (soluto), representa os aspectos termodinâmicos do sistema.

Para processos de extração, a solubilidade do soluto depende do equilíbrio entre as fases presentes no sistema. Em leitos fixos formados por uma matriz sólida que contém o material a ser extraído, o equilíbrio deve ser considerado entre as fases sólida (matriz), soluto e solvente.

BULLEY *et alii* (1984) e LEE *et alii* (1986) observaram que, em processo de extração de óleo com CO₂ a alta pressão, a solubilidade do soluto não é função da quantidade de material presente na matriz sólida. Isto evidencia que o sólido se comporta como uma matriz inerte, sem interação com o soluto.

Assim, para a determinação da concentração de equilíbrio, em sistemas formados por FSC e um soluto distribuído em uma matriz sólida, parece conveniente a consideração de matriz inerte, o que permite a determinação do equilíbrio entre as fases soluto e solvente (FERREIRA, 1991; FERREIRA & MEIRELES PETENATE, 1990; QUEIROZ *et alii*, 1992).

De acordo com BRUNNER (1994), sistemas complexos podem ser simplificados considerando-se o soluto como uma substância pseudo-pura. A solubilidade do composto pseudo-puro no solvente supercrítico (concentração de equilíbrio entre as fases) é determinada a partir da etapa de taxa constante de extração (ver seção 4.3.2) (CYGNAROWICZ-PROVOST *et alii*, 1995).

3.2- Modelo Matemático para Extratores em Leito Fixo

O conhecimento das taxas de transferência de massa durante a operação de extração é uma necessidade para o projeto e “scale up” de um processo. Estas taxas são controladas pela combinação das resistências interna e externa, e possivelmente pela cinética que descreve a liberação do extrato da fase sólida para a fase solvente, que contribuem para a taxa de transferência global do sistema. Assim, o emprego de condições que favoreçam o equilíbrio de fases (solubilidade do soluto na fase de FSC) eleva as taxas de transferência de massa (JONES, 1991; FERRUA, 1993).

A resistência interna à transferência de massa é avaliada considerando-se o coeficiente de difusão efetivo (D_{efe}), que descreve as taxas de transferência de massa quando a convecção natural não está presente (DEBENEDETTI, 1984). O coeficiente de difusão efetivo (D_{efe}) é relacionado com D_{AB} através da porosidade das partículas que formam o leito de sólidos (ϵ_p), [$D_{efe} = D_{AB} \cdot \epsilon_p / (2 - \epsilon_p)$], como descrito por GOTO *et alii*, 1990.

De acordo com PEKER *et alii* (1992), valores do produto entre o Biot de massa e o coeficiente de partição (m), superiores a 5 ($Bi_M \cdot m \gg 5$), indicam que a resistência interna à partícula (processo difusivo) predominam sobre a resistência à transferência de massa externa. Bi_M , ($k_y R_p / D_{efe}$), é uma função inversa do coeficiente de difusão efetivo, e deve ser avaliado para determinar a influência dos mecanismos de transferência de massa, interno e externo, sobre o processo global (DEBENEDETTI, 1984; FERRUA, 1993).

Para o processo de dessorção de carvão ativado em CO_2 -SC, SRINIVASAN *et alii* (1990) obtiveram valores de Bi_M variando de 3,37 a 4,90 ($m=1$), os quais aumentam com a vazão de solvente ($0,1 < Re < 0,95$). Os autores sugerem que a comparação de Bi_M com o valor 5 indica a presença da resistência intrapartícula. PEKER *et alii*

(1992), no processo de extração de cafeína com $\text{CO}_2\text{-SC}$, encontraram $\text{Bi}_M.m$ de 0,6 a 20; com os valores de $\text{Bi}_M > 5$ obtidos para $\text{Re} > 20$.

A extração de óleos essenciais com solventes supercríticos, como já foi citado anteriormente é um processo bastante atrativo se comparado com processos convencionais como extração com solventes orgânicos ou destilação a vapor. Entretanto, a transferência de massa nestes sistemas não é simples de ser investigada, principalmente pela complexidade do soluto e devido à afinidade de diversas classes de compostos da fase soluto pelo solvente supercrítico (SC). Assim, para o modelamento destes sistemas, a cinética de transferência de massa, bem como os aspectos termodinâmicos do sistema (composição de equilíbrio, seletividade e solubilidade) devem ser bem descritos (COMITI & RENAUD, 1991; FERREIRA *et alii*, 1992; REVERCHON, 1992; ZEHNDER & TREPP, 1993).

O processo de extração de óleo essencial com solvente supercrítico é uma operação em estado não estacionário, onde em qualquer posição do leito a concentração de óleo varia continuamente até que o equilíbrio seja alcançado. Uma vez que estamos tratando de um processo em leito fixo, a variação do teor de óleo ocorre como função do tempo de extração e da posição do leito de sólidos.

De acordo com ESQUÍVEL (1994) existem poucos dados experimentais, apresentados na literatura, sobre o coeficiente de transferência de massa (k_y) em sistemas formados por FSC e produtos naturais. Esta limitação quanto ao aspecto cinético dos processos de extração se deve à dificuldade de avaliação do perfil de concentração de soluto na fase solvente, pois a composição do soluto, para produtos naturais, varia de acordo com as características do extrato e da matriz sólida (sazonalidade) e com o tempo de extração.

Na determinação de um modelo de transferência de massa que descreva a dependência da concentração de soluto com o tempo de extração e do comprimento do leito de sólidos, a taxa de extração é descrita em função do coeficiente global

volumétrico de transferência de massa (K_a) na fase sólida ou na fase de FSC. K_a é determinado a partir de k_y e através das seguintes equações (PÁVLOV *et alii*, 1981):

$$M = K_{\Delta y} \cdot \overline{\Delta y} \cdot A_T \quad (3.13)$$

onde: M é a taxa de extração de soluto ($kg \text{ óleo } /s$) considerando o período de TCE, $K_{\Delta y}$ é o coeficiente específico de transferência de massa ($kg \text{ óleo}/m^2 \cdot s$) e A_T a área de transferência de massa (m^2).

A área de transferência de massa (A_T) é definida através da seguinte equação (TREYBAL, 1981):

$$A_T = S \cdot (a\psi) \cdot H_l \quad (3.14)$$

onde: S é a área da secção transversal do extrator (m^2); $(a\psi)$ é a área específica de transferência de massa (m^2/m^3) e H_l é o comprimento do leito de sólidos (m).

Assim, como o sistema é formado por uma única fase fluida, podemos considerar que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa (K_a em $kg \text{ CO}_2/m^3 \cdot s$) é equivalente ao coeficiente parcial de transferência de massa (k_y), também volumétrico. Desta forma K_a pode ser determinado através da seguinte conversão, empregando-se as equações 3.12, 3.14 e 3.15 (PÁVLOV *et alii*, 1981):

$$K_a = \frac{M}{\overline{\Delta y} \cdot S \cdot H_l} \quad (3.15)$$

3.2.1- Considerações para Aplicação do Modelo

As operações de EFSC envolvem tipicamente misturas complexas, como óleos essenciais em CO₂-SC, onde dados de equilíbrio de fases (concentração de equilíbrio) e de transferência de massa para um sistema específico praticamente não são disponíveis em literatura.

O modelo aplicado ao processo de extração em leito fixo deve adotar algumas considerações para simplificação (LEE *et alii*, 1986; BARTLE *et alii*, 1990; MADRAS *et alii*, 1994; REVERCHON *et alii*, 1993; REVERCHON & OSSÉO, 1994):

- 1) o escoamento é empistonado: o perfil de velocidade do solvente é completamente desenvolvido;
- 2) a dispersão axial é desprezada: a velocidade do solvente é uniforme;
- 3) as propriedades do sistema como temperatura, pressão e velocidade do solvente são mantidas constantes durante a extração;
- 4) o leito fixo é formado por partículas de mesmo tamanho e esféricas, onde o soluto é uniformemente distribuído;
- 5) a resistência à transferência de massa na fase sólida é zero (baseado na transferência convectiva de massa): considera-se que não existe interação molecular entre o soluto e a fase sólida;
- 6) o soluto é um composto simples: para efeito de transferência de massa do sistema, considera-se soluto e solvente como uma mistura pseudo-binária;
- 7) o coeficiente binário de difusão (D_{AB}) é independente do tamanho das partículas de sólidos: é função do volume molar do soluto;

8) os gradientes de concentração radial são desprezados: modelo unidimensional de transferência de massa.

O emprego destas considerações para a aplicação de um modelo de transferência de massa implica na obtenção de um k_y descrito para a transferência de massa na fase fluída (supercrítica).

3.2.2- Curva de Extração

As operações de extração com FSCs, com respeito ao tempo de extração, podem ser divididas em três etapas (LEE *et alii*, 1986; BULLEY *et alii*, 1984; FERREIRA, 1991; FERREIRA *et alii*, 1992):

- 1) etapa de taxa constante de extração (TCE), onde a superfície externa das partículas está completamente coberta de óleo;
- 2) etapa de taxa decrescente de extração, onde aparecem falhas na camada superficial de óleo que cobre as partículas;
- 3) etapa de difusão, caracterizada pela difusão do óleo de dentro das partículas e através do seio do fluido. Esta etapa é observada experimentalmente e desconsiderada na hipótese 5 (seção 3.2.1). Geralmente a avaliação desta etapa é realizada através da definição de k_s (coeficiente de transferência de massa na fase sólida).

DEAN & KANE (1993) verificaram que as duas primeiras etapas da curva de extração representam mais de 70% do processo, sendo que aproximadamente 50% da

eficiência do processo é devida à etapa de taxa constante de extração, ou seja, para se obter 99% de recuperação de soluto da matriz sólida, o tempo de extração requerido é aproximadamente 10 vezes maior do que o necessário para uma recuperação de 50% do soluto. Assim, o sistema pode ser modelado considerando-se somente o processo convectivo de transferência de massa (fenômeno de superfície) e desta forma o coeficiente de transferência de massa pode ser representado pela transferência de massa na fase solvente, ou fase fluida. Com base nestas considerações, pode-se admitir que as seguintes equações para o balanço material são válidas para este sistema (BULLEY *et alii*, 1984; SCHAEFFER *et alii*, 1989; FERREIRA, 1991; BARTLE *et alii*, 1990; FERREIRA *et alii*, 1992):

Fase solvente:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} = K_a (y^* - y) \quad (3.16)$$

Fase sólida:

$$(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial x}{\partial t} = K_a (y^* - y) \quad (3.17)$$

Curva de extração:

$$E = u \int_0^{t_f} y(t, H_1) \cdot dt \quad (3.18)$$

onde: ε é a porosidade do leito; ρ_s a densidade do soluto ($kg \text{ óleo}/m^3$); K_a é o coeficiente global volumétrico de transferência de massa ($kg \text{ CO}_2 /m^3 \cdot s$); U é a velocidade superficial do solvente (m/s); E é a massa de soluto extraído ($kg \text{ óleo}$); u é a vazão de solvente ($kg \text{ CO}_2/s$); h é a posição no leito de sólidos (m); H_l é o comprimento do leito (m); t é o tempo de extração (s), t_f é o tempo final de extração para cada etapa (s), considerando as respectivas equações para o perfil de concentração na fase solvente (ver desenvolvimento do modelo no capítulo 7). Finalmente, x ($kg \text{ óleo}/kg \text{ sólido}$) e y ($kg \text{ óleo}/kg \text{ solvente}$) são as concentrações nas fases sólida e solvente, em base livre de sólidos, respectivamente.

Técnicas de simulação e otimização (aplicação de um modelo que descreva o processo) são amplamente utilizadas na indústria para reduzir as etapas de estudo em plantas pilotos, necessárias ao desenvolvimento de um processo. Estas técnicas permitem a exploração de uma grande faixa de condições de operação e configuração de processos para a otimização da operação (CYGNAROWICZ & SEIDER, 1991). A simulação de sistemas complexos como os sistemas com FSCs requer modelos complexos, de difícil aplicação devido à complexidade na obtenção de dados experimentais específicos em processos a alta pressão. Assim, o emprego de considerações sobre o modelo (listadas anteriormente) que permitam sua simplificação, são viáveis e aceitas.

O emprego de um modelo para descrever a transferência de massa de um sistema é útil como método de extrapolação, o que pode reduzir consideravelmente o tempo necessário para se obter resultados quantitativos no processo de extração e determinar a geometria do sistema. Assim, o modelo deve ser capaz de descrever apropriadamente a curva de extração, como função das variáveis de processo, e indicar a redução da taxa de transferência de massa, que ocorre na etapa de taxa decrescente de extração (BARTLE *et alii*, 1990).

3.3- Número de Schmidt (Sc) para FSC

Talvez a relação mais comum entre a transferência de massa por difusão e as propriedades do sistema seja obtida através do número de Schmidt, que relaciona a difusividade com a viscosidade e densidade do fluido, e é definido como $(\mu/\rho D_{AB})$. Para soluções aquosas e líquidos orgânicos, os números de Schmidt são geralmente da ordem de 10^3 e para misturas gasosas a baixa pressão, este grupo adimensional se aproxima de 1. No caso de solutos em FSCs, o número de Schmidt apresenta valores entre estes dois extremos, sendo aproximadamente 10 para o dióxido de carbono na faixa de $1,0 < T_r < 1,3$ e $1,0 < P_r < 4$ (PAULAITIS *et alii*, 1983; RIAZI & WHITSON, 1993).

Além das propriedades físicas, já discutidas anteriormente, os FSCs apresentam número de Schmidt duas ordens de magnitude mais baixos do que os valores correspondentes de líquidos. O número de Prandtl (número adimensional da transferência de calor correspondente ao Sc) para estes sistemas também é similar ao valor para líquidos. Este comportamento apresentado por estes sistemas certamente é mais do que suficiente para justificar o estudo da transferência de massa em sistemas com FSCs (DEBENEDETTI, 1984).

3.4- Convecção Natural em Sistemas com FSC

Se um fluido escoar devido ao efeito da diferença de densidade no meio, resultante de diferenças de concentração e de temperatura, sob a ação da gravidade, o processo é chamado de convecção natural. As diferenças de densidades nestes processos produzem um aumento do efeito das forças de empuxo, que geram o escoamento.

A principal diferença entre a convecção natural e a forçada está exatamente na natureza da geração do escoamento. Geralmente na convecção forçada, o escoamento externamente imposto, é conhecido, enquanto que na convecção natural o escoamento resulta de uma interação das diferenças de densidade com a força gravitacional, e desta forma está invariavelmente ligado e dependente das variações no meio, de temperatura (transferência de calor) e concentração (transferência de massa) (JALURIA, 1980).

Assim, a convecção natural depende, não somente da geometria das partículas que formam o leito de sólidos e das propriedades do fluido, mas também das diferenças de concentração e densidades provenientes do processo de transferência de massa (MANDELBAUM & BÖHM, 1973).

A maior contribuição da convecção natural ao processo de transferência de massa em FSCs vem das altas variações de densidade que são gerados quando um soluto se dissolve na fase de FSC. Isto é amplamente demonstrado pelos grandes volumes parciais molares característicos dos sistemas soluto-FSC, particularmente nas regiões de alta compressibilidade (LIONG *et alii*, 1991).

LIM *et alii* (1989) estudaram o efeito da pressão na diferença de densidade do meio, para um sistema formado por CO₂ e naftaleno, e observaram a presença de grandes variações na densidade (diferença entre a densidade do fluido puro e da mistura soluto-solvente em equilíbrio) na região de alta pressão (maior que P_c). Este comportamento é apresentado na Figura 3.2.

Após a determinação dos coeficientes de transferência de massa, para as condições experimentais empregadas, estes coeficientes devem ser correlacionados como função de variáveis independentes significantes, que permitam a descrição da transferência de massa entre a fase fluída e o leito de sólidos (para extração em leito fixo), de acordo com as variáveis de processo (LIM *et alii*, 1989).

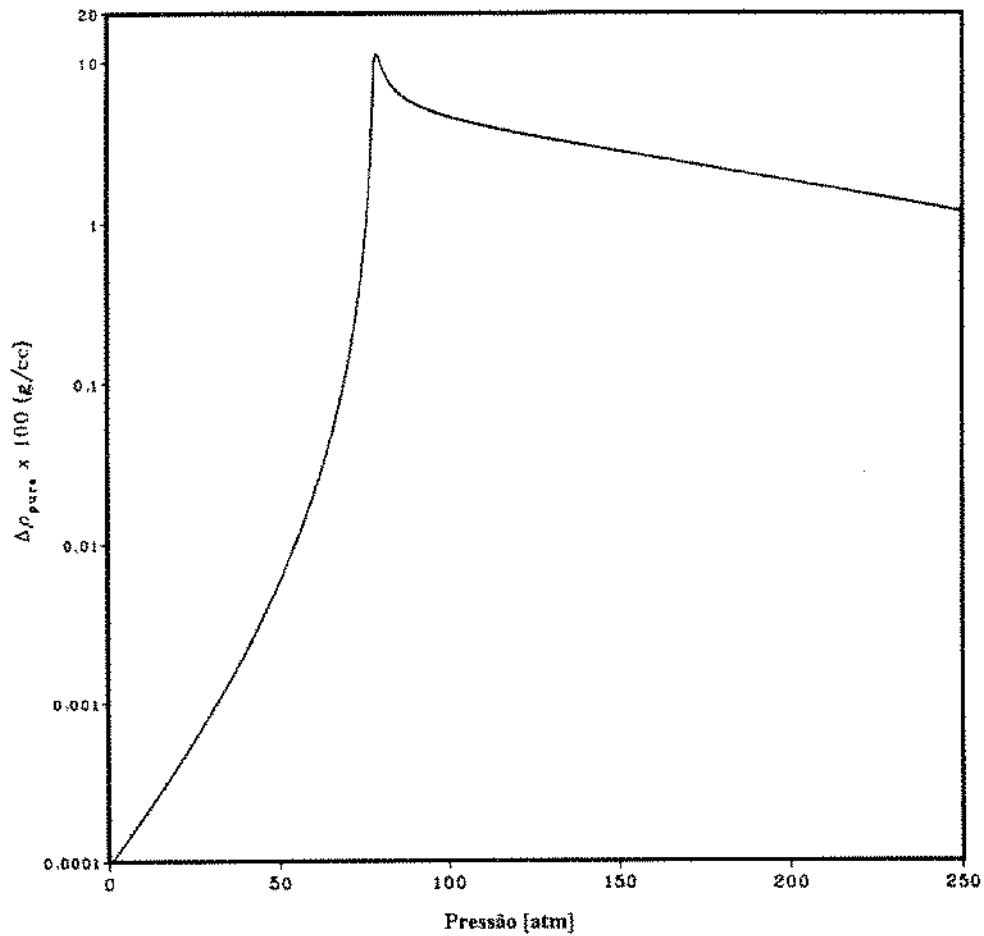


Figura 3.2- Efeito da pressão na diferença de densidade entre a mistura de equilíbrio (naftaleno e CO_2) e o CO_2 puro a 35°C ($\Delta\rho_{\text{puro}} = \rho_{\text{equilíbrio}} - \rho_{\text{CO}_2}$) (LIM *et alii*, 1989)

Como, geralmente, as velocidades de escoamento na convecção natural são muito menores do que na convecção forçada, a descrição da transferência de massa através de números adimensionais normalmente desconsidera a influência da convecção natural. Assim as correlações para a taxa de dissolução de um soluto em um FSC se restringem a equações para o número de Sherwood da seguinte forma (DEBENEDETTI & REID, 1986):

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (3.19)$$

onde: Sh , Re , e Sc são os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente.

KARABELAS *et alii* (1971) e LIM *et alii* (1989) sugerem que, para uma grande faixa de número de Reynolds, a equação (3.19) pode ser escrita da seguinte forma:

$$Sh = c \cdot Re^d \cdot Sc^{1/3} \quad (3.20)$$

onde: “ c ” e “ d ” são parâmetros determinados a partir de resultados experimentais.

A consistência de correlações adimensionais com o formato das equações (3.19 e 3.20), para a descrição de sistemas com FSCs, foi primeiramente investigada por DEBENEDETTI (1984). O autor sugere que, para escoamentos em leito fixo, o emprego das equações (3.19 e 3.20) pode ser completamente inaceitável em operações com FSC (ZEHNDER & TREPP, 1993; LIM *et alii*, 1989). Esta afirmação é evidenciada pela importância da convecção natural, descrita pelas forças de empuxo, se a resistência a transferência de massa estiver na fase supercrítica, como citado na seção 3.1.2.

Considerando a convecção natural, as forças de empuxo devem ser incluídas nas correlações através de um número adimensional apropriado, como o número de Rayleigh (Ra), descrito pelo produto dos números adimensionais de Schmidt e Grashof mássico (Gr_m). Assim, a nova correlação pode ser descrita pela seguinte equação (DEBENEDETTI, 1984; DEBENEDETTI & REID, 1986):

$$Sh = f_1(Re, Sc, Gr_m) \quad (3.21)$$

Altos valores de Ra indicam que as taxas de transferência de massa são elevadas, e ainda estendem a região de escoamento sob predominância da convecção natural, para números de Reynolds mais elevados (MANDELBAUM & BÖHM, 1973). De acordo com FERRUA (1993), não existe estimativa, para condições supercríticas, do valor para o número de Rayleigh, acima do qual a convecção natural ocorre.

A importância da convecção natural aumenta inversamente com o quadrado da viscosidade cinemática do fluido. Assim, para fluidos com baixa viscosidade cinemática, como FSCs, escoamentos provocados por forças de empuxo podem se desenvolver, mesmo com pequenas variações de densidade no meio (DEBENEDETTI, 1984). Os baixos valores de viscosidade cinemática, característicos dos FSCs, atuam na eliminação da resistência à convecção natural.

DEBENEDETTI & REID (1986) verificaram a importância das forças de empuxo no processo de transferência de massa em FSC, em relação à líquidos normais, através da comparação entre as viscosidades cinemáticas de vários fluidos (ar, água, mercúrio e CO_2 -SC). Os autores concluíram que, para um número de Reynolds constante, a influência da convecção natural é duas ordens de magnitude maior em FSC do que em líquidos normais (FERRUA, 1993; DEBENEDETTI, 1984).

Os valores excepcionalmente baixos de viscosidade cinemática apresentados pelos FSCs são decorrentes dos altos valores de densidade e baixos valores de viscosidade

apresentados por estes fluidos, quando em condições supercríticas (FERREIRA, 1991; LIM *et alii*, 1989; BRUNNER, 1994; DEBENEDETTI, 1984).

A importância relativa da convecção natural, frente a convecção forçada, pode ser avaliada através do parâmetro Gr_m/Re^2 (ou $Re/Gr_m^{1/2}$), que descreve a relação entre as forças de empuxo e as forças inerciais. O parâmetro que relaciona os mecanismos de convecção é representado pela seguinte equação (DEBENEDETTI & REID, 1986):

$$\frac{Gr_m}{Re^2} = \frac{\text{força de empuxo}}{\text{força inercial}} \quad (3.22)$$

onde: forças de empuxo = $2 R g \Delta\rho$

forças inerciais = $U^2 \rho_0$

R é o raio do extrator (m), U é a velocidade intersticial do solvente (m/s) e ρ_0 é a densidade no estado de referência, $\Delta\rho$ é diferença de densidade no sistema e g é a aceleração da gravidade.

De acordo com JONES (1991), as forças de empuxo são significativas como mecanismo de transferência de massa, se o parâmetro $Gr_m/Re^2 \gg 1$. Para processos nos quais a convecção natural é o mecanismo que controla a transferência de massa, o efeito do número de Reynolds pode ser desconsiderado, e a expressão geral que descreve o processo se reduz à:

$$Sh = f_2(Sc, Gr_m) \quad (3.23)$$

Segundo KARABELAS *et alii* (1971) e LIM *et alii* (1989), quando a convecção natural prevalece em sistemas com FSCs, é razoável o emprego de correlações que tenham sido estabelecidas para convecção natural ao redor de corpos isolados. Assim, o número de Sherwood pode ser expresso como segue:

$$Sh = a(Sc \cdot Gr_m)^b \quad (3.24)$$

onde: “*b*” é 1/4 para convecção natural laminar e 1/3 para convecção natural turbulenta (BRUNNER, 1994; KARABELAS *et alii*, 1971), e o parâmetro “*a*” é determinado através de dados experimentais.

Consideráveis evidências experimentais sugerem que a transferência de massa pode ser expressa através da seguinte correlação proposta por WAKAO & FUNAZKRI (1978), e também citada por JONES (1991), WAKAO & KAGUEI (1982) e COMITI & RENAUD (1991):

$$Sh = 2 + 1,11Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad (3.25)$$

Na equação (3.25) a convecção natural é considerada através do incremento 2 (dois) ao número de Sherwood. Esta correlação é válida para sistemas em leito fixo e para uma faixa de *Re* de 3 a 10.000. BRUNNER (1984; 1985) empregou a correlação (3.25) para correlacionar dados de transferência de massa em sistemas com FSCs, no processo de extração de cafeína e de óleo de semente de canola, respectivamente.

Quando ambos os mecanismos, convecção natural e convecção forçada são importantes (região de escoamento misto), a seguinte equação pode ser empregada para descrever a transferência de massa do processo (MANDELBAUM & BÖHM, 1973; LIM *et alii*, 1989):

$$\frac{Sh}{(Sc \cdot Gr_m)^{1/4}} = g \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^f \quad (3.26)$$

onde: “*g*” e “*f*” são determinados a partir de dados experimentais de sistemas onde a correlação é válida.

Embora na literatura sejam apresentadas algumas correlações empíricas para *Sh* para sistemas com FSCs, derivadas a partir de dados experimentais, suas aplicações são restritas às faixas de validade de *Re* e *Sc* apresentadas para os sistemas estudados. Estas correlações foram obtidas basicamente para sistemas simples com FSCs, ou seja para misturas binárias formadas com um soluto (um composto único) e um solvente (FSC). Assim, é evidente que maiores informações experimentais são necessárias para que correlações de aplicação mais geral sejam determinadas (BRUNNER, 1994).

3.5- Óleo Essencial e Oleoresina de Pimenta-do-reino

A pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) é um condimento utilizado tanto por seu aroma como pungência, sendo uma das especiarias mais importantes do mundo. Os componentes da pimenta-do-reino que valorizam o condimento como aditivo de alimentos são o óleo essencial, responsável pelo aroma da pimenta, e compostos alcalóides, responsáveis pela pungência desta especiaria. Os constituintes que conferem o aroma da pimenta-do-reino são óleos voláteis, formados por misturas complexas de substâncias, representadas por monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados. Alguns exemplos destes compostos são: α - e β - pinenos, α -felandreno, d,l-limoneno, β -cariofileno, piperonal, etc. Os constituintes responsáveis pela pungência característica da pimenta-do-reino são alcalóides não voláteis como a piperina e seus isômeros (isochavicina, isopiperina e chavicina) (BUCKLE *et alii*

1985; PINO *et alii*, 1990; GOVINDARAJAN, 1977; CABRAL *et alii*, 1991; FERREIRA, 1991).

A pimenta-do-reino e seu óleo são muito estudados para identificação de seus componentes. Segundo DEBRAUWERE & VERZELE (1976), o óleo de pimenta-do-reino é uma mistura complexa de compostos com aproximadamente 89% de hidrocarbonetos e 10% de terpenos oxigenados e aromáticos. A fração de hidrocarbonetos é composta por 70-80% de monoterpenos e, em menor proporção (20-30%) de sesquiterpenos. Esta fração parece apresentar os principais atributos desejáveis para o sabor da pimenta-do-reino. Embora os terpenos oxigenados estejam presentes no óleo de pimenta-do-reino em menores quantidades, estes compostos contribuem para o odor característico do óleo (PINO *et alii*, 1990).

O teor de óleos voláteis na pimenta-do-reino varia de acordo com a variedade da pimenta e com o tipo de tratamento ao qual o material é submetido (moagem e secagem), além da idade dos grãos secos e do tempo de estocagem.

BUCKLE *et alii* (1985) encontraram teores de óleos voláteis de 1,98 a 3,57% em peso, com base em sólido seco, para três variedades de pimenta estudados, enquanto isso, GUENTHER (1972) cita que o teor de óleos voláteis na pimenta varia de 1 a 2,6% em peso com base em sólidos totais, sendo que a fração de óleos não voláteis (óleos fixos ou oleoresina) varia de acordo com o solvente empregado na extração.

De acordo com PARRY (1969), a pimenta-do-reino é formada por óleo volátil, óleo fixo, resina, alcalóides, proteínas, celulose, pentosanas, amido, elementos minerais, etc. Através de extração com solvente orgânico o autor indicou índices para os teores de extrato etéreo para dois tipos de pimenta-do-reino, onde as médias encontradas foram de 1,80% e 8,78%, para extrato etéreo volátil e não volátil respectivamente.

4- MATERIAL E MÉTODOS

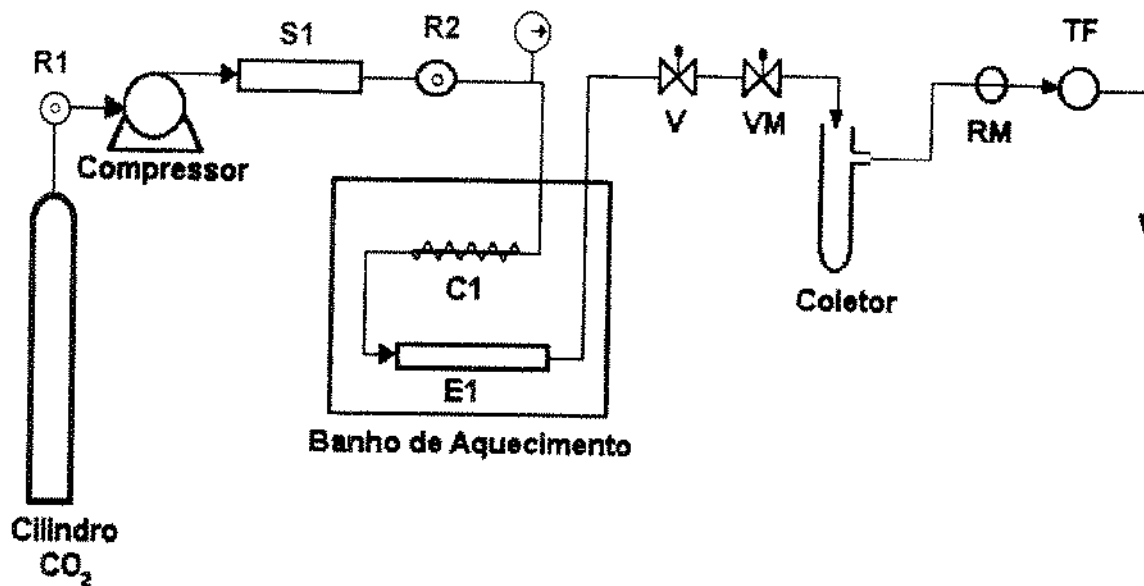
4.1- Determinações Experimentais

Nesta seção são apresentados os procedimentos empregados para a obtenção dos dados experimentais do processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino (soluto) com CO₂ supercrítico (solvente). Estes métodos incluem a descrição do processo para a determinação do equilíbrio de fases (soluto/solvente) e para a avaliação da cinética de transferência de massa do sistema.

O desenvolvimento experimental deste trabalho foi realizado no laboratório de “Biosystems Engineering”, do departamento de “Food Science and Human Nutrition” de “Iowa State University”, Iowa, EUA.

4.1.1- Equipamento de Extração Supercrítica

A Figura 4.1 apresenta um diagrama esquemático do equipamento utilizado no processo de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO₂ supercrítico. Este equipamento foi baseado no equipamento descrito por MAHESHWARY (1991), que empregou a EFSC no processamento de óleo de soja.



LEGENDA:

S1 =Tanque Pulmão
R1 =Regulador de Pressão
R2 = Regulador de Pressão
C1 =Serpentina
E1 =Extrator
V =Válvula
VM =Válvula Micrométrica
RM =Rotâmetro
TF =Medidor e Totalizador de CO ₂

Figura 4.1- Unidade de Extração com Fluido Supercrítico

Dióxido de carbono (Matheson Gas Products) foi empregado como solvente de extração com 99,9% de pureza e pressão de cilindro de 5 MPa (725 psi), medido em um regulador (R1) de ar de simples estágio "gas booster" (Haskel Inc., Burbank, CA, EUA). Após o regulador (R1) o solvente era comprimido por pistão em um tanque pulmão de aço inoxidável (S1), que era mantido numa pressão de aproximadamente 41MPa (6000 psi), superior à pressão de operação do sistema para garantir o fornecimento do gás na pressão desejada durante todo o processo de extração. Um regulador (R2) Alphagas modelo 2612 (Cook Inc., Algona, IA, EUA) foi adaptado na linha de saída do tanque pulmão para controlar a pressão de operação do CO₂-SC. O solvente pressurizado era então pré aquecido para a temperatura de operação através da passagem do solvente por uma serpentina de aço inoxidável (C1), com 24 m de comprimento e 1/8" de diâmetro ($0,78 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno), imersa em um banho de aquecimento (B1) de 31 cm x 34 cm x 56 cm. A temperatura do banho foi mantida constante com um circulador de imersão (Fisher), com precisão de 0,3°C. A temperatura do sistema (B1) foi medida por um termômetro de mercúrio ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

Um MS micro reator (High Pressure Equipment Company, Erie, PA, EUA) de aço inoxidável 316L, apresentando dimensões de 30,5 cm de comprimento e 1,05 cm de diâmetro interno foi utilizado como coluna de extração. A coluna foi conectada após a serpentina (C1), e disposta dentro do banho de aquecimento (B1) para equilíbrio da temperatura do sistema.

O CO₂-SC foi expandido através de uma válvula micrométrica (VM) (Modelo 10VRMM-2812, Autoclave Eng., Erie, PA, EUA). Uma válvula agulha abre/fecha (V) (Modelo 10V-2075, Autoclave Eng., Erie, PA, EUA) foi instalada imediatamente antes da válvula VM para completar o fechamento do fluxo de gás. A taxa de escoamento de gás (vazão de solvente) foi monitorada em um rotâmetro (RM) (Modelo FL-3840C, Omega Eng., Stamford, CT, EUA).

O óleo de pimenta-do-reino foi coletado em tubos de teste (coletores) com abertura lateral, acoplados após a VM, e também conectados ao rotâmetro. A coleta de amostras (material extraído) se processava com a substituição dos tubos de teste por novos, previamente tarados, e com a pesagem do material coletado. Um totalizador e medidor de fluxo digital (TF) (Modelo DP-350, Omega Eng., Stamford, CT, EUA) foi conectado após o rotâmetro para a medida da quantidade de CO₂ consumida durante o processo. O totalizador foi calibrado para CO₂ e os resultados apresentados em litros totais de CO₂ utilizados no processo de extração, medidos nas condições de temperatura e pressão ambientes.

Estas medidas permitem a obtenção da quantidade de material extraído como função da massa de solvente consumida e/ou tempo de extração (curvas de extração).

4.1.2- Procedimento Experimental

A pimenta-do-reino moída foi cedida por Tone's Spices Inc. (Des Moines, IA, EUA), que realizou a entrega do material de duas partidas diferentes. As duas partidas (pimentas tipo 1 e tipo 2) se apresentavam moídas e selecionadas em mesh 60.

A pimenta foi estocada em ambiente refrigerado na temperatura de -29°C para evitar a perda de voláteis antes da extração dos óleos essenciais com CO₂-SC. O tamanho de partícula para os dois tipos de pimenta foi determinado de acordo com o procedimento descrito na seção 4.1.6.

O leito fixo foi formado na coluna de extração (E) com 29 g de pimenta-do-reino, onde a determinação da massa de sólidos necessária ao empacotamento da coluna foi obtida em experimentos preliminares (ver seção 4.1.3.1). Lã de vidro foi colocada em ambos os lados da coluna para evitar a passagem de material pelas tubulações, e assim,

prevenir o entupimento da linha. A coluna de extração foi então conectada na saída da serpentina (C1) e posicionada no interior do banho de aquecimento até atingir a temperatura de operação do sistema.

Após o equilíbrio térmico da coluna (coluna empacotada acoplada a linha de extração no banho de aquecimento por no mínimo 3 horas antes do início do experimento) o sistema era pressurizado, a pressão de operação ajustada, e a extração era iniciada. A pressurização do sistema era realizada imediatamente antes do início da extração para evitar a solubilização do óleo e, como consequência, a diminuição do comprimento efetivo do leito de sólidos, antes da extração (FERREIRA, 1991; FERREIRA *et alii*, 1992).

Os experimentos de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO₂-SC foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo é referente aos aspectos termodinâmicos do processo, ou seja, para a determinação da concentração de equilíbrio ou solubilidade do óleo no solvente, nas diversas condições de temperatura e pressão utilizadas. O segundo grupo de experimentos se relaciona com os aspectos cinéticos do processo, que avalia as taxas de transferência de massa. Neste grupo procurou-se variar a vazão de solvente para verificar a dependência do coeficiente de transferência de massa (k_y) com a velocidade de escoamento do CO₂-SC.

Neste trabalho as curvas experimentais obtidas para os dois grupos de experimentos (cinéticos e termodinâmicos) são intituladas de maneira distinta para diferenciar a técnica de extração empregada. Para o grupo de determinação de solubilidade (aspecto termodinâmico), as curvas são denominadas curvas de esgotamento, enquanto que para o aspecto cinético estas são designadas como curvas de extração.

A metodologia experimental empregada para a obtenção dos valores de solubilidade e para a determinação da variação da cinética de transferência de massa do processo com a vazão de solvente é apresentada nas seções 4.1.3 e 4.1.4, respectivamente.

4.1.3- Determinação da Solubilidade

O método dinâmico foi empregado para a determinação dos valores de solubilidade [y^* (*massa de soluto/massa de solvente*)] para cada condição de operação (Temperatura e Pressão) estudada. Este método consiste de um sistema contínuo, onde o soluto é extraído pelo solvente que escoar através do leito de sólidos (McHUGH & KRUKONIS, 1986; FERREIRA, 1991).

Depois de coletados os dados experimentais, as curvas de esgotamento foram obtidas plotando-se a massa total de óleo extraída *versus* massa de solvente utilizado. As concentrações de equilíbrio ou valores de solubilidade para cada condição de temperatura e pressão foram determinadas considerando-se a etapa de taxa constante de extração (TCE), das curvas experimentais.

O período de TCE foi fixado para todos os experimentos de solubilidade (baixa vazão de solvente - ver seção 4.1.3.2.). A determinação da extensão da etapa linear, ou seja, do número de pontos experimentais com TCE, foi realizada através de diversos ajustes lineares aos dados experimentais, onde o número de pontos empregados na regressão foi alterado até a obtenção da melhor reta ajustada (coeficiente de correlação próximo de 1). Assim, o número de pontos experimentais empregados no melhor ajuste indica o fim da etapa de TCE. Este procedimento foi seguido em diferentes curvas de esgotamento para a obtenção de valores médios de massa de extrato e massa de solvente, que representem o final da etapa de TCE, para cada tipo de pimenta estudado.

Para a pimenta do tipo 1 o limite da etapa de TCE é indicado por massa de óleo extraída menor do que 0,6 g, e massa de CO₂ menor do que 8,0 g. Para a pimenta tipo 2, a TCE é indicada por massa de óleo menor do que 0,3 g e massa de CO₂ menor do que 10,0 g. Estes valores garantiram que os dados experimentais escolhidos para a determinação da solubilidade se encontravam na primeira parte das curvas de esgotamento (taxa constante), ou seja, na etapa linear. Isto representa a saturação do

solvente na saída da coluna, se a vazão de solvente é baixa (ver seções 4.1.3.2 e 5.4) ou se o extrator é suficientemente longo para permitir que o equilíbrio entre as fases seja alcançado (FERREIRA, 1991).

4.1.3.1- Experimentos Preliminares

Alguns experimentos foram realizados para estabelecer a quantidade de pimenta-do-reino necessária para a formação do leito fixo no comprimento total do extrator (E), sem alteração do espaçamento no interior da coluna durante a pressurização do sistema. Após 6 corridas foi estabelecida a quantidade de 29 g de pimenta-do-reino, como a quantidade que permitiu reprodutibilidade no empacotamento, além de permitir que o leito permanecesse fixo na coluna, ou seja, após a pressurização e extração do soluto, o comprimento do leito de sólidos permaneceu constante, não ocorrendo a compactação do leito previamente formado.

Experimentos preliminares também foram realizados para a determinação da solubilidade, ou para verificar qual o método adequado para esta determinação. Nos primeiros testes, os dados experimentais necessários para a obtenção das curvas de esgotamento foram determinados em experimentos separados. Ou seja, para uma condição de temperatura e pressão específica, aproximadamente seis (6) experimentos foram realizados com diferentes tempos finais de extração (de 5 a 40 minutos). Estes experimentos visaram a obtenção de uma curva de esgotamento que representasse o comportamento do processo. A curva obtida representa o processo de extração nas condições operacionais empregadas, e permite a determinação dos valores de solubilidade, através da etapa de TCE.

A Figura 4.2 mostra uma curva experimental preliminar, onde os 6 dados apresentados representam pontos experimentais obtidos com 6 diferentes corridas. A abcissa representa a quantidade de dióxido de carbono e a ordenada a massa de óleo extraída.

Este procedimento experimental para determinação da solubilidade não foi adotado no decorrer deste trabalho pois o emprego de diferentes experimentos para a construção das curvas de esgotamento provoca um aumento no número de testes necessários, além de elevar o erro experimental na determinação dos valores de solubilidade.

4.1.3.2- Solubilidade: Procedimento Experimental

O procedimento descrito na seção 4.1.2 foi seguido para cada condição de operação, onde as amostras de óleo extraído foram coletadas em intervalos de tempo pré determinados (5 *min* no início da operação, com aumento gradativo do intervalo até atingir 30 *min* no final da extração). Os pontos experimentais foram obtidos a cada intervalo de coleta, com a medida da massa de óleo extraída e do volume de CO₂ utilizado.

Para a coleta de amostras a válvula micrométrica (VM) era fechada, o tubo de teste trocado e a quantidade de CO₂ lida no totalizador de fluxo (TF). A VM permanecia fechada para a amostragem por aproximadamente 30 segundos para cada amostra.

O final da extração foi determinado quando as curvas de esgotamento indicaram o fim do período de taxa constante de extração, ou seja, o processo se encontrava na etapa de taxa decrescente de extração. Foi possível verificar se o experimento se encontrava na etapa de taxa decrescente de extração através da comparação entre as massas de óleo extraídas, em função do tempo de extração, para coletas sucessivas de material, com a identificação da redução da recuperação de óleo após o término da TCE.

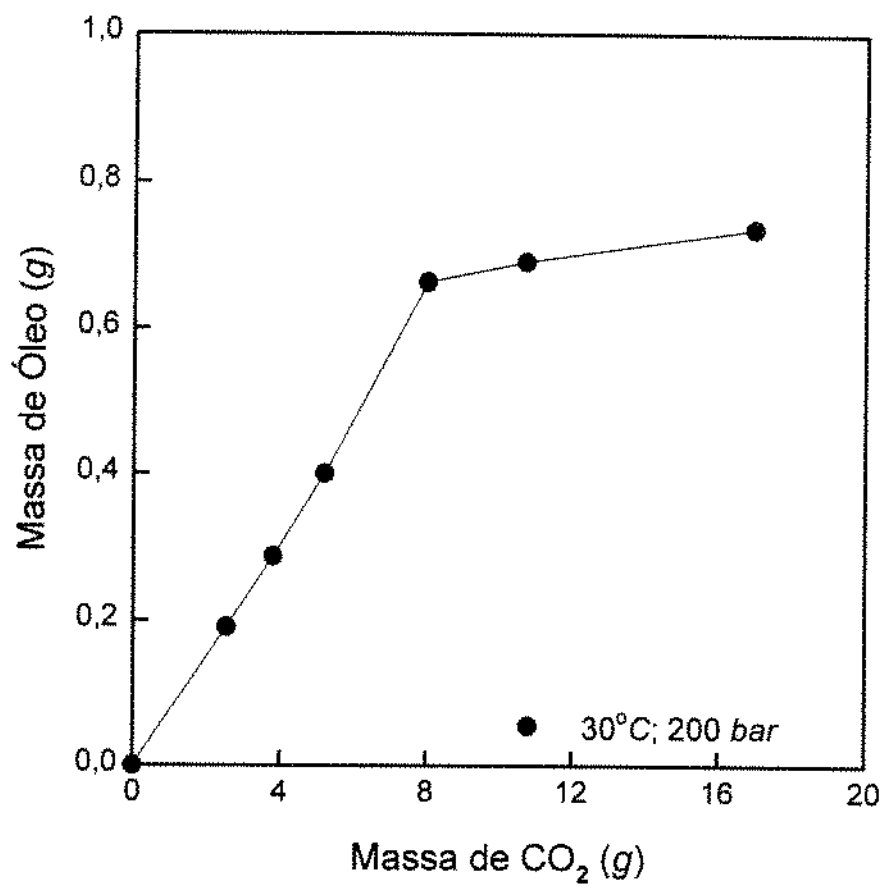


Figura 4.2- Curva experimental preliminar para determinação da solubilidade. Pimenta tipo 1 (ligação ponto à ponto)

Seguindo-se o procedimento descrito acima foi possível a determinação dos valores de solubilidade ajustando-se uma curva (regressão linear) aos pontos experimentais do início da extração, que representam o período de TCE (ver seção 5.4). Os valores de solubilidade para cada condição experimental e para cada tipo de pimenta-do-reino foram determinados com o baixas vazões de solvente, possibilitando a obtenção dos maiores valores de inclinação para a reta ajustada aos dados experimentais.

Para se estabelecer a vazão de solvente necessária para a determinação da solubilidade, foram realizados experimentos preliminares onde, em experimentos sucessivos, a vazão de solvente foi reduzida e as taxas de extração em TCE determinadas, através da inclinação de uma reta ajustada aos pontos experimentais.

A vazão adequada para a determinação da solubilidade foi selecionada quando, com menores valores de vazão não foram encontrados (através da regressão linear aos dados experimentais) maiores valores de solubilidade, significando que o contato entre o soluto e o solvente era suficiente para a obtenção do equilíbrio de fases, ou seja, o solvente sai da coluna de extração saturado com o soluto, na etapa de TCE.

4.1.4- Variação da Vazão de Solvente

Neste conjunto de experimentos, para o estudo da cinética de extração, variou-se a vazão de solvente com o emprego de taxas de escoamento superiores aos valores de vazão determinados para a obtenção dos dados de solubilidade (ver seção 4.1.3.2).

A utilização de altas vazões de solvente no processo de extração impede a saturação do soluto na saída do extrator devido a redução do tempo de contato entre as fases. Ainda assim, a primeira etapa das curvas de extração (aspecto cinético) indica taxa constante

de recuperação de soluto (TCE), e o valor determinado pela inclinação de uma reta ajustada aos dados experimentais desta etapa representa y_{CTE} (equação 3.13).

Os experimentos com diferentes vazões de solvente foram realizados empregando-se as mesmas condições de temperatura e pressão dos experimentos para determinação dos valores de solubilidade (ver seção 5.1).

4.1.5- Densidade dos Sólidos (Pimenta-do-reino)

A densidade real ou absoluta para ambos os tipos de pimenta (tipo 1 e 2) foi determinada com picnômetro gasoso (AccuPyc 1300). Este equipamento utiliza o gás hélio para medir o volume e a densidade absoluta de partículas sólidas através da técnica de deslocamento de gás. Esta análise foi realizada pela companhia MICROMERITICS (Norcross, GA, EUA).

A determinação dos valores de densidade real ou absoluta da pimenta-do-reino foi realizada com amostras de pimenta moída tipos 1 e 2, antes da extração com CO_2 -SC.

A densidade aparente considera a densidade do leito de sólidos e para a sua determinação emprega-se a massa de sólidos utilizada no empacotamento da coluna e o volume total da coluna de extração.

4.1.6- Diâmetro de Partícula

Amostras dos dois tipos de pimenta-do-reino moídas foram analisadas pelo processo de análise de imagem para a determinação do diâmetro médio de partícula. O processo

consiste de um estudo em microscópio eletrônico de 300 partículas de cada amostra. Um programa de computador calcula a área superficial, o diâmetro máximo e o mínimo das partículas e determina o diâmetro de uma esfera equivalente, para cada amostra, apresentando os valores médios, com os desvios correspondentes.

4.1.7- Determinação de Óleos Voláteis

A quantidade de óleo essencial volátil (valor teórico), presente na matéria prima (pimenta-do-reino moída) deve ser considerada para a comparação com a quantidade de óleo extraída através do processo de extração com FSC. Para a determinação do valor teórico de óleos essenciais utilizou-se um método descrito pela American Spice Trade Association (ASTA Analytical Methods) para determinação de óleos voláteis. O processo consiste na mistura de 40g de pimenta-do-reino com 200ml de água. A mistura é submetida a aquecimento com agitação (método de hidrodestilação) e os compostos extraídos (óleo essencial) são condensados, com a formação de duas fases e a separação da água realizada por diferença de densidade. A massa de óleo extraído é obtida a partir do volume de óleo (experimental) e do valor de densidade do mesmo, descrito pela literatura (Apêndice II). A Figura 4.3 mostra um diagrama do equipamento empregado nesta análise (ASTA, 1988).

4.2- Análise Cromatográfica do Óleo de Pimenta-do-reino

Os principais componentes do óleo de pimenta-do-reino, extraído em diferentes condições de temperatura e pressão, foram separados, identificados quantitativamente

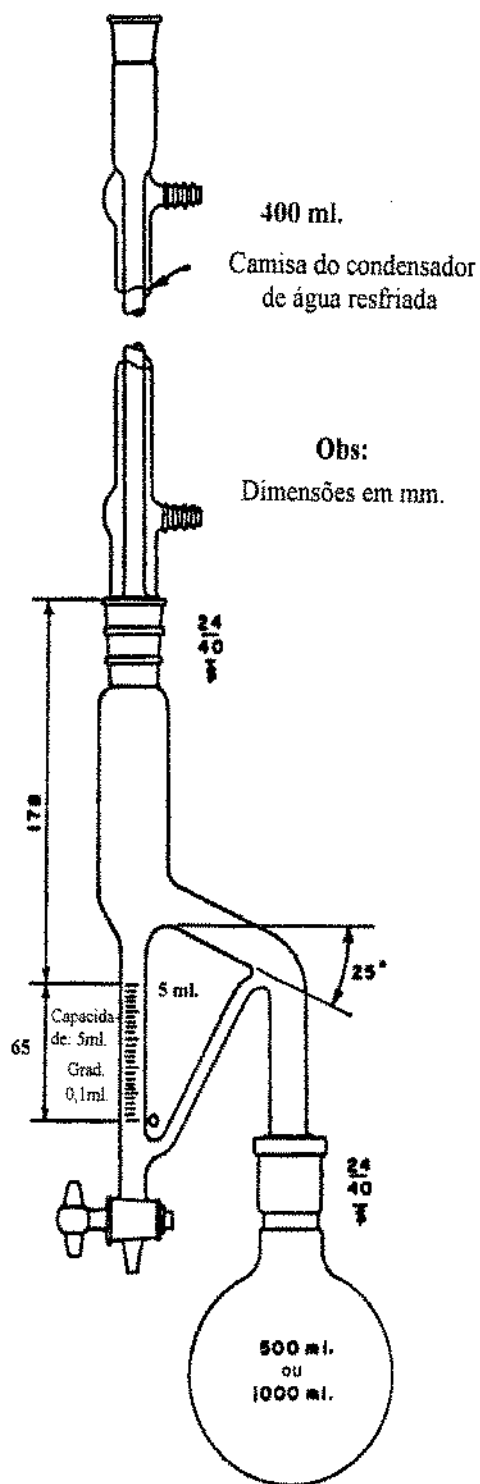


Figura 4.3- Equipamento para determinação da quantidade teórica de óleo essencial.

OBS.: Dimensões em *mm*.

e confirmados por cromatografia gasosa (CG) e CG-EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa).

A identificação da fração molar dos componentes do óleo permite a obtenção das propriedades do soluto (T_c , P_c , ω , T_b e M_B : ver Apêndice II) a partir das propriedades dos componentes individuais. Para a análise da transferência de massa do sistema o óleo de pimenta-do-reino foi considerado uma substância simples.

4.2.1- Condições Cromatográficas

Um cromatógrafo gasoso, marca Varian modelo 3400, equipado com um detector de ionização de chama (FID) foi utilizado para analisar as amostras de óleo de pimenta-do-reino obtido por EFSC e do óleo obtido por hidrodestilação (seção 4.1.6).

O método de análise por cromatografia gasosa também foi empregado para avaliar amostras de substâncias padrões, dos compostos presentes em óleos essenciais. Esta análise permite a obtenção dos tempos de retenção na coluna cromatográfica de cada amostra de padrão, para as condições de análise empregadas. Os padrões utilizados foram: α -pineno, β -pineno, β -cariofileno, α -felandreno e 3- δ -careno. Estes compostos são os mais representativos das classes de monoterpenos e sesquiterpenos, como foi verificado na identificação dos componentes do óleo essencial de pimenta-do-reino (ver seção 5.3.1).

Utilizou-se uma coluna capilar DB-5, de polaridade intermediária, de sílica fundida com 0,25 mm de diâmetro interno e 30,0 m de comprimento, com uma espessura de filme de 1,0 *micron* (J&W Scientific, Folsom, Ca, EUA). A temperatura do detector e do injetor foi ajustada em 280°C, a sensibilidade do detector mantida em 1×10^{-8}

amps/sec. O fluxo do gás de arraste (nitrogênio) e do gás “make up” (hidrogênio) foi de 30 *ml/min*, e o fluxo de ar foi de 300 *ml/min*.

O programa de temperatura para a separação cromatográfica (baseada no tempo de retenção dos compostos da mistura) começou em 55°C e foi até 150°C com uma taxa de 3°C/*min*, depois até 230°C com uma taxa de 2°C/*min*, e finalmente até 270°C com a taxa de 5°C/*min*, permanecendo nesta temperatura final por 40 *min*.

O injetor utilizado foi “split”, com uma razão de 1/200 e as amostras (óleo) foram injetadas puras (0,5 μ l) na coluna cromatográfica.

4.2.2- Técnica de “Head Space”

A análise de “head space” é um poderoso método de análise empregado na detecção de traços de compostos de uma mistura, ou para checar a grande variedade de diferentes materiais. Esta técnica também provém suporte efetivo para testes organolépticos, direcionando a análise para um julgamento objetivo quanto à qualidade do material (SANDRA & BICCHI, 1987).

Para a investigação da qualidade da matéria-prima (pimenta-do-reino dos tipos 1 e 2) utilizada para a extração do óleo, a técnica “on column cryofocusing” (WILSON *et alii*, 1992) foi empregada. Esta técnica consiste em formar um “looping” com a coluna cromatográfica, logo após o injetor e colocar este “looping” dentro de um recipiente com nitrogênio líquido enquanto a amostra é injetada. Este procedimento permite melhor separação dos compostos presentes na mistura “gasosa”, formada logo após a injeção da amostra na coluna.

As amostras foram preparadas com 1 g de pimenta-do-reino moída (tipos 1 e 2), colocadas em frascos de 5 *ml* hermeticamente fechados. Um *ml* da fase vapor em

equilíbrio com a fase sólida (amostra), foi injetado diretamente na coluna a uma taxa de 1 *ml/min*.

Para o "head space" (análise de voláteis) foi utilizado um cromatógrafo gasoso marca Varian modelo 3740, equipado com detector de ionização de chama (FID) e integrador Hewlett Packard 3390A. Empregou-se a mesma coluna utilizada na análise do óleo de pimenta-do-reino (seção 4.2.1). O programa de temperatura iniciou em 40°C, permanecendo por 2 *minutos*, e terminou em 220°C, elevando à uma taxa de 10°C/*min*. As temperaturas do injetor e do detector foram de 150°C e 235°C, respectivamente. A sensibilidade do detector foi ajustada em 1×10^{-12} *amps/sec*. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio e o gás "make up" o hidrogênio, ambos com vazão de 30 *ml/min*. A vazão de ar foi de 300 *ml/min*.

4.2.3- CG-EM: Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa

A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa foi empregada para a identificação e confirmação dos componentes do óleo essencial de pimenta-do-reino através da fragmentação dos íons de cada componente da mistura. A espectrometria de massa é aplicada para a obtenção dos pesos moleculares dos compostos, além de coletar informações de ordem estrutural de cada componente das amostras analisadas (SANDRA & BICCHI, 1987). O princípio desta técnica está relacionado com a fragmentação das moléculas ionizadas dos compostos de uma mistura e posterior pesagem destes íons para possibilitar a identificação dos compostos.

A análise CG-EM foi desenvolvida utilizando-se as mesmas condições de análise citadas na seção 4.2.1. O equipamento utilizado para esta análise foi um MAGNUN GC/MS Instrument (HP) e o método de ionização foi o de impacto de elétrons

(positivos) (EI), onde as moléculas dos compostos são fragmentadas por bombardeamento de elétrons em movimento.

4.3- Procedimento de Cálculo

4.3.1- Determinação da Porosidade do Leito de Sólidos

A porosidade média do leito empacotado foi determinada utilizando-se os valores da densidade aparente e da densidade real do sólido (seção 4.1.5). A seguinte equação foi empregada para o cálculo da porosidade do leito fixo (ϵ), formado com a pimenta-do-reino dos tipos 1 e 2 moída (FERREIRA, 1991):

$$\epsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (4.1)$$

onde: d_a = densidade aparente (kg/m^3)

d_r = densidade real do sólido (kg/m^3)

4.3.2- Cálculo da Solubilidade do Óleo de Pimenta-do-reino

Para a determinação dos valores experimentais de solubilidade foram selecionados os pontos das curvas de esgotamento pertencentes à etapa de TCE, conforme citado na seção 4.1.3.

Com os dados experimentais selecionados, uma regressão linear foi realizada para cada condição de operação, e os valores de solubilidade obtidos a partir da inclinação da reta ajustada aos dados experimentais. Este procedimento de cálculo da solubilidade é amplamente utilizado em pesquisas com FSCs (McHUGH & KRUKONIS, 1986; BRUNNER, 1994; BULLEY *et alii*, 1984; CYGNAROWICZ-PROVOST *et alii*, 1995; EGGERS *et alii*, 1985; LEE *et alii*, 1986).

4.3.3- Volume Molar do Solute

Para o cálculo do volume molar do soluto, medida necessária para a determinação do coeficiente binário de difusão (D_{AB}), empregou-se o método de contribuição de grupos de Le Bas (REID *et alii*, 1988), que estima o volume molar de líquidos na temperatura normal de ebulição. Este método foi empregado para a determinação dos volumes molares dos componentes do óleo, através das frações molares dos compostos identificados do óleo (análise cromatográfica). O incremento de volume para cada componente do óleo considera a estrutura molecular e as funções presentes nas substâncias (anéis, insaturação).

A equação (4.2) representa o cálculo do volume molar do soluto, onde as propriedades PVT da mistura (óleo essencial de pimenta-do-reino), no caso o volume molar, são aproximadas ao somatório da contribuição da propriedade dos componentes individuais (REID *et alii*, 1988):

$$V_A = \sum x_i \cdot V_i \quad (4.2)$$

onde: V_A é o volume molar do óleo (soluto) em cm^3/mol , x_i a fração molar dos componentes do óleo (ver Apêndice II) determinada a partir da fração mássica obtida nos resultados cromatográficos e V_i é o volume molar de cada componente do óleo (ver Tabela 5.3).

O método de contribuição de grupos de Le Bas foi utilizado na predição do volume molar do soluto (óleo de pimenta-do-reino), pois considera-se que não existe grande variação desta propriedade com a pressão do sistema, por se tratar de uma mistura líquida. O volume molar do solvente foi determinado através da equação de Peng-Robinson, para as condições de temperatura e pressão estudadas. Os valores de volume molar do solvente são apresentados no Apêndice I.

4.3.4- Densidades (Solvente Puro e Mistura Soluto/Solvente)

Como citado na seção 3.1.1, a densidade do CO_2 puro é uma propriedade muito explorada onde os valores determinados experimentalmente são disponíveis em literatura (ANGUS *et alii*, 1986) para amplas faixas de temperatura e pressão.

Para as condições de operação deste trabalho foram empregados dois métodos para obtenção dos valores de densidade do CO_2 puro. O primeiro, baseado nos dados de ANGUS *et alii* (1986), empregou interpolação para a obtenção dos valores correspondentes nas condições de temperatura e pressão estudadas (seção 5.1). Outros valores de densidade para as mesmas condições de T e P foram obtidos empregando-se a equação de estado de Peng-Robinson (determinação das propriedades PVT do sistema), apresentada como segue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.3)$$

onde: 'a' e 'b' são parâmetros da equação; *R* a constante dos gases; *T* a temperatura, *P* a pressão e *V* o volume molar.

A densidade da mistura (soluto/solvente) foi obtida empregando-se a equação de estado de Peng-Robinson considerando-se uma mistura pseudo-binária formada pelo CO₂-SC e o óleo de pimenta, e os parâmetros de interação binários iguais a zero.

As propriedades críticas do óleo de pimenta-do-reino (tipo 1 e tipo 2), assim como o fator acêntrico, foram obtidos com base nas propriedades dos componentes individuais do óleo identificados pela análise cromatográfica. Estes valores são apresentados no Apêndice II, juntamente com as frações molares dos componentes do óleo na mistura.

4.3.5- Composição do Óleo de Pimenta-do-reino

Para determinar a composição do óleo de pimenta-do-reino dos tipos 1 e 2, amostras de óleo extraído com CO₂-SC, nas diversas condições de temperatura e pressão estudadas, foram submetidas à análise cromatográfica, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.

Consideramos, para o estudo da cinética de transferência de massa do processo, o soluto com composição fixa para cada tipo de pimenta-do-reino, independente da condição de operação empregada na extração do óleo. Desta forma a composição foi determinada com a média simples das áreas de cada pico identificado (resultados de

CG e CG-EM) para todas as amostras de óleo (nove condições operacionais com cromatogramas replicados, para os dois tipos de pimenta).

4.3.6- Propriedades do Óleo de Pimenta-do-reino

Para o estudo da cinética de transferência de massa do sistema CO₂/óleo de pimenta-do-reino, o soluto foi considerado como um componente pseudo-puro. As propriedades pseudo-críticas, o fator acêntrico e a temperatura de ebulição do óleo de pimenta-do-reino foram obtidos com o somatório do produto entre as frações molares e as propriedades individuais dos componentes do óleo.

A regra de Kay (REID *et alii*, 1988; BRUNNER, 1994) foi empregada como aproximação para o cálculo das propriedades pseudo-críticas, como apresentado no Apêndice II. Estas propriedades são utilizadas no cálculo da densidade da mistura (óleo/CO₂) pela equação de Peng-Robinson. As propriedades individuais dos componentes do óleo foram determinadas pelo método de contribuição de grupos de Joback (MÜLLER *et alii*, 1995).

4.3.7- Determinação da Vazão de Solvente

Conforme citado na seção 4.1.1, foi empregado um medidor e totalizador de fluxo para a determinação da quantidade de solvente utilizada no processo de extração. Este equipamento mede o volume de CO₂ utilizado na extração, após a etapa de despressurização, ou seja, nas condições de temperatura e pressão ambientes. O

volume do CO_2 é, então, convertido em massa através do valor da densidade, que nas condições de temperatura e pressão ambientes, pode ser aproximado ao comportamento de gás ideal.

A velocidade do solvente (velocidade intersticial para cálculo do número de Reynolds) foi obtida segundo a seguinte equação:

$$v = \frac{U}{\varepsilon} \quad (4.4)$$

onde: v é a velocidade intersticial (m/s), U a velocidade superficial (m/s), calculada segundo a equação 4.5, e ε é a porosidade do leito de sólidos.

$$U = \frac{u}{\rho_{\text{CO}_2} \cdot S} \quad (4.5)$$

onde: u é a vazão de solvente ($kg \text{ CO}_2/s$) e S (m^2) a área de secção transversal da coluna de extração.

A velocidade superficial do solvente é empregada nas equações de balanço de massa (fase solvente) utilizadas para simular o processo (ver seção 3.2.1), através da predição das curvas de extração.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Condições Operacionais do Processo de Extração

A seleção das condições de temperatura e pressão levou em consideração as limitações do equipamento de extração, como resistência à altas pressões. Fixadas as condições de pressão, as temperaturas foram escolhidas de modo a permitir uma ampla variação da densidade do solvente e, conseqüentemente do poder de solvatação do mesmo. Além disto, os binários (T, P) apresentados na Tabela 5.1 representam escolhas comuns em trabalhos de extração de óleos vegetais e outros produtos naturais com FSC (PAULAITIS *et alii*, 1983; YONEI *et alii*, 1995; JAKOBSSON & SIVIK, 1994; SENGUPTA *et alii*, 1994; SNYDER *et alii*, 1984).

Os valores correspondentes de densidade e viscosidade do solvente também são apresentados na Tabela 5.1. As densidades do CO₂ puro foram determinadas conforme descrito na seção 4.3.4.

A comparação entre os resultados obtidos pela equação de Peng-Robinson (P-R) [$\rho(1)$], e os valores apresentados por ANGUS [$\rho(2)$], indica que existe um desvio entre os valores preditos (P-R) e os dados experimentais (ANGUS). Como era esperado, os binários (T, P) selecionados, determinam ampla faixa de densidades para o solvente puro (aproximadamente entre 650 e 980 kg/m³), possibilitando a variação do poder de solvatação do solvente, observada nos valores de solubilidade encontrados (ver seção 5.4).

A viscosidade do sistema foi aproximada pela viscosidade do CO₂ puro, como citado na seção 3.1.2. Os valores foram calculados empregando-se o método de Reichemberg [equações 3.1 e 3.2: $\mu(1)$] e o método de Autunin & Sakhabetdinov [equações 3.3 - 3.5: $\mu(2)$], e os resultados são comparados na Tabela 5.1.

Os dois métodos empregados determinaram valores de viscosidade dentro da faixa esperada para sistemas com FSC (entre 10^{-5} e 10^{-4} kg.s/m²). Para efeito de cálculo

Tabela 5.1- Condições de temperatura, pressão, densidade e viscosidade do solvente

T (°C)	P (bar)	Densidades (kg/m ³)		Viscosidades (kg CO ₂ /s.m).10 ⁶	
		$\rho(1)^*$	$\rho(2)^*$	$\mu(1)^*$	$\mu(2)^{**}$
$\pm 0,3$ °C	± 2 bar	± 6 kg/m ³	± 2 kg/m ³	$\pm 0,5 \times 10^6$	$\pm 2 \times 10^6$
30,0	150	830	846	72,3	77
40,0	150	748	779	67,1	64
50,0	150	656	699	59,5	52
30,0	200	893	890	81,2	91
40,0	200	830	840	75,1	78
50,0	200	763	784	70,1	66
30,0	300	975	948	96,1	113
40,0	300	928	910	88,5	100
50,0	300	880	871	82,7	88

* - Desvio relacionado com o erro experimental de P (bar).

** - Desvio relacionado com a progressão do erro em $\rho(1)$.

da transferência de massa, os valores de $\mu(2)$ foram utilizados na determinação dos números adimensionais dos sistemas em estudo. Segundo SOVOVÁ & PROCHÁZKA (1993), este método apresenta menores desvios em relação aos dados experimentais para CO₂-SC, e as condições operacionais deste trabalho se enquadram na faixa de validade do método (ver seção 3.1.2). No cálculo de $\mu(2)$ empregou-se os valores de densidade do CO₂ calculados através da equação de Peng-Robinson [$\rho(1)$].

A opção pelos valores calculados através da equação de P-R para o estudo da cinética de transferência de massa do processo foi influenciada pela necessidade de comparação entre dados de densidade do solvente puro e densidade da mistura soluto/solvente (cálculo do número de Grashof mássico - ver seção 5.6). Como não são encontrados dados na literatura para a densidade da mistura óleo de pimenta/CO₂ no estado supercrítico, optamos pela predição destes valores com a equação de estado. Assim, os valores de densidade do solvente puro devem ser obtido através do mesmo procedimento de cálculo empregado para a densidade da mistura, ou seja a predição pela equação de estado. Ainda, segundo KURNIK & REID (1981) e CHIMOWITZ & PENNISI (1986), a equação de Peng-Robinson representa bem o comportamento do CO₂ no estado supercrítico.

Além das diversas condições operacionais empregadas, dois tipos de matéria prima (pimenta tipo 1 e tipo 2) foram analisados. Por esta razão, o estudo da transferência de massa foi realizado considerando-se as diferenças entre as duas bateladas de pimenta-do-reino. Os resultados da análise cromatográfica para identificação da composição do óleo (seção 5.3) justificam uma interpretação diferenciada dos sistemas formados com os dois tipos de pimenta-do-reino estudados.

Foram realizados 112 experimentos de extração, que incluem os experimentos preliminares, a determinação dos valores de solubilidade, a variação da vazão de solvente e os experimentos para coleta de amostra para análise cromatográfica, para os dois tipos de pimenta-do-reino. Algumas extrações apresentaram problemas operacionais como vazamento e perda de material coletado devido ao emprego de

vazões excessivamente altas (superiores à capacidade da válvula micrométrica para a redução da pressão da mistura), o que impossibilitou a inclusão destes dados experimentais na análise final dos resultados.

O efeito da temperatura, pressão e vazão de solvente foi estudado para o processo de extração supercrítica e, com base nos resultados das extrações, os números adimensionais que descrevem o processo foram calculados (ver seções 3.3 e 3.4).

5.2- Porosidade do Leito de Sólidos e Tamanho de Partícula

A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos para densidade aparente (d_a), densidade real (d_r) e porosidade do leito de sólidos (ϵ), e diâmetro médio de partícula (d_p) para uma esfera equivalente. Estes valores foram determinados de acordo com o procedimento descrito nas seções 4.1.5, 4.1.6 e 4.3.1, e realizados para os dois tipos de pimenta-do-reino estudados.

Tabela 5.2- Densidades aparente e real, porosidade do leito e diâmetro de partícula:

Pimenta	$d_a \times 10^{-3} \text{ (kg/m}^3\text{)}$ $\pm 0,02$	$d_r \times 10^{-3} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	ϵ $\pm 0,01$	$d_p \times 10^3 \text{ (m)}$
Tipo 1	1,10	1,4477 $\pm 0,0004$	0,24	0,11 $\pm 0,07$
Tipo 2	1,10	1,4416 $\pm 0,0006$	0,24	0,08 $\pm 0,04$

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam fotografias de microscópio eletrônico obtidas com a análise de imagem de amostras de pimenta-do-reino tipos 1 e 2, respectivamente (ver seção 4.1.6). Conforme se observa nas figuras, as partículas apresentam irregularidades e não representam esferas perfeitas; um fato acentuado pelo preparo das amostras em lâminas de microscópio, impedindo a visualização tridimensional das partículas. Entretanto, foi determinado um tamanho médio de partícula que representa o diâmetro de uma esfera equivalente para cada amostra.

Como pode ser verificado na Tabela 5.2, o erro apresentado para o diâmetro de uma esfera equivalente é comparável à medida. Isto pode ser explicado observando-se as figuras com as amostras de pimenta submetidas à análise de imagem. As Figuras 5.1 e 5.2 evidenciam a irregularidade presente na matéria prima (diferença no tamanho e forma das partículas), entretanto para o estudo da cinética de transferência de massa, o material sólido deve ter sua geometria definida para permitir a determinação dos números adimensionais (Re e Sh) que descrevem o sistema. Assim, embora o erro apresentado tenha sido grande, a forma esférica foi adotada por ser a que mais se aproxima da geometria das partículas sólidas.

A esfericidade (ψ), parâmetro que relaciona a área superficial da esfera de volume equivalente ao da partícula, com a área da partícula, foi determinada para os dois tipos de pimenta-do-reino empregando-se os valores de área superficial da partícula e diâmetro da esfera equivalente (determinados pela análise de imagem: seção 4.1.6) (GOMIDE, 1983).

Os resultados de esfericidade foram de 0,75 e 0,74; para as pimentas 1 e 2, respectivamente. Estes valores indicam boa representação das partículas através de esferas equivalentes, e que o erro apresentado no diâmetro de uma esfera equivalente, para os dois tipos de pimenta, deve ser devido à diferença no tamanho das partículas de cada amostra analisada.

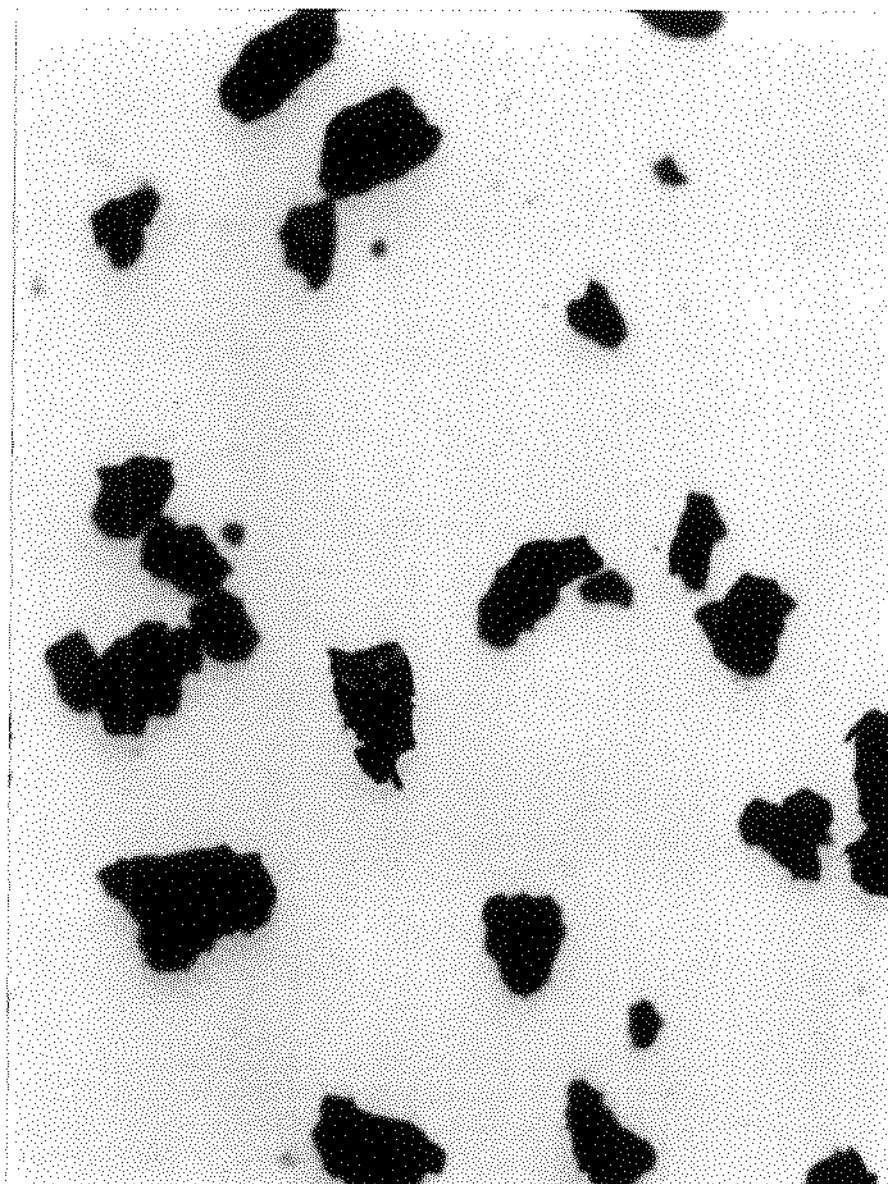


Figura 5.1- Partículas de pimenta-do-reino tipo 1 (fotografia de microscópio)

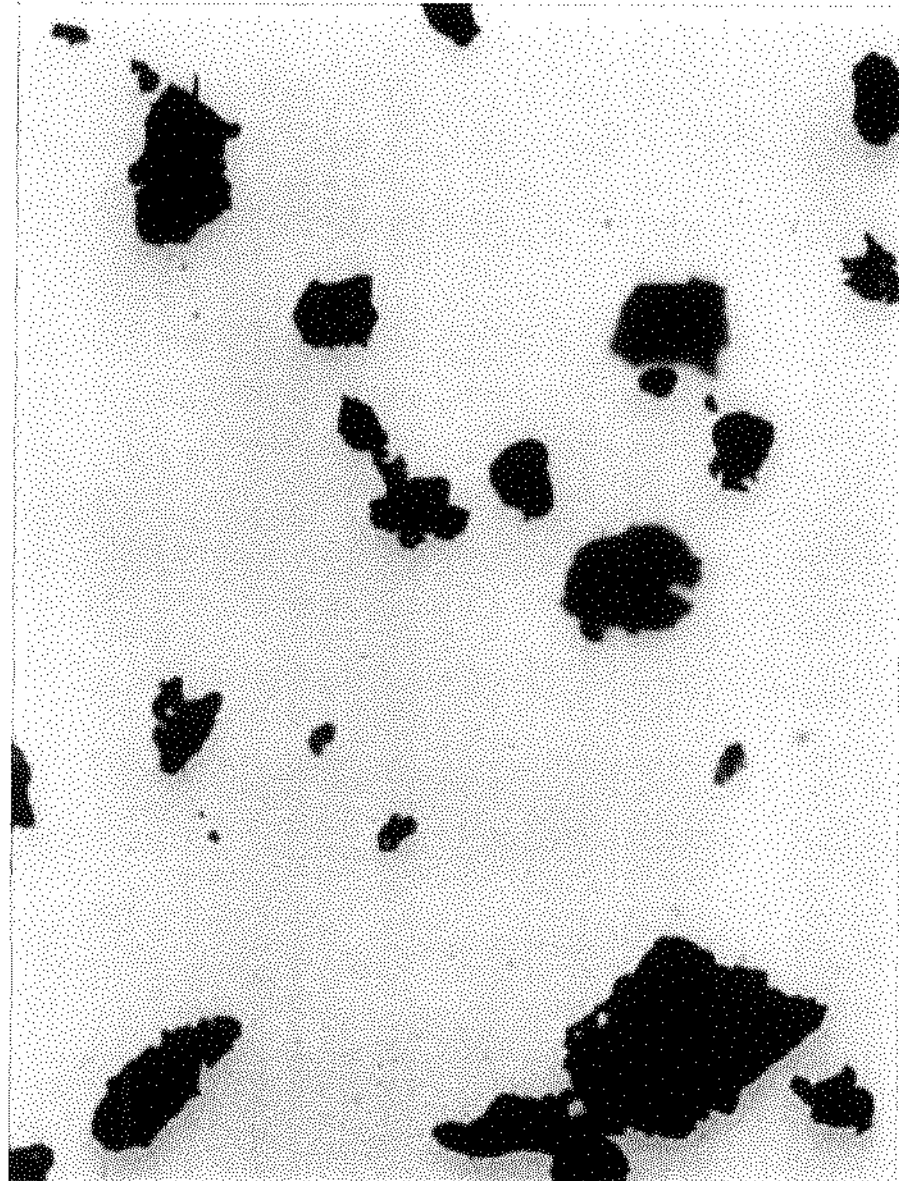


Figura 5.2- Partículas de pimenta-do-reino tipo 2 (fotografia de microscópio)

5.3- Composição do Óleo de Pimenta-do-reino

A análise cromatográfica realizada através do método de “head space” (seção 4.2.2) foi empregada para as amostras de pimenta-do-reino moída. As amostras de óleo essencial, extraído com dióxido de carbono supercrítico e extraído de acordo com o método de hidrodestilação (ver seção 4.1.7), foram analisadas segundo o procedimento descrito na seção 4.2.1 (CG).

A análise de “head space” das amostras de pimenta-do-reino moída foi realizada para avaliar a matéria-prima utilizada para a extração do óleo. Esta análise estabeleceu diferenças significativas entre os dois tipos de pimenta-do-reino estudados neste trabalho. Os seguintes cromatogramas [Figura 5.3 (a) e (b)] mostram os resultados da técnica de “head space” para as amostras de pimenta dos tipos 1 e 2 respectivamente.

De acordo com a Figura 5.3 é possível verificar que a pimenta do tipo 1 apresenta um maior número de compostos com menor tempo de retenção na coluna cromatográfica (tempo de retenção de até 6 *min*), do que a pimenta do tipo 2. Estes compostos representam substâncias mais voláteis, identificadas como monoterpenos, que são os primeiros componentes do óleo a eluírem da coluna capilar na análise cromatográfica (verificar quadro de composição do óleo para os dois tipos de pimenta avaliados - seção 5.3.1). Em comparação, a pimenta tipo 2 apresenta compostos mais pesados (com maior tempo de retenção na coluna cromatográfica) em maior número do que a pimenta tipo 1. Estes compostos podem ser identificados como o segundo grupo de picos (mais numerosos) visíveis no cromatograma, com tempo de retenção maior que 15 *min*.

Este resultado confirma que a transferência de massa deve ser analisada para dois sistemas distintos, um formado pelo FSC e o óleo da pimenta tipo 1 e o outro pelo FSC e o óleo da pimenta tipo 2. Esta diferenciação na matéria prima foi provavelmente devido à um pré-tratamento no produto antes da entrega (Tone's

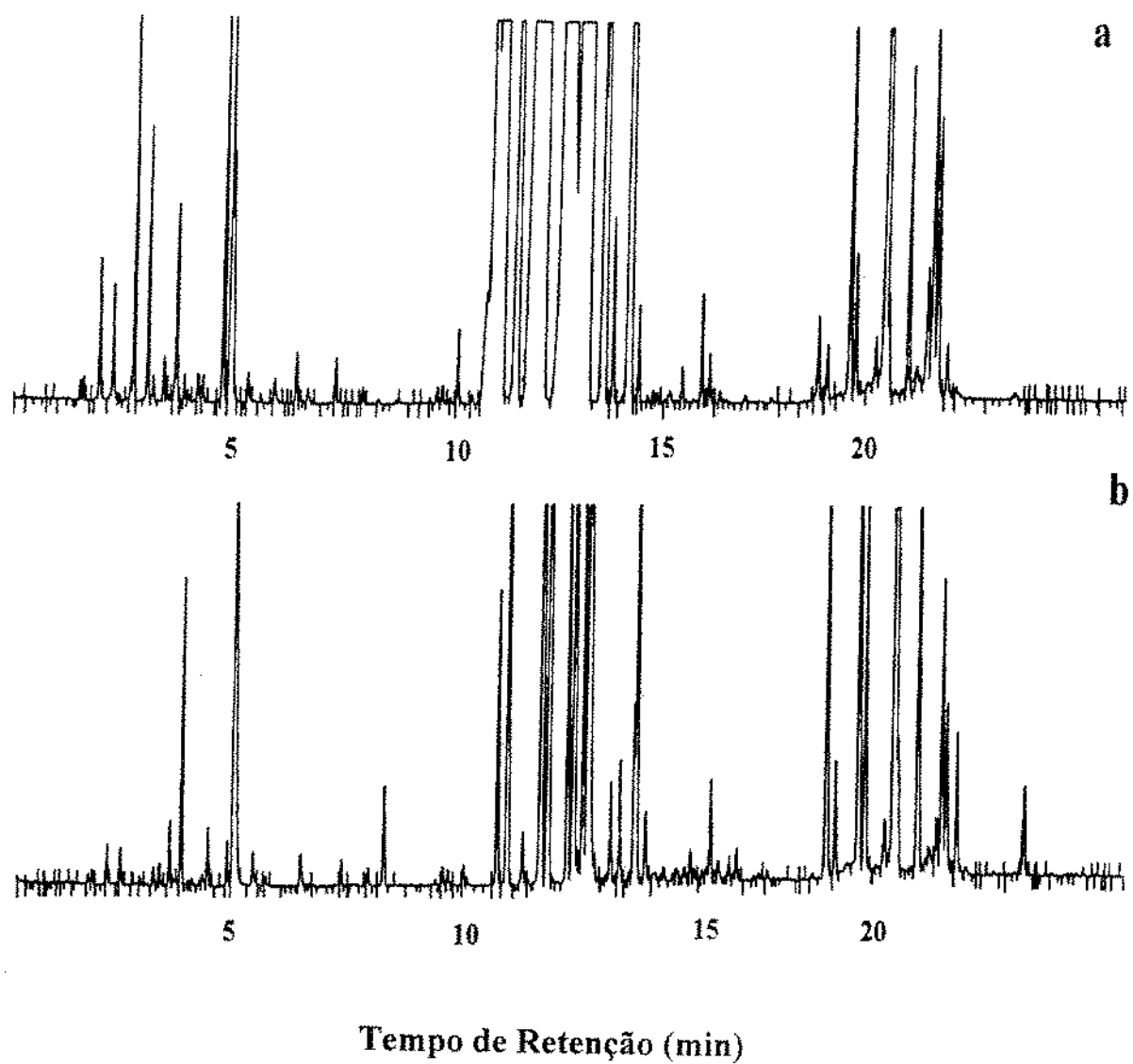


Figura 5.3- Cromatogramas para pimentas tipo 1 (a) e tipo 2 (b). Resultados de "Head Space"

Spices) para análise, o que resultou em diferenças no rendimento das extrações e na composição do óleo, com conseqüente influência no coeficiente de transferência de massa.

5.3.1- Identificação dos Componentes do Óleo

Na Figura 5.4 são comparados cromatogramas de óleo de pimenta-do-reino: (a) dados de literatura (GOVINDARAJAN, 1977) de óleo de pimenta-do-reino extraído com solvente orgânico e analisado em coluna SF-96; (b) e (c) cromatogramas de óleo de pimenta-do-reino extraído com CO₂-SC nas condições de 40°C e 150 bar, para as pimentas tipo 1 e 2, respectivamente. Os cromatogramas (b) e (c), da Figura 5.4, representam amostras de óleo coletadas no início do processo de extração (até 7 min de extração), e descrevem o perfil de concentração do óleo solubilizado na etapa de TCE. Os cromatogramas foram obtidos de acordo com o procedimento de análise cromatográfica descrito na seção 4.2.

A identificação e a confirmação dos compostos presentes no óleo de pimenta-do-reino considerou três aspectos para a determinação da composição do óleo extraído com CO₂-SC, para as pimentas tipo 1 e 2:

- 1) comparação dos tempos de retenção de cada substância na coluna cromatográfica, com os tempos de retenção de compostos identificados em literatura para o óleo essencial de pimenta-do-reino (GOVINDARAJAN, 1977; ARTEM'EV & MISTRYUKOV, 1979; BUCKLE *et alii*, 1985; EKUNDAYO *et alii*, 1988). Nesta etapa foi considerado o número de componentes de cada grupo de compostos (como monoterpenos e sesquiterpenos), identificados na literatura;

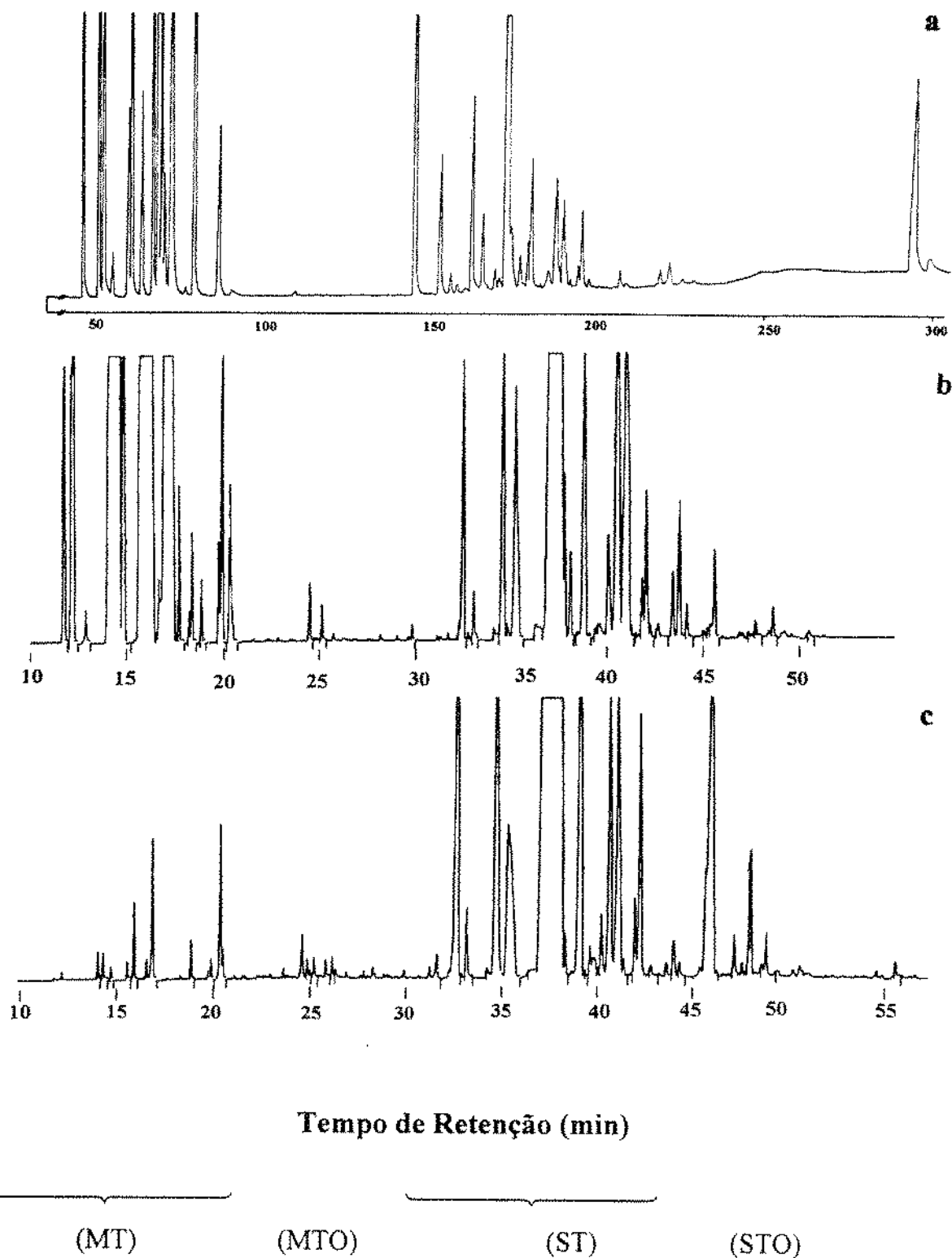


Figura 5.4- Cromatogramas do óleo de pimenta-do-reino: (a) (GOVINDARAJAN, 1977); (b) pimenta tipo 1; (c) pimenta tipo 2. Resultados de CG

- 2) os resultados obtidos com CG-EM (seção 4.2.3): a análise de espectrometria de massa permitiu a identificação de inúmeros compostos mediante a comparação dos espectros de massa obtidos, com dados apresentados na literatura de compostos MT e ST, presentes no óleo de pimenta-do-reino (RYHAGE & SYDOW, 1963; RUSSELL & JENNINGS, 1969; PINO *et alii* 1990);
- 3) identificação dos componentes do óleo através da comparação dos tempos de retenção de cada composto na coluna cromatográfica, com os tempos de retenção dos padrões de compostos analisados (α -pineno, β -cariofileno - ver seção 4.2.1).

Assim, a identificação dos compostos foi realizada com os procedimentos descritos acima, aliados à resultados de literatura que apresentam dados de composição para o óleo de pimenta-do-reino (ARTEM'EV & MISTRYUKOV, 1979; CABRAL *et alii*, 1991; DEBRAUWERE & VERZELE, 1976; GOVINDARAJAN, 1977; LAWRENCE & REYNOLDS, 1985; MULLER & JENNINGS, 1967; MULLER *et alii*, 1968; RICHARD *et alii*, 1971).

5.3.2- Volume Molar do Solutu

Na determinação do volume molar do soluto (V_A), foi considerada uma composição simplificada do óleo de cada tipo de pimenta-do-reino estudado (seção 4.3.5).

A Tabela 5.3 apresenta os resultados de composição mássica do óleo de pimenta-do-reino, obtidos para os tipos 1 e 2. Os dados de composição foram considerados no cálculo de V_A , para ambos os tipos de pimenta. Os valores de V_i (volume molar dos componentes individuais identificados) apresentados na tabela foram determinados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.3. A composição molar para os dois tipos de óleo é apresentada no Apêndice II.

Tabela 5.3- Volume molar e composição mássica do óleo de pimenta-do-reino

Componentes	V_r (cm^3/mol)	Composição (% mássica)	
	(Le Bas)	Tipo 1	Tipo 2
α -tujeno	183,7	1,0089	--
α -pineno	183,7	4,0951	--
sabineno	186,2	11,6406	--
mirreno	207,2	7,7036	--
β -pineno	183,7	2,6129	--
α -felandreno	192,2	1,8521	--
p-cimeno + α -terpineno	188,5	1,7729	--
β - δ -careno	186,2	14,3450	--
β -felandreno	192,2	0,3600	0,4185
limoneno	192,2	19,8185	0,5722
α -terpinoleno	192,2	0,7300	--
linalol	222,0	0,4189	--
δ -elemeno	295,8	0,7877	4,1571
α -copaeno	265,8	1,3166	3,8275
β -elemeno	295,8	1,3415	2,2341
β -cariofileno	302,3	21,7673	69,6255
α -trans-bergamoteno	287,3	--	0,3381
α -humuleno	310,8	1,4674	4,0747
γ -muroleno	280,8	0,4384	0,3526
β -selineno	280,8	2,5030	2,1428
α -selineno	280,8	3,0857	2,5787
δ -cadineno	280,8	0,4653	0,4137
calameneno	280,8	0,4686	0,3090
NI ($C_{15}H_{24}$) ¹	280,8	--	8,1628
NI ($C_{15}H_{24}O$) ²	318,2	--	0,7927

¹- Não identificados: tempo de retenção > 40 min. V_r valor médio de sesquiterpenos.

²- Não identificados: 75 < tempo de retenção < 90 min. V_r calculado para óxido de cariofileno.

Os componentes do óleo identificados (Tabela 5.3) pertencem a quatro classes diferentes de substâncias:

- 1) monoterpenos - MT (α -tujeno, α -pineno, sabineno, mirceno, β -pineno, α -felandreno, p-cimeno e α -terpineno, 3- δ -careno, β -felandreno, limoneno e α -terpinoleno);
- 2) monoterpenos oxigenados - MTO (linalol);
- 3) sesquiterpenos - ST (α -elemeno, α -copaeno, β -elemeno, β -cariofileno, α -trans-bergamoteno, α -humuleno, γ -muroleno, β -selineno, α -selineno, δ -cadineno, calameneno, NI-C₁₅H₂₄);
- 4) sesquiterpenos oxigenados - STO (NI-C₁₅H₂₄O), como o óxido de cariofileno.

Os componentes de cada grupo de substância apresentam estrutura e peso molecular semelhantes. Isto justifica a identificação dos grupos através do tempo de retenção na coluna cromatográfica. A semelhança entre os compostos de cada grupo pode ser verificada através da proximidade dos valores de volume molar dos componentes (Tabela 5.3) e das propriedades críticas individuais (Apêndice II).

Na Figura 5.4 é possível verificar que os tempos de retenção na coluna cromatográfica diferenciam os compostos em suas classes. Os MT são os primeiros compostos a eluírem da coluna, seguidos pelos MTO (pouco numerosos). A classes de ST, com tempo de retenção entre 30 e 45 *min*, apresenta o maior número de compostos, que eluem depois dos MT. Os STO, compostos com maior peso molecular, têm o maior tempo de retenção na coluna cromatográfica.

Foi citado anteriormente, na seção 3.5, que o óleo de pimenta-do-reino é composto por uma fração de 70 a 80% de MT e de 20 a 30% de ST. A composição do óleo aqui apresentada mostra valores diferenciados, tanto para a pimenta tipo 1 como para a pimenta tipo 2. Aproximadamente 36 e 64% *em peso* para MT e ST, respectivamente,

para a pimenta tipo 1, e 1 e 99% *em peso* para MT e ST, respectivamente, para a pimenta tipo 2. Esta diferença na composição é devida a fatores como:

- 1) a composição foi corrigida para 100%, considerando-se apenas os compostos listados na Tabela 5.3. Assim, compostos com tempo de retenção na coluna cromatográfica maior do que 90 *min* e compostos presentes em quantidades menores do que 0,3% *em massa*, dos valores apresentados nos cromatogramas, não foram levados em consideração na determinação da composição;
- 2) outra variável que pode ter afetado consideravelmente a composição do óleo de pimenta-do-reino, se comparado com valores de literatura é o pré-tratamento da pimenta (Tone's Spices Inc. - seção 4.1.2). Este fator pode ser evidenciado através da comparação das composições do óleo para as pimentas tipo 1 e 2, que pertencem a partidas diferentes. A fração de MT da pimenta 2 apresenta valores indiscutivelmente menores do que o sugerido pela literatura.

VIDAL & RICHARDS (1987) analisaram óleo de pimenta-do-reino obtido com CO₂ líquido e encontraram teores de 32,6% de MT e 59,1% de ST. Estes resultados confirmam a avaliação do óleo neste trabalho para a pimenta tipo 1. Para a pimenta tipo 2, a matéria-prima foi submetida a um pré-tratamento, com conseqüente redução do teor de óleos essenciais no material submetido à extração com FSC (EFSC) (ver rendimento de extração pelo processo de hidrodestilação).

Os valores calculados de volume molar do soluto, empregados para cálculo do coeficiente binário de difusão (D_{AB}) e densidade da mistura (soluto/solvente) são $217,39 \pm 0,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $297,97 \pm 0,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para as pimentas tipo 1 e 2, respectivamente. Estes valores foram calculados utilizando-se os valores de volume molar dos componentes individuais (Tabela 5.3) e a fração molar dos componentes do óleo (Apêndice II), de acordo com a equação 4.2 (desvios relacionados com a variação da fração molar de cada componente do óleo, em relação às frações molares obtidas para as diferentes condições de operação).

5.3.3- Teor de Óleo Essencial (Hidrodestilação)

O procedimento descrito na seção 4.1.7 foi seguido para a determinação do teor de óleo essencial na matéria prima. Os teores de óleo obtidos para as pimentas tipo 1 e 2 foram calculados considerando-se a densidade do óleo essencial de pimenta-do-reino (Apêndice II). Para a pimenta tipo 1 a quantidade de óleos voláteis obtida foi de 3,458% *em peso* $\pm 0,001$, e para o tipo 2 foi de 1,453% *em peso* $\pm 0,001$. O óleo extraído por hidrodestilação foi analisado por cromatografia gasosa (seção 4.2.1), e os resultados são apresentados na Figura 5.5 para os tipos 1 (a) and 2 (b).

Comparando a Figura 5.5 com os cromatogramas do óleo extraído com FSC, no início do processo de extração [Figura 5.4 (b) e (c)], verificamos que o perfil de concentração apresentado pelo extrato com FSC é similar ao óleo essencial obtido por hidrodestilação. Observa-se na figura que os grupos de compostos mais representativos do óleo (MT e ST) apresentam tempos de retenção comparáveis aos do óleo obtido por EFSC. A análise do óleo obtido por hidrodestilação confirma a diferença entre os tipos de pimenta-do-reino, indicando a redução do teor de voláteis para a pimenta tipo 2.

5.4- Solubilidade do Óleo de Pimenta-do-reino no CO₂ Supercrítico

De acordo com LEE *et alii* (1986), a parte inicial das curvas de esgotamento é representada por uma linha reta e indica a TCE, que ocorre provavelmente porque as partículas sólidas que formam o leito se encontram completamente cobertas por uma camada superficial de óleo, exposta durante a moagem dos grãos. Como resultado, a extração nesta etapa é caracterizada pela lavagem do óleo superficial das partículas.

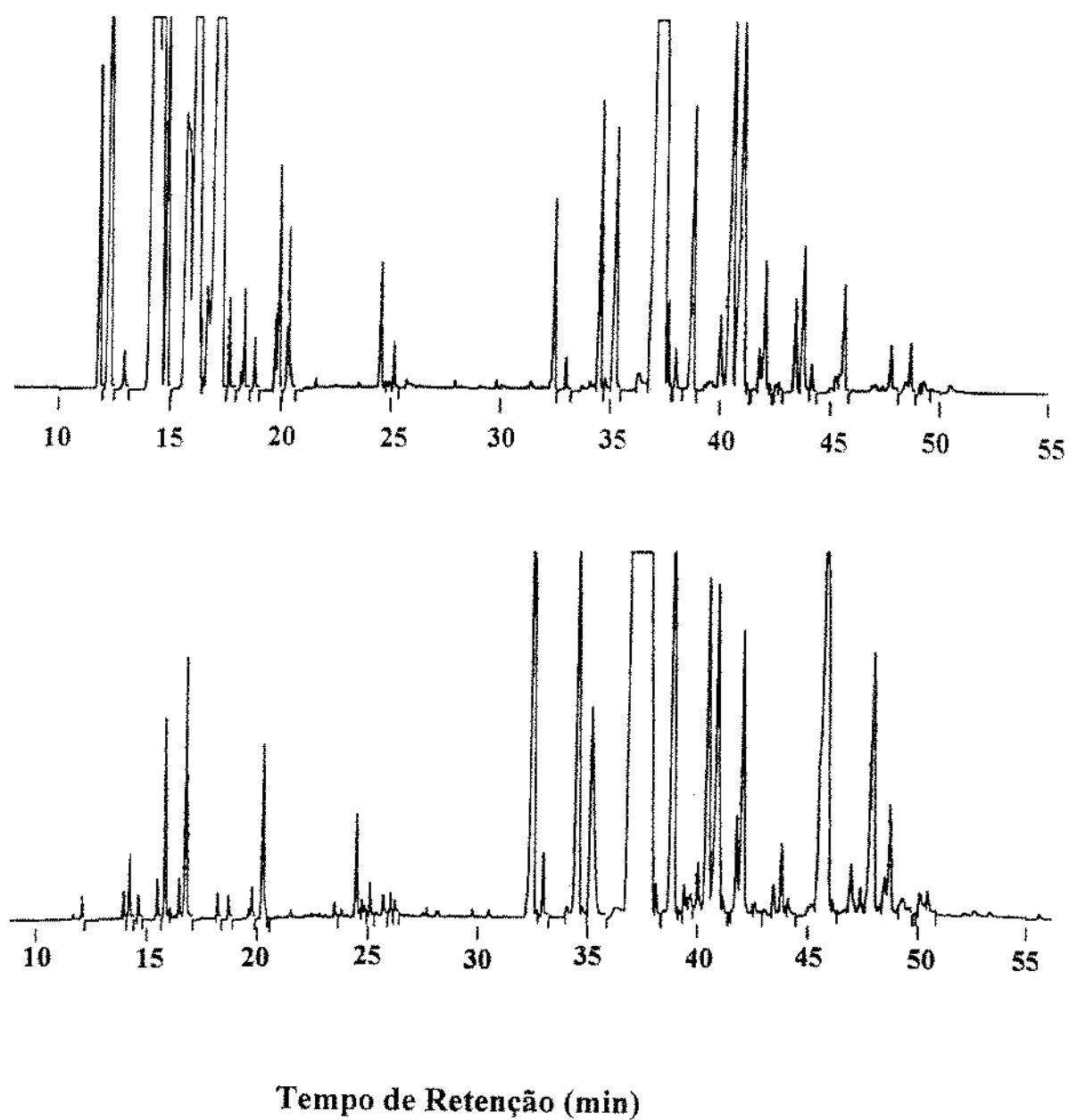


Figura 5.5- Cromatogramas (CG) do óleo extraído através do procedimento de determinação de voláteis (seção 4.1.7): (a) pimenta tipo 1 e (b) pimenta tipo 2

Para uma coluna de extração suficientemente longa, ou para uma velocidade de escoamento de solvente suficientemente baixa, a concentração de óleo na fase solvente, na saída do extrator é igual à solubilidade do óleo, para uma determinada condição de temperatura e pressão de extração (FERREIRA, 1991; FERREIRA & MEIRELES PETENATE, 1990; VIDAL & RICHARDS, 1987). Isto implica em taxas de escoamento de solvente, para os experimentos de determinação da concentração de equilíbrio, suficientemente baixas para garantir a saturação do solvente na saída da coluna de extração (seção 4.1.3.2), ou seja, garantir que o tempo de contato entre as fases permita a solubilização do soluto até a saturação do solvente.

De acordo com a literatura, os valores típicos de vazão de solvente, para obtenção das condições de equilíbrio de diversos sistemas, são de $0,8 \text{ l solvente/min}$, medidos em condições DTM ("dry test meter": gasômetro) (DEBENEDETTI, 1984; KURNIK & REID, 1981). Este valor é equivalente à $1,4 \text{ g/min}$, se considerarmos o CO_2 e as condições normais de temperatura e pressão.

As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam os resultados dos experimentos para determinação de solubilidade do óleo no CO_2 (baixa vazão de solvente), nas condições de operação listadas na Tabela 5.1, para as pimentas tipo 1 e 2 respectivamente. Os resultados das extrações que apresentaram problemas operacionais como vazamento de óleo e/ou solvente não estão listados na tabela.

Os resultados de solubilidade foram calculados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.2. As vazões de solvente selecionadas para a obtenção do equilíbrio de fases foram: inferiores a $0,09$ e $0,12 \text{ g CO}_2/\text{min}$ para as pimentas tipo 1 e 2, respectivamente. Estes valores de vazão de solvente foram considerados suficientemente baixos para permitir a obtenção da condição de equilíbrio (saturação do solvente na saída do extrator) (ver seção 4.1.3.2).

Os valores estabelecidos para a vazão de solvente, foram menores do que o valor apresentado na literatura como típico para a obtenção do equilíbrio ($0,8 \text{ l solvente/min}$).

Tabela 5.4- Solubilidade do óleo essencial de pimenta-do-reino em CO₂ à várias condições de temperatura e pressão. Resultados para a pimenta tipo I

Exp. n ^o .	T (°C) ± 0,3 °C	P (bar) ± 2 bar	Densidade (kg/m ³) ⁽¹⁾ ± 6 kg/m ³	Vazão (g CO ₂ /min) ± 0,0004 ⁽²⁾	Solubilidade (g óleo/g CO ₂) ± 0,0001
37	30	150	830	0,0806	0,0890
35	40	150	748	0,0775	0,0882
39	40	150	748	0,0643	0,0982
34	50	150	656	0,0668	0,0926
58	50	150	656	0,0876	0,0790
41	30	200	893	0,0633	0,1129
40	40	200	830	0,0725	0,1213
49	40	200	830	0,0792	0,0891
53	40	200	830	0,0821	0,0812
55	40	200	830	0,0823	0,1028
42	50	200	763	0,0689	0,1197
46	30	300	975	0,0680	0,1444
45	40	300	928	0,0514	0,1376
47	40	300	928	0,0651	0,1354
44	50	300	880	0,0547	0,1447
48	50	300	880	0,0729	0,0977
50	50	300	880	0,0639	0,1341

⁽¹⁾ Densidade do solvente determinada pela equação de Peng-Robinson

⁽²⁾ Vazão de solvente na etapa de taxa constante de extração (TCE)

Tabela 5.5- Solubilidade do óleo essencial de pimenta-do-reino em CO₂ à várias condições de temperatura e pressão. Resultados para a pimenta tipo 2

Exp. n°.	T (°C) ± 0,3 °C	P (bar) ± 2 bar	Densidade (kg/m ³) ⁽¹⁾ ± 6 kg/m ³	Vazão (g CO ₂ /min) ± 0,0004 ⁽²⁾	Solubilidade (g óleo/g CO ₂) ± 0,0001
72	30	150	830	0,0903	0,0299
73	30	150	830	0,1112	0,0383
76	30	200	893	0,1027	0,0459
92	30	300	974	0,0851	0,0605
79	40	150	748	0,0976	0,0304
87	40	150	748	0,0785	0,0402
86	40	200	830	0,0787	0,0430
85	40	300	928	0,0901	0,0477
99	50	200	763	0,0663	0,0381
107	50	300	880	0,1144	0,0359
110	50	150	656	0,0551	0,0242
111	50	200	763	0,0508	0,0372

⁽¹⁾ Densidade do solvente determinada por Peng-Robinson

⁽²⁾ Vazão de solvente na etapa de taxa constante de extração (TCE)

Provavelmente esta variação é provocada pela diferença nas condições de temperatura e pressão utilizadas neste trabalho, se comparadas com DTM.

A Figura 5.6 mostra uma curva típica de esgotamento, obtida dos experimentos de determinação de solubilidade (baixa vazão de solvente). A curva descreve a extração de óleo de pimenta-do-reino com $\text{CO}_2\text{-SC}$, para o tipo 1 nas condições de 30°C e 200 *bar*. A linha reta representada na figura é o resultado do ajuste (regressão linear) dos dados experimentais da etapa de TCE. A inclinação da reta representa o valor de solubilidade em *massa de óleo/massa de solvente*.

Os valores de solubilidade para cada condição operacional foram determinados a partir da média aritmética dos resultados apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5. A Tabela 5.6 apresenta os valores médios para as pimentas 1 e 2.

Tabela 5.6- Valores médios de solubilidade

T ($^\circ\text{C}$) $\pm 0,3$ $^\circ\text{C}$	P (<i>bar</i>) ± 2 <i>bar</i>	Densidade (kg/m^3) ⁽¹⁾ ± 6 kg/m^3	Tipo 1 Solubilidade (g óleo/ g CO_2) $\pm 0,0001$	Tipo 2 Solubilidade (g óleo/ g CO_2) $\pm 0,0001$
30	150	830	0,0890	0,0341
40	150	748	0,0932	0,0353
50	150	656	0,0858	0,0242
30	200	893	0,1129	0,0459
40	200	830	0,1044	0,0430
50	200	763	0,0995	0,0377
30	300	975	0,1444	0,0605
40	300	928	0,1365	0,0477
50	300	880	0,1255	0,0359

⁽¹⁾ Densidade do solvente determinada pela equação de Peng-Robinson

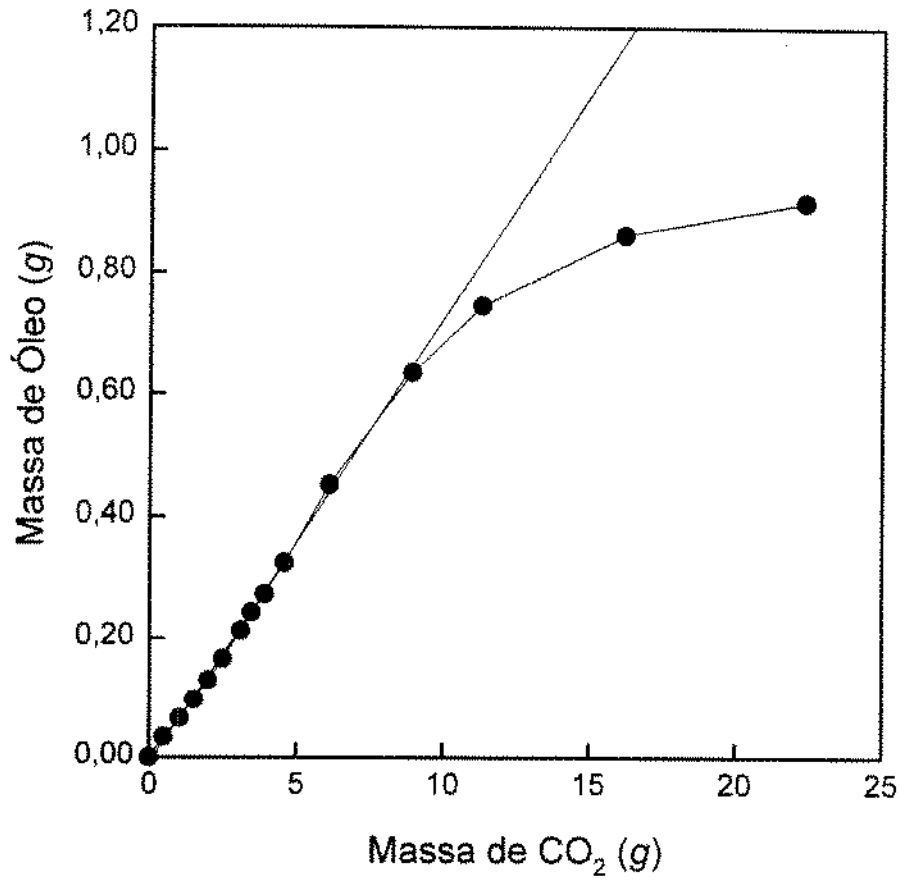


Figura 5.6- Curva típica de extração com regressão linear nos dados de TCE

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os valores de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino no CO₂-SC, nas condições de temperatura e pressão estudadas, para os tipos 1 e 2, respectivamente.

Na Figura 5.7, o ponto que representa a solubilidade do óleo a 30°C e 150 *bar* não segue o mesmo comportamento apresentado pelos outros pontos experimentais (isotermas praticamente paralelas e inclinação positiva com a elevação da pressão). Devido à problemas experimentais, não foi possível a reprodução deste experimento, para confirmação do comportamento. O ponto em negrito na Figura 5.7 representa a condição de 30°C e 150 *bar* sem replicação.

Observa-se ainda que a solubilidade apresenta maiores variações com a pressão do que com a temperatura. Na Figura 5.8 (pimenta 2) a isoterma a 50°C não apresenta o mesmo comportamento de inclinação positiva com a pressão (entre 200 e 300 *bar*), apresentado pelas outras isotermas. O ponto à 300 *bar* e 50°C é apresentado em destaque na Figura 5.8 por representar um experimento sem replicação.

De acordo com os resultados apresentados por CHIMOWITZ & PENNISI (1986), os sistemas formados por um soluto e um FSC apresentam um comportamento de inversão das isotermas de solubilidade. Com esta inversão se obtém a pressão de cruzamento, ou seja, a pressão ao redor da qual as isotermas de solubilidade convergem. Este fenômeno é chamado de retrogradação e representa a influência da pressão de vapor do soluto e do poder de solvatação do solvente, no valor de solubilidade. A pressão de vapor do soluto aumenta com a temperatura, enquanto que o poder de solvatação diminui (FERREIRA, 1991). Para misturas complexas, a pressão de cruzamento deve ser intermediária à pressão de cruzamento de cada componente individual da mistura no solvente supercrítico, como foi verificado por CHIMOWITZ & PENNISI (1986) e KURNIK & REID (1981), para misturas binárias em FSC.

O comportamento apresentado pelas isotermas de solubilidade (Figuras 5.6 e 5.7), para as pimenta 1 e 2, sugere que, na faixa de pressão de 170 *bar*, ocorre o ponto de

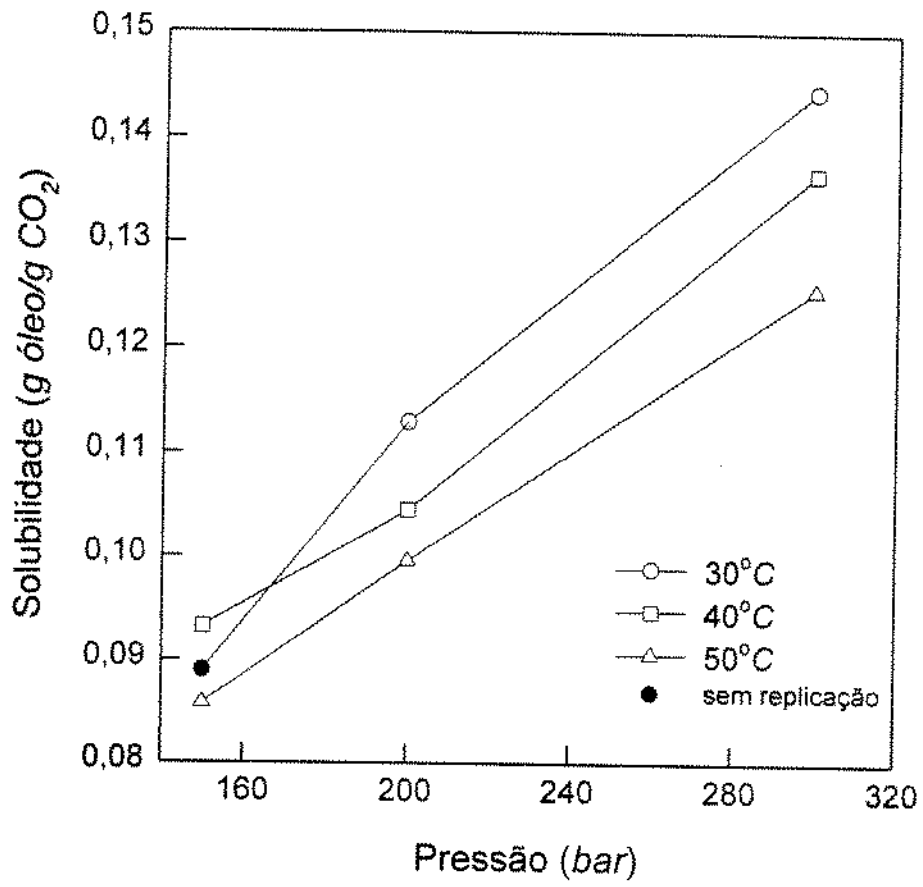


Figura 5.7- Isotermas de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino (Tipo 1)

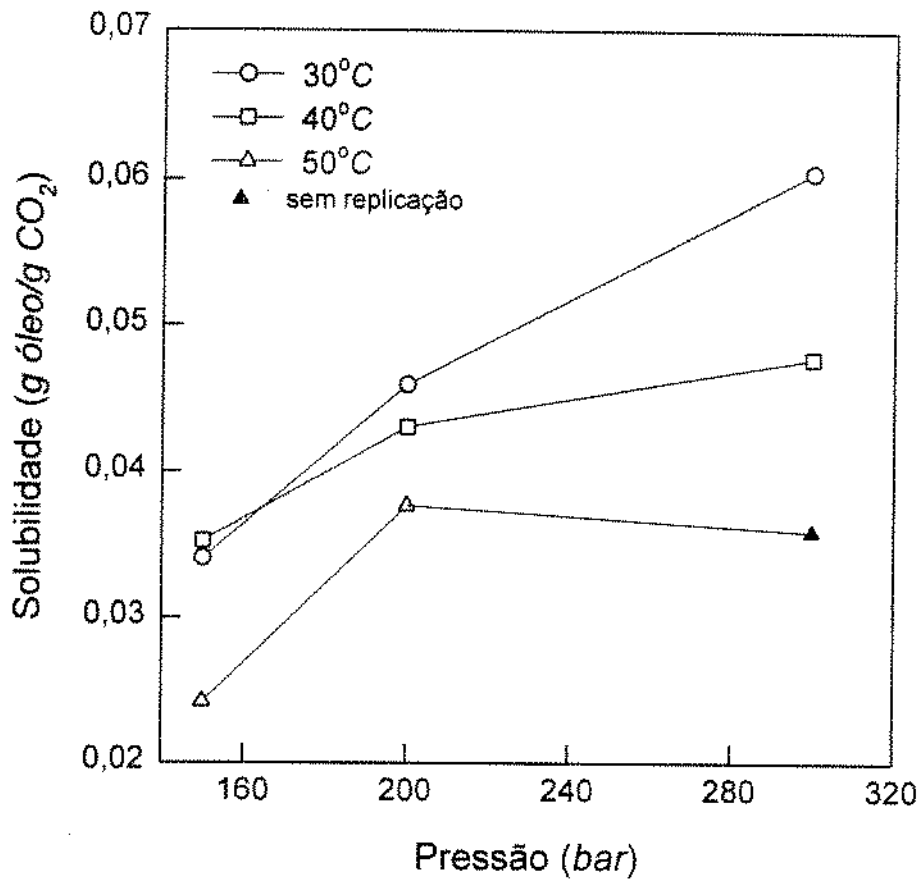


Figura 5.8- Isotermas de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino (Tipo 2)

inversão de solubilidade. Este comportamento não é confirmado pelos resultados de solubilidade para as isotermas à 50°C, para as pimenta 1 e 2.

A confirmação do ponto de inversão de solubilidade para os sistemas estudados necessita de maior número de experimentos, para estabelecer com precisão os valores de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino no CO₂-SC. Entretanto, para a análise da cinética de transferência de massa, foram considerados os valores de solubilidade, para os dois tipos de pimenta, apresentados na Tabela 5.6.

A solubilidade do óleo de pimenta-do-reino como função da temperatura e pressão de operação (do dióxido de carbono) é evidenciada através do poder de solvatação do solvente para um determinado soluto, que é basicamente definido como função da densidade deste solvente.

O comportamento da solubilidade com a densidade do solvente para as pimentas tipo 1 e 2 é apresentado nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente. Os pontos em destaque nas figuras representam experimentos sem replicação.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 observamos que a solubilidade do óleo aumenta com o aumento da densidade do solvente e que, para a pimenta tipo 1, esta dependência é mais acentuada a partir de 850 kg CO₂/m³.

A diferença entre os valores de solubilidade obtidos para as pimentas tipo 1 e 2 pode ser entendida considerando-se que os dois tipos de pimenta apresentam variação nos teores iniciais de óleo e composição (seções 5.3.3 e Tabela 5.3). Estas figuras representam o efeito do poder de solvatação do solvente (aumenta com a densidade) na solubilidade.

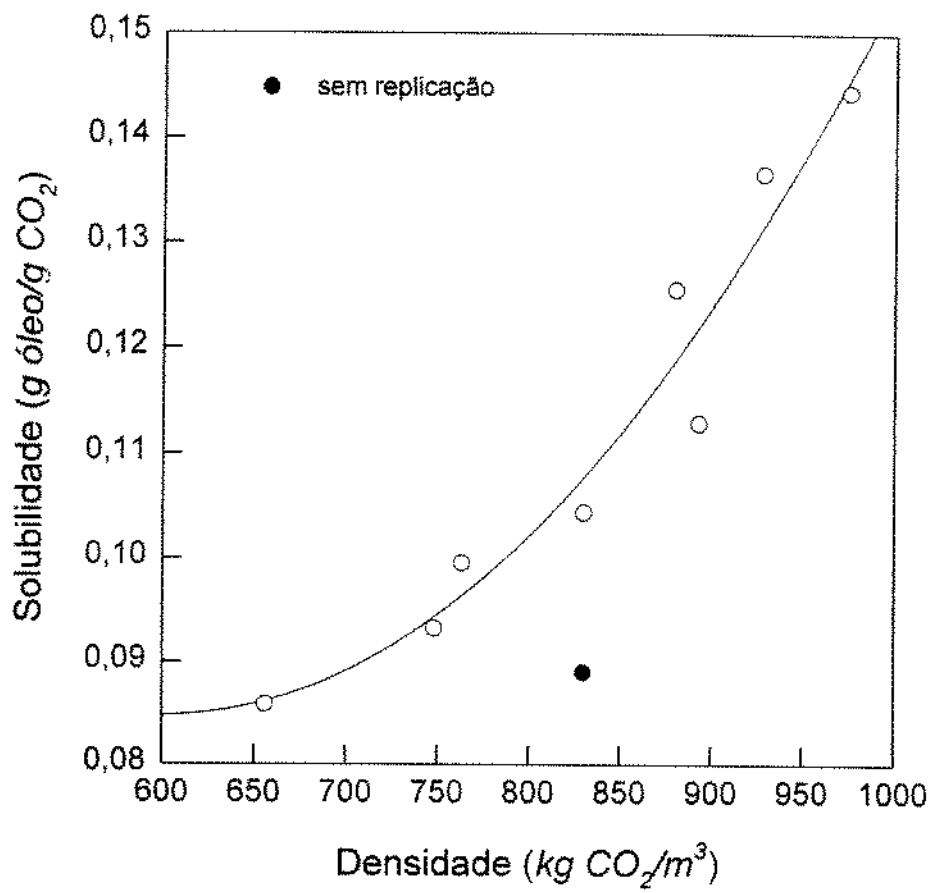


Figura 5.9- Solubilidade do óleo de pimenta-do-reino como função da densidade do solvente. Resultados para a pimenta tipo 1

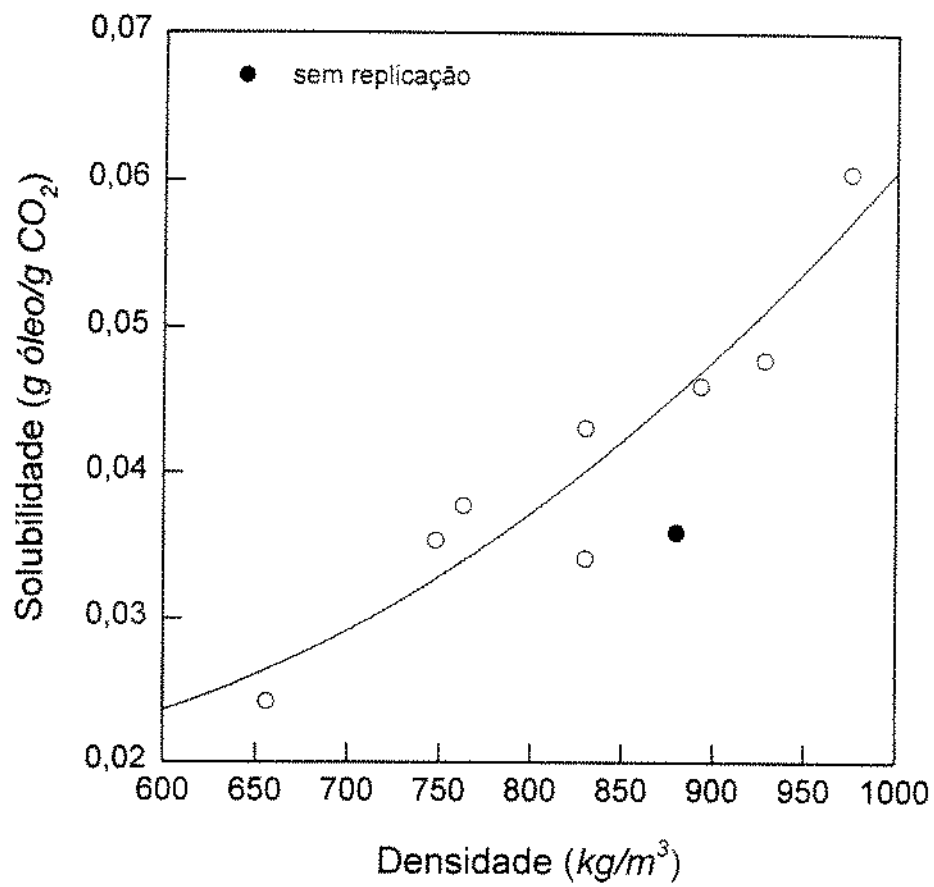


Figura 5.10- Solubilidade do óleo de pimenta-do-reino como função da densidade do solvente. Resultados para a pimenta tipo 2

5.5- Efeito da Vazão de Solvente

Extrações a 40°C, 200 bar e diferentes vazões de solvente, para a pimenta tipo 1 são comparadas na Figura 5.11. O tempo total de extração da primeira curva (vazão - $0,0687 \pm 0,0006 \text{ g CO}_2 / \text{min}$ - experimento n.º. 40) foi de 270 min, e da segunda curva (vazão - $0,7084 \pm 0,0006 \text{ g CO}_2 / \text{min}$ - experimento n.º. 51) 60 min. É possível notar que aumentando-se a vazão de solvente em aproximadamente 10 vezes (curva 2), a inclinação da etapa linear (TCE) da curva de extração diminui, pois o equilíbrio entre as fases não é alcançado (o tempo de contato entre as fases não é suficiente para atingir o equilíbrio), como na curva 1. Assim, para o experimento n.º. 40, é indicada na Figura 5.11 uma curva de esgotamento e para o experimento n.º. 51, uma curva de extração (ver seção 4.1.2).

Prolongando-se as curvas da Figura 5.11, através de uma regressão linear com os pontos experimentais obtidos após a etapa de TCE (etapa de taxa decrescente de extração), determina-se o ponto de interseção entre as curvas. Este ponto identifica a massa de solvente necessária para a obtenção da extração máxima. A massa de óleo, que representa o rendimento máximo de extração, foi obtido considerando-se que a curva 1 da Figura 5.11 (vazão= $0,0687 \pm 0,0006 \text{ g CO}_2 / \text{min}$ e massa de óleo= $1,0230 \pm 0,0005 \text{ g}$) atingiu 90% *em peso* do rendimento total da extração (valor baseado na quantidade teórica de óleo essencial de pimenta-do-reino: ver seção 3.5).

A Figura 5.12 apresenta o prolongamento das curvas 1 e 2 da Figura 5.11. Para a extração total ($1,1367 \pm 0,0006 \text{ g de óleo}$), a massa de solvente necessária é de 48 g de CO_2 . Desta forma, seriam utilizados 699 min (11,6 horas) para extração total, com a vazão da curva 1, e apenas 68 min, com a vazão da curva 2 (vazão= $0,7084 \pm 0,0006 \text{ g CO}_2 / \text{min}$). A linha pontilhada da Figura 5.12 identifica a quantidade de óleo extraída na curva 2, para a mesma massa de solvente utilizada na obtenção de 90% *em peso* do rendimento total de extração da curva 1 ($8,712 \pm 0,001 \text{ g CO}_2$).

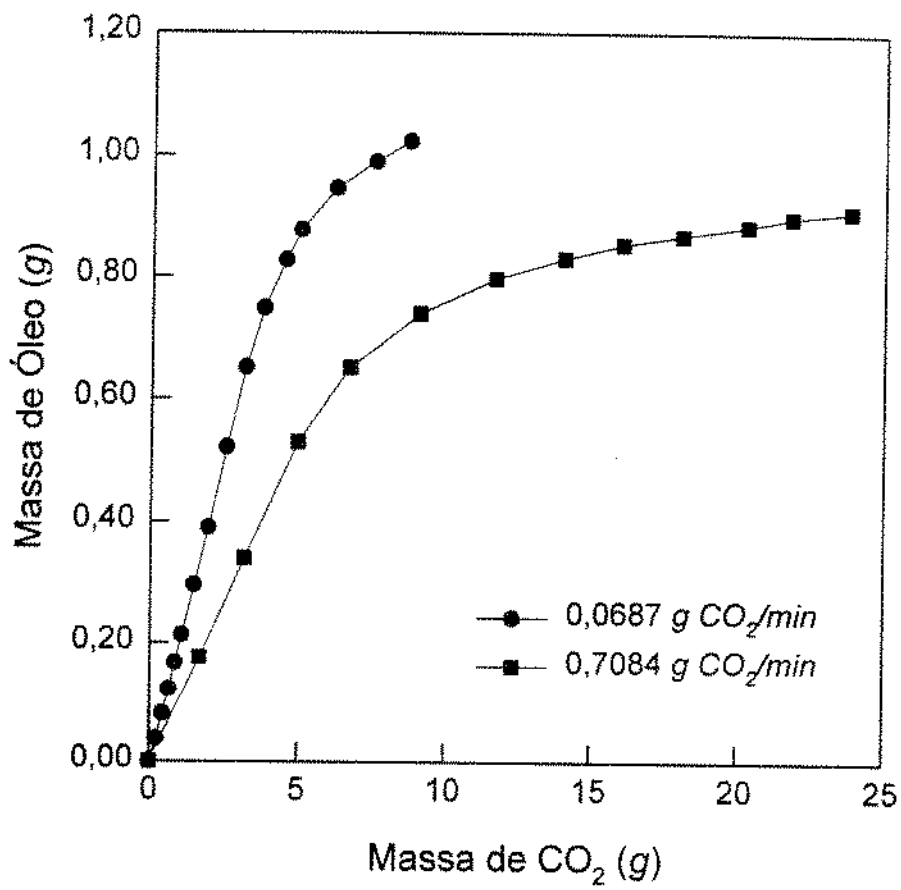


Figura 5.11- Curvas de extração com diferentes vazões de solvente (40°C e 200 bar),
Pimenta Tipo 1

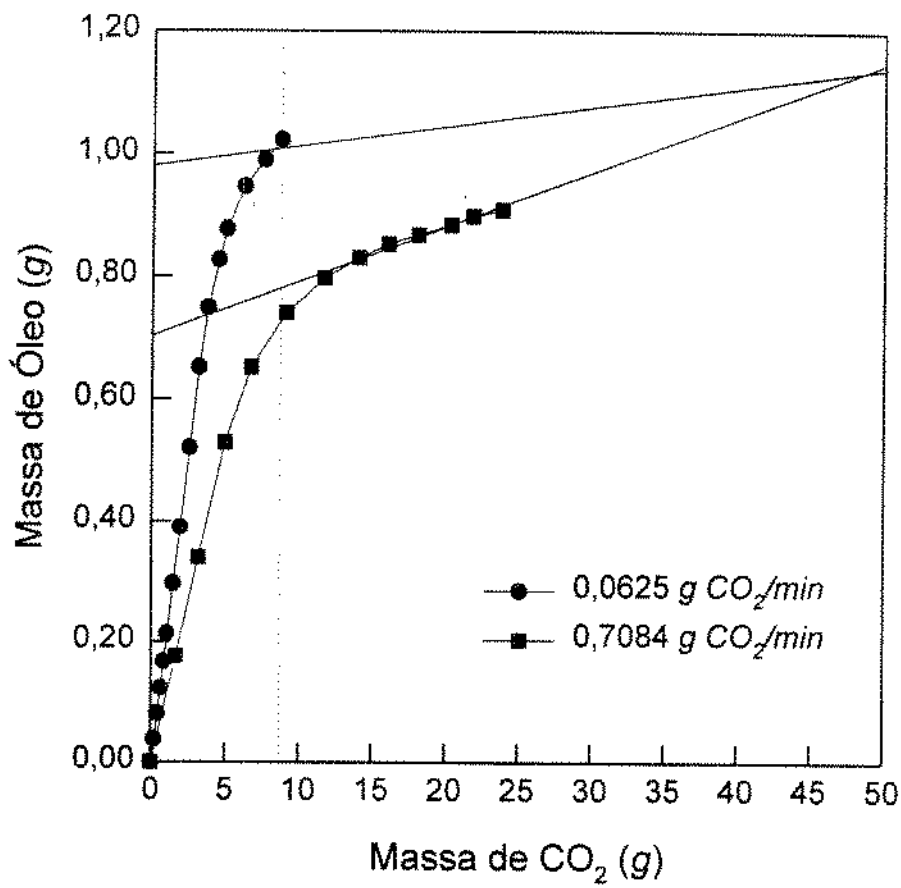


Figura 5.12- Comparação entre a vazão de solvente e o rendimento de extração:
Experimentos 40 e 51 (40°C e 200 bar). Tipo 1

Com esta massa de solvente ($8,712 \pm 0,001 \text{ g CO}_2$), se obtêm $0,72 \text{ g}$ de óleo com a curva 2, o equivalente a $63 \% \text{ em peso}$ do rendimento total do processo, em 12 min de extração, contra os 270 min necessários para a curva 1.

Com o emprego de diferentes vazões de solvente, podemos avaliar a cinética de transferência de massa do processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino, através dos valores correspondentes de coeficiente de transferência de massa (k_y) e número de Reynolds (Re). O k_y foi calculado para cada condição experimental, em diferentes taxas de escoamento, utilizando-se as equações apresentadas na seção 3.1.4. A variação de k_y com Re permite avaliar o efeito de Re sobre o número de Sherwood.

5.5.1- Coeficiente de Transferência de Massa e Número de Reynolds

O número de Reynolds é determinado a partir da velocidade intersticial do solvente, calculada através das equações 4.4 e 4.5 (seção 4.3.7). Os valores de Re , com os dados correspondentes de velocidade intersticial (m/s), rendimento de extração ($\% \text{ de óleo extraído com base em sólidos totais}$) e tempo total de extração são sumarizados nas Tabelas 5.7 e 5.8 para as pimentas tipo 1 e 2, respectivamente.

Foram considerados os valores de densidade e viscosidade do solvente puro (Tabela 5.1), para o cálculo do número de Reynolds, pois a fração molar do soluto na mistura é baixa comparada com a fração molar do solvente (baixos valores de solubilidade de óleos essenciais - ver Tabela 5.6). Assim, as propriedades da mistura podem ser aproximadas às propriedades do CO_2 puro (TAN *et alii*, 1988).

O coeficiente de transferência de massa, que descreve as taxas de transferência de soluto da fase condensada para a fase diluída, é normalmente uma quantidade desconhecida. O valor de k_y pode ser determinado através de equações de balanço de

Tabela 5.7- Velocidade intersticial, Reynolds, tempo e rendimento de extração. Tipo 1.

Exp. nº.	Densidade (kg/m^3)	v (m/s) $\pm 0,03 \times 10^5$	Re $\pm 0,01$	t_e (min)	Rendimento $\pm 0,002$ (% <i>mássica</i>)
28	830	23,27	0,27	113,0	3,286
29	830	20,85	0,25	131,3	3,255
37	830	7,68	0,09	206,5	3,345
30	748	19,43	0,25	131,0	3,341
32	748	16,54	0,21	134,1	3,117
35	748	8,11	0,11	193,7	3,083
39	748	6,92	0,09	236,6	3,228
52	748	62,04	0,80	66,5	3,024
31	656	21,37	0,30	128,0	3,159
33	656	15,71	0,22	143,0	3,517
34	656	8,76	0,12	183,3	3,031
58	656	10,71	0,15	237,0	2,852
41	893	5,53	0,06	221,4	3,369
40	830	6,64	0,08	220,0	3,528
49	830	8,25	0,10	220,2	3,314
51	830	68,45	0,81	56,2	3,131
53	830	7,20	0,08	218,4	2,700
55	830	7,60	0,09	249,5	3,214
42	763	7,01	0,09	219,6	3,500
112	763	5,96	0,08	186,3	2,890
46	975	5,14	0,05	257,7	3,655
45	928	4,77	0,05	147,0	2,976
47	928	5,01	0,05	256,3	3,831
54	928	54,64	0,56	67,8	4,243
44	880	5,57	0,06	214,0	3,562
48	880	6,06	0,07	244,1	3,610
50	880	5,82	0,06	253,4	3,441
108	880	71,50	0,79	35,8	3,179

Tabela 5.8- Velocidade intersticial, Reynolds, tempo e rendimento de extração. Tipo 2.

Exp. n°.	Densidade (kg/m^3)	v (m/s) $\pm 0,03 \times 10^5$	Re $\pm 0,01$	t_e (min)	Rendimento $\pm 0,002$ (% <i>mássica</i>)
59	830	46,18	0,35	46,3	1,414
68	830	41,72	0,31	79,7	1,328
72	830	8,13	0,06	211,1	1,214
73	830	10,15	0,08	286,5	1,548
74	830	47,61	0,36	66,2	1,190
77	830	64,40	0,48	40,2	1,193
78	748	69,32	0,57	37,8	1,093
79	748	10,09	0,08	275,0	1,335
87	748	8,72	0,07	328,0	1,579
104	656	78,84	0,70	111,5	1,155
110	656	6,79	0,06	312,9	1,210
75	893	8,58	0,06	255,4	1,421
76	893	8,89	0,06	268,9	1,666
93	893	50,79	0,35	114,5	2,224
80	830	59,63	0,45	85,2	1,738
86	830	7,97	0,06	328,4	1,810
94	763	7,43	0,06	326,9	1,738
99	763	7,21	0,06	193,0	1,297
105	763	59,46	0,48	111,7	1,662
111	763	5,47	0,04	174,4	1,214
92	975	7,15	0,04	324,0	2,259
96	975	59,57	0,36	123,5	3,338
82	928	54,62	0,36	113,1	2,848
85	928	8,09	0,05	319,9	2,417
97	880	59,96	0,42	27,8	1,579
106	880	58,18	0,41	96,9	2,659
107	880	10,04	0,07	304,6	1,817

massa (seção 3.2) ou através de correlações empíricas para Sherwood (seção 3.4). Os métodos de predição de k_y devem ser aplicados respeitando-se as limitações impostas e as condições empregadas para a formulação dos modelos (restrições).

Uma mistura formada por FSC e óleo essencial representa um sistema complexo devido ao grande número de substâncias presentes na mistura, e por se desconhecer a existência de interações entre os componentes. Como foi citado na seção 3.4, a convecção natural é normalmente desprezada em sistemas com FSC. Quando o efeito das forças de empuxo é considerado, os sistemas estudados geralmente são formados por misturas simples (LIM *et alii*, 1989; BRUNNER, 1994; DEBENEDETTI, 1984; DEBENEDETTI & REID, 1986).

Assim, o emprego dos métodos tradicionais para descrever k_y podem não ser adequados ao sistema em estudo, especialmente porque as taxas de escoamento empregadas resultaram em valores baixos para o número de Reynolds. Estes valores, apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8, são inferiores às faixas de validade de correlações para Sherwood obtidas com base em dados experimentais de sistemas com FSCs (LIM *et alii*, 1989; JONES, 1991; BRUNNER, 1994).

Optamos, então, por determinar k_y a partir dos dados experimentais de transferência de massa do processo de extração. A equação empregada considera a variação de concentração na fase solvente (diferença média logarítmica), como a força motriz para a transferência de massa (equações 3.12 e 3.13).

O parâmetro M/S (ver equação 3.15), determinado para a etapa linear das curvas de extração, representa a razão entre a TCE ($kg\ óleo/s$) (taxa constante de extração) e a área da secção transversal da coluna (S em m^2).

As Tabelas 5.9 e 5.10 apresentam os valores de M/S ($kg\ óleo/m^2s$), do coeficiente de transferência de massa (k_y) e da concentração de óleo na saída do extrator (y_{cte}) (ver equação 3.12), para as pimentas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 5.9- Coeficiente de transferência de massa: Pimenta tipo 1

Exp. n.	TCE $\pm 0,005 \times 10^7$ (kg óleo/s)	M/S $\pm 0,006 \times 10^3$ (kg óleo/m ² s)	Y _{cte} $\pm 0,0001$ (kg óleo/kg CO ₂)	k _y $\pm 0,001 \times 10^4$ (m/s)	K _a $\pm 0,0002$ (kg/m ³ s)
28	2,950	3,406	0,0776	1,087	0,2958
29	2,677	3,092	0,0718	0,853	0,2321
30	2,122	2,451	0,0764	0,735	0,1802
32	1,789	2,065	0,0749	0,600	0,1472
35	1,160	1,339	0,0882	0,594	0,1456
52	6,494	7,499	0,0634	1,803	0,4422
31	1,978	2,284	0,0711	0,864	0,1859
58	1,089	1,258	0,0790	0,615	0,1324
49	1,325	1,531	0,0891	0,398	0,1082
51	7,217	8,335	0,0637	1,485	0,4041
53	1,152	1,330	0,0812	0,297	0,0808
55	1,442	1,665	0,1028	0,816	0,2220
112	1,354	1,564	0,0792	0,411	0,1029
47	1,442	1,666	0,1354	0,639	0,1944
54	9,492	10,961	0,0925	1,446	0,4399
48	1,228	1,419	0,0977	0,249	0,0718
108	8,390	9,689	0,0665	1,250	0,3606

OBS: Os resultados da tabela são apresentados na ordem de densidade listada na Tabela 5.1. Os experimentos que não aparecem nesta tabela foram realizados para determinação da solubilidade.

Tabela 5.10- Coeficiente de transferência de massa: Pimenta tipo 2

Exp. n.	TCE $\pm 0,005 \times 10^7$ (kg óleo/s)	M/S $\pm 0,006 \times 10^3$ (kg óleo/m ² s)	y_{cte} $\pm 0,0001$ (kg óleo/kg CO ₂)	k_y $\pm 0,001 \times 10^4$ (m/s)	K_a $\pm 0,0002$ (kg/m ³ s)
59	2,553	2,948	0,0319	3,052	0,8306
68	1,887	2,179	0,0277	1,586	0,4315
72	0,434	0,501	0,0299	0,423	0,1150
74	2,087	2,410	0,0230	1,417	0,3856
77	2,876	3,321	0,0265	2,267	0,6168
78	2,087	2,410	0,0222	1,4389	0,3529
79	0,498	0,575	0,0304	0,500	0,1225
104	2,073	2,393	0,0166	2,546	0,5475
110	0,423	0,488	0,0225	0,879	0,1890
75	0,588	0,679	0,0372	0,340	0,0995
93	2,476	2,860	0,0310	1,162	0,3403
80	3,201	3,697	0,0297	1,760	0,4789
105	2,306	2,663	0,0252	1,529	0,3825
111	0,596	0,688	0,0338	0,605	0,1514
96	4,012	4,633	0,0366	1,206	0,3855
82	3,666	4,233	0,0334	1,646	0,5006
106	0,386	0,446	0,0355	0,642	0,1852

OBS: Os resultados da tabela são apresentados na ordem de densidade listada na Tabela 5.1. Os experimentos que não aparecem nesta tabela foram realizados para determinação da solubilidade.

O coeficiente global volumétrico de transferência de massa (K_a), calculado através da equação 3.16, também é apresentado nas Tabelas 5.9 e 5.10. Estes valores são empregados para a solução das equações de balanço de massa do sistema (seção 3.2.1), e permitem a simulação das curvas de extração de óleo de pimenta com CO₂-SC (ver capítulo 7).

Na Figura 5.13 são apresentados os valores do coeficiente de transferência de massa (k_y) como função do número de Reynolds, para os dados listados nas Tabelas 5.9 e 5.10 (pimenta 1: P1; pimenta 2: P2).

O k_y é função de fatores como temperatura, pressão, tamanho de partícula, geometria do leito e quantidade inicial de soluto. Para correlacionarmos k_y com Re , os valores devem ser classificados de acordo com cada condição de operação. Devido ao pequeno número de dados em cada condição, os valores foram agrupados em duas faixas de densidade, para os dois tipos de pimenta (como apresentado na Figura 5.13). O conjunto de resultados mostra que uma linha reta não pode ajustar os dados, mesmo separados por densidade de solvente. Isto pode indicar que a convecção forçada (representada por Re) não é o único mecanismo que influencia a transferência de massa (TAN *et alii*, 1988; ZENDER & TREPP, 1993).

De acordo com MANDELBAUM & BÖHM (1973), se uma relação linear entre k_y e Re não é obtida, a transferência de massa por convecção natural pode estar sendo incorretamente desconsiderada na relação entre as variáveis da Figura 5.13.

Os valores apresentados na Figura 5.13 indicam uma tendência de aumento da taxa de transferência de massa com a velocidade do solvente (Re), indicando que a resistência à transferência de massa é externa, para a maior parte dos resultados, ou seja, a resistência na fase sólida é desprezível (ESQUÍVEL, 1994), como apresentado nas considerações para aplicação de um modelo matemático (ver seção 3.2.1).

Comparando-se os resultados da pimenta 1 com a pimenta 2 (Figura 5.13), verificamos que um maior número de experimentos da pimenta 2 não segue o comportamento

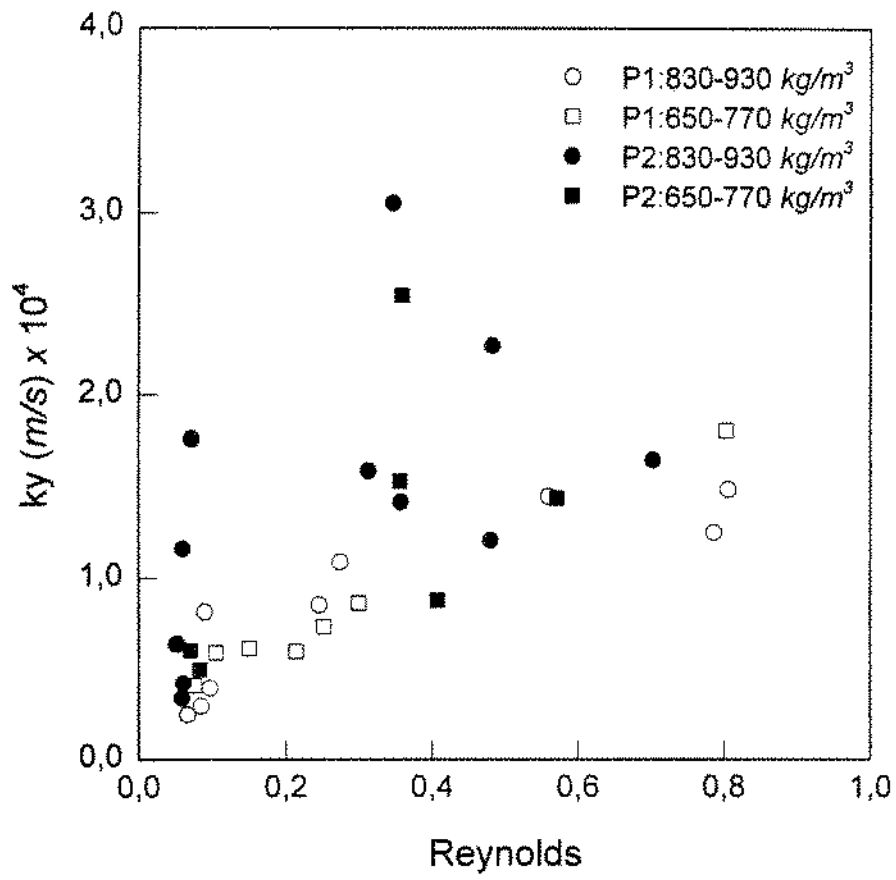


Figura 5.13- Coeficiente de transferência de massa e número de Reynolds

descrito acima. Nestes casos podemos sugerir que a influência relativa da resistência interna é mais significativa para a pimenta 2, ou seja, não é possível uma aproximação linear para a relação entre k_y e Re .

Segundo ROY *et alii* (1996), menores tamanhos de partícula [d_p (pimenta 2) < d_p (pimenta 1)] resultam em menor resistência interna à transferência de massa, portanto menor a influência da resistência externa, na transferência de massa global.

Assim, a maior dispersão nos valores de k_y , em função de Re , para a pimenta 2, pode significar a maior influência da difusão no processo de transferência de massa global, se comparado com a pimenta 1. A justificativa para este comportamento é verificada com os teores iniciais de óleo para os dois tipos de pimenta (menor teor de óleo livre na pimenta 2), podendo indicar que a solubilização, ocorre com a transferência do óleo externo (livre) e do óleo de difícil acesso.

5.6- Variáveis que Afetam a Composição do Óleo

Na seção 5.4 foram apresentados os valores de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino no CO_2 -SC, para as diversas condições de extração empregadas, onde o óleo essencial foi considerado como uma substância simples.

Para os sistemas pseudo-binários (CO_2 -SC e óleo de pimenta) foi possível identificar a variação da solubilidade com a densidade do solvente (Tabela 5.6). Este efeito, além de alterar a solubilidade dos componentes individuais de uma mistura, influencia no número de compostos solubilizáveis da mistura originária (i.e. seletividade do solvente) (FERREIRA, 1991).

As variáveis que definem a densidade do solvente são a temperatura e a pressão de operação. Estas variáveis estabelecem o poder de solvatação do CO_2 , determinando, desta forma, a quantidade e o número de compostos solubilizáveis pelo solvente

durante o processo de extração. Com o decorrer da operação de extração, o esgotamento dos compostos preferenciais (componentes com maior solubilidade no solvente e/ou com maior livre acesso à fase solvente) possibilita a solubilização de substâncias com menor afinidade pelo solvente, que necessitam maior tempo de contato entre o solvente e a matriz sólida para serem extraídos.

Para avaliar o efeito de fatores como temperatura, pressão e tempo de extração, na composição do óleo extraído com CO₂-SC, foi empregado o método de análise por cromatografia gasosa, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.

As amostras de óleo foram obtidas para os dois tipos de pimenta-do-reino estudados, em diferentes condições de temperatura e pressão de operação e tempo de extração. A variação do tempo de extração foi avaliada através das curvas de extração, o que permitiu a seleção de uma amostra para representar a etapa de TCE (etapa linear), outras duas, para a etapa intermediária do processo de extração, e uma última amostra para representar a etapa de taxa decrescente de extração (final do processo).

Para comparar o perfil de composição do óleo extraído com CO₂-SC com o óleo original presente na matriz sólida, amostras de óleo extraído por hidrodestilação (seção 4.1.7) também foram analisados por cromatografia gasosa.

No Apêndice III são apresentadas tabelas de composições do óleo para as diferentes condições de temperatura e pressão de operação e tempo de extração, para o óleo das pimentas 1 e 2, obtidos com o CO₂-SC, e para o óleo obtido por hidrodestilação.

5.6.1- Comparação com o Método de Hidrodestilação

Como citado na seção 5.3.2, os compostos identificados da pimenta-do-reino pertencem a quatro classes diferentes: MT, MTO, ST e STO.

Para avaliarmos o efeito das variáveis de processo, agrupamos os componentes presentes em cada cromatograma (como apresentado nas tabelas de composição do Apêndice III) por suas classes. As classes foram delimitadas pelo tempo de retenção na coluna cromatográfica, de acordo com as indicações de MT, MTO, ST e STO, da Figura 5.4. Além disto, como os compostos com tempo de retenção na coluna cromatográfica maior do que 75 *min* (tempo limite para a classe de ST) não foram identificados e confirmados (CG-EM), consideramos que estas substâncias pertencem à classe de STO, embora a presença destes compostos possa indicar a extração de substâncias que pertencem à oleoresina da pimenta-do-reino (assim como a piperina). Entretanto, para efeito de análise da composição do óleo, consideramos este grupo (tempo de retenção de 75 a 90 *min*) como pertencente aos STO. O número de compostos detectados nesta faixa pode ser observado no Apêndice III.

Na Tabela 5.11 são comparadas as frações das classes de compostos presentes no óleo obtido com CO₂-SC e no óleo obtido por hidrodestilação. Nesta comparação optamos por amostras do óleo extraído com o CO₂ em densidade intermediária (40°C e 200 *bar*), para representar todas as condições de temperatura e pressão empregadas. As amostras foram obtidas no início do processo de extração para descrever o perfil de composição do óleo extraído quando todas as substâncias disponíveis estão presentes na matriz sólida (sem o esgotamento de compostos preferenciais).

Podemos observar na Tabela 5.11 que o óleo extraído com CO₂-SC apresenta um perfil de concentração muito semelhante ao óleo da hidrodestilação, para a pimenta tipo 1. Para a pimenta 2 verifica-se maior concentração de ST no óleo de CO₂-SC, enquanto que o óleo do destilado apresenta mais STO. Não foram detectados compostos que representem a classe de STO para a pimenta 1, ou seja, compostos com tempo de retenção maior do que 75 *min*.

Comparando-se o óleo para os dois tipos de pimenta (ver Figura 5.4), verificamos que o óleo da pimenta 1 apresenta um perfil de concentração mais aproximado dos dados de literatura (GOVINDARAJAN, 1977). Para a pimenta 2 o reduzido teor de MT não é

compatível com valores que representam o óleo essencial de pimenta-do-reino (ver seção 3.5). Observamos então, que a matéria-prima do tipo 2 sofreu uma prévia extração de MT, antes de submetida a este estudo.

Para a extração do óleo tipo 2, a hidrodestilação é mais eficiente na obtenção de MT e STO, em relação ao processo EFSC. Este último, é mais eficiente na obtenção de ST. Não avaliamos o comportamento da classe de MTO pois os valores não apresentaram diferença significativa a nível de 5% (como pode ser observado na Tabela 5.11).

Tabela 5.11- Comparação do óleo extraído com CO₂-SC e por hidrodestilação

Classes	Pimenta 1		Pimenta 2	
	HD ^(1,2)	CO ₂ -SC	HD ⁽¹⁾	CO ₂ -SC
MT	65,8529	64,1235	1,7386 ^a	0,7380 ^b
MTO	1,0548	0,5416	1,0322 ^a	0,7977 ^a
ST	33,0923	35,3349	84,3284 ^a	98,4102 ^b
STO	--	--	12,9007 ^a	0,0541 ^b

⁽¹⁾ Óleo obtido por hidrodestilação

⁽²⁾ Sem replicação

OBS: letras iguais na horizontal: não existe diferença significativa a nível de 5%: Teste de Tukey.

5.6.2- Efeito da Pressão de Operação

Nas Tabelas 5.12 e 5.13 são comparadas as frações das classes de compostos do óleo obtido com CO₂-SC para as pressões de 150, 200 e 300 *bar*, e temperatura de 40°C, para as pimentas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 5.12- Efeito da pressão de operação na composição do óleo, para a pimenta 1: amostras à 40°C e representando a etapa de TCE.

Classes	150 bar	200 bar	300 bar
MT	63,8884 ^a	64,1235 ^a	66,5158 ^a
MTO	0,5994 ^a	0,5416 ^a	0,4923 ^a
ST	35,5122 ^a	35,3349 ^a	32,9919 ^a

OBS: letras iguais na horizontal: não existe diferença significativa a nível de 5%: Teste de Tukey

Tabela 5.13- Efeito da pressão de operação na composição do óleo, para a pimenta 2: amostras à 40°C e representando a etapa de TCE.

Classes	150 bar ⁽¹⁾	200 bar	300 bar
MT	0,7328	0,7380 ^a	0,5133 ^a
MTO	0,6641	0,7977 ^a	0,6844 ^a
ST	98,6031	98,4102 ^a	98,6543 ^a
STO	--	0,0541 ^a	0,1480 ^a

⁽¹⁾ Sem replicação

OBS: letras iguais na horizontal: não existe diferença significativa a nível de 5%: Teste de Tukey.

Para a pimenta 1, os compostos da classe STO não foram detectados (somente traços) em nenhuma das pressões avaliadas. Para a pimenta 2, os STO foram detectados a partir de 200 bar.

Os valores das tabelas representam a soma das frações de compostos de cada classe, calculada com valores médios de cromatogramas replicados de cada amostra, como apresentado no Apêndice III.

Variando a pressão de operação de 150 a 300 *bar*, em 40°C, obtemos valores de densidade de 748 a 928 kg/m^3 , com conseqüente alteração no poder de solvatação do solvente.

Apesar de verificarmos uma tendência de elevação de MT com a pressão, e diminuição de MTO e ST (os compostos STO apareceram como traços para as amostras avaliadas na Tabela 5.12), para a pimenta 1, estes valores não apresentaram diferença significativa a nível de 5%.

Para a pimenta 2, observamos uma tendência de elevação do teor de STO, confirmando o aumento do número de compostos solubilizáveis com o aumento da pressão em uma mesma temperatura (densidade). Estes compostos foram identificados como traços para a pressão de 150 *bar*.

5.6.3- Efeito da Temperatura de Operação

Na pressão de 300 *bar*, a variação a temperatura de 30°C a 50°C, provoca a redução da densidade do solvente de 975 para 880 kg/m^3 .

O efeito da temperatura de operação (30°C, 40°C e 50°C), na composição do óleo, é verificado na Tabela 5.14, que apresenta resultados das frações de compostos para a pimenta 2.

Observamos uma tendência de elevação do teor de ST na composição do óleo, com a diminuição da temperatura, além da redução no teor de STO, embora só exista diferença significativa a nível de 5% no teor de MTO entre 40°C e 50°C.

Tabela 5.14- Efeito da temperatura de operação na composição do óleo para a pimenta tipo 2: amostras obtidas a 300 bar.

Classes	30°C	40°C	50°C
MT	0,5382 ^a	0,5133 ^a	0,7412 ^a
MTO	0,6916 ^{a,b}	0,6844 ^a	0,9959 ^b
ST	98,6798 ^a	98,6543 ^a	98,0495 ^a
STO	0,0904 ^a	0,1480 ^a	0,2134 ^a

OBS: letras iguais na horizontal: não existe diferença significativa a nível de 5%: Teste de Tukey.

5.6.4- Efeito do Tempo de Extração

Quatro amostras de óleo para cada tipo de pimenta foram obtidas durante o processo de extração, representando as etapas de 1 a 4 apresentadas nas Tabelas 5.15 e 5.16.

De acordo com a Figura 5.6 selecionamos o tempo final de cada etapa (coleta de óleo) para indicar uma extração de aproximadamente 20%, 50%, 75% e 90% do total de óleo presente. Assim, obtemos amostras na etapa de TCE (etapa 1), amostras de óleo intermediário (etapas 2 e 3) e amostras do final do processo (etapa 4).

As Tabelas 5.15 e 5.16 apresentam os efeitos do tempo de extração na composição do óleo para as pimentas 1 e 2, respectivamente. As amostras das etapas 1 e 2 apresentaram composição semelhante, pois provavelmente a coleta de óleo das duas etapas ocorreu no período de TCE.

Na Tabela 5.15, STO não aparecem na composição das etapas 1 e 2 pois foram detectados como traços nos cromatogramas das amostras. Para a pimenta 2,

verificamos que a classe de MT esgotou a partir da etapa 3, o que confirma o reduzido teor destes compostos na matéria-prima, se compararmos com a pimenta do tipo 1. Verificamos grande redução no teor de MT, das etapas 1 e 2, para as etapas 3 e 4, com conseqüente elevação do teor de ST e STO e MTO, entretanto este último praticamente não variou da etapa 3 para a etapa 4.

Tabela 5.15- Efeito do tempo de extração na composição do óleo para a pimenta 1: condição de extração de 40°C e 300 bar.

Classes	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
MT	66,5158 ^a	65,1351 ^a	35,3737 ^b	1,0642 ^c
MTO	0,4923 ^a	0,4893 ^a	1,5385 ^b	1,3123 ^b
ST	32,9919 ^a	34,3756 ^a	62,9942 ^b	88,5014 ^c
STO	--	--	0,0936 ^b	9,1221 ^c

OBS: letras iguais na horizontal: não existe diferença significativa a nível de 5%: Teste de Tukey.

Tabela 5.16- Efeito do tempo de extração na composição do óleo para a pimenta 2: condição de extração de 30°C e 200 bar.

Classes	Etapa 1	Etapa 2 ⁽¹⁾	Etapa 3 ⁽¹⁾	Etapa 4 ⁽¹⁾
MT	0,7380	0,5251	--	--
MTO	0,7977	0,8905	2,0255	2,5211
ST	98,4102	98,3938	97,2459	91,3850
STO	0,0541	0,1905	0,7286	6,0939

⁽¹⁾ Sem replicação

O mesmo comportamento de esgotamento de MT, com elevação de MTO, ST e STO, das etapas 1 e 2, para as etapas 3 e 4 é observado na Tabela 5.16, onde os MT foram detectados com traços nas etapas 3 e 4. Além disto, comparando o perfil de concentração para cada etapa de extração, dos dois tipos de pimenta (Tabelas 5.15 e 5.16) verificamos que o reduzido teor inicial de MT na pimenta do tipo 2 permite a extração de compostos mais pesados (STO) já no início do processo (etapa 1).

O comportamento da variação da composição do óleo com o tempo de extração pode ser visualizado nas Figuras 5.14 e 5.15, para as pimentas 1 e 2, respectivamente, onde observa-se a redução do número de picos com menor tempo de retenção na coluna, para os cromatogramas “a”, “b” e “c”, para as duas figuras, que representam cromatogramas das etapas 1, 3 e 4, respectivamente. Notamos ainda, nas Figuras 5.14 e 5.15, que o tempo de retenção limite é de 60 *min*, o que impede a verificação do comportamento dos compostos STO. O aumento da fração de STO com o tempo de extração pode ser avaliado no Apêndice III.

Podemos, assim, verificar que a grande variação na composição do óleo (por frações de compostos) indica que o tempo de extração apresenta um maior efeito sobre a composição do óleo do que fatores como temperatura e pressão, para as faixas de condição de operação estudadas. Esta avaliação apenas indica que, para uma amostra de óleo que representa o início do processo de extração (TCE), o emprego de uma composição única para representar todas as condições de temperatura e pressão não apresenta grandes desvios em relação a composição efetiva de cada amostra.

Nos próximos capítulos os resultados apresentados até aqui são empregados no desenvolvimento e aplicação de equações que descrevam o comportamento da cinética de transferência de massa do processo. No capítulo 6 a influência da convecção natural é avaliada através do número de Grashof mássico, para a obtenção de uma correlação para Sherwood, e no capítulo 7 são apresentados os detalhes do emprego de um modelo matemático na descrição das curvas de extração.

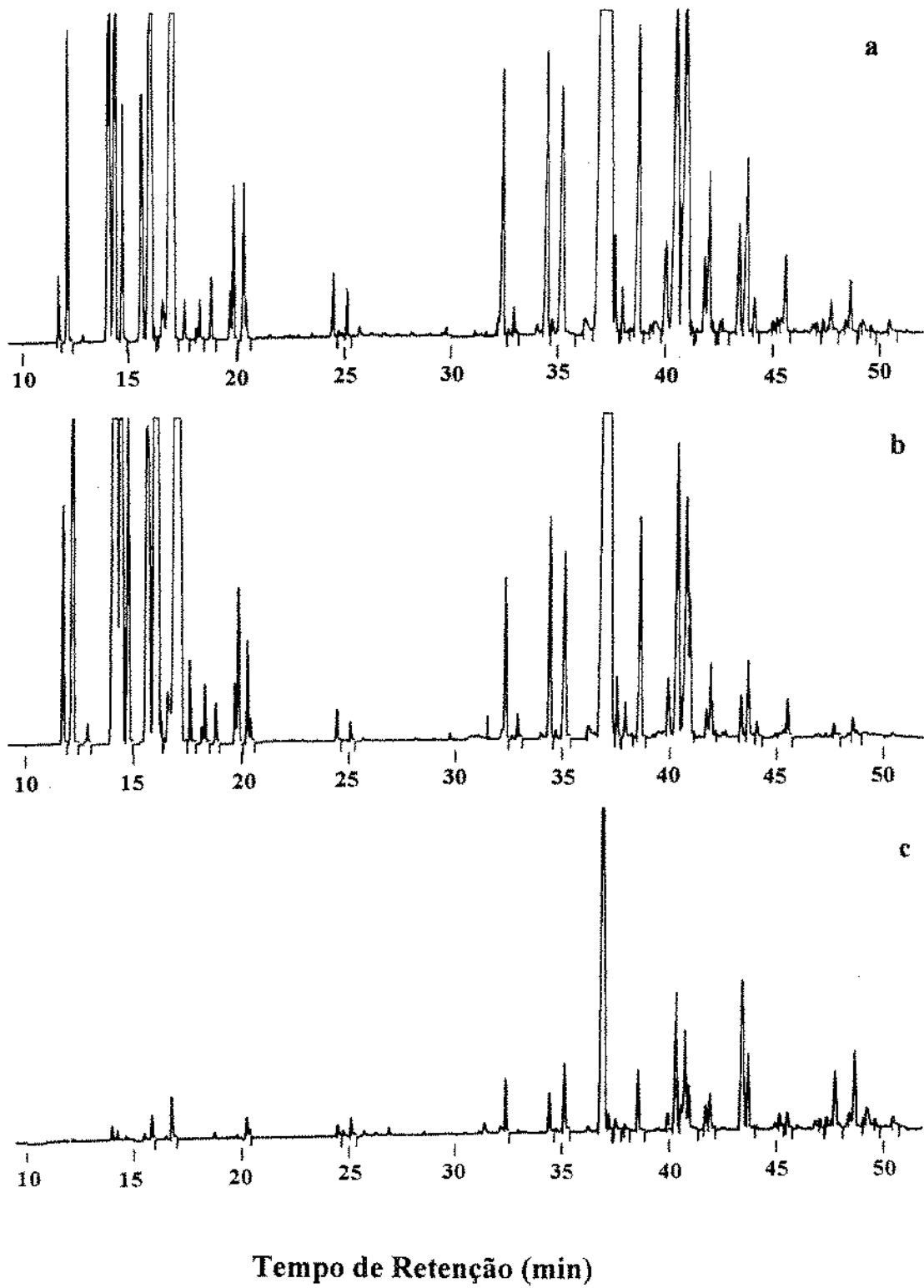


Figura 5.14- Efeito do tempo de extração na composição do óleo de Pimenta tipo 1: (a) Etapa 1; (b) Etapa 3 e (c) Etapa 4

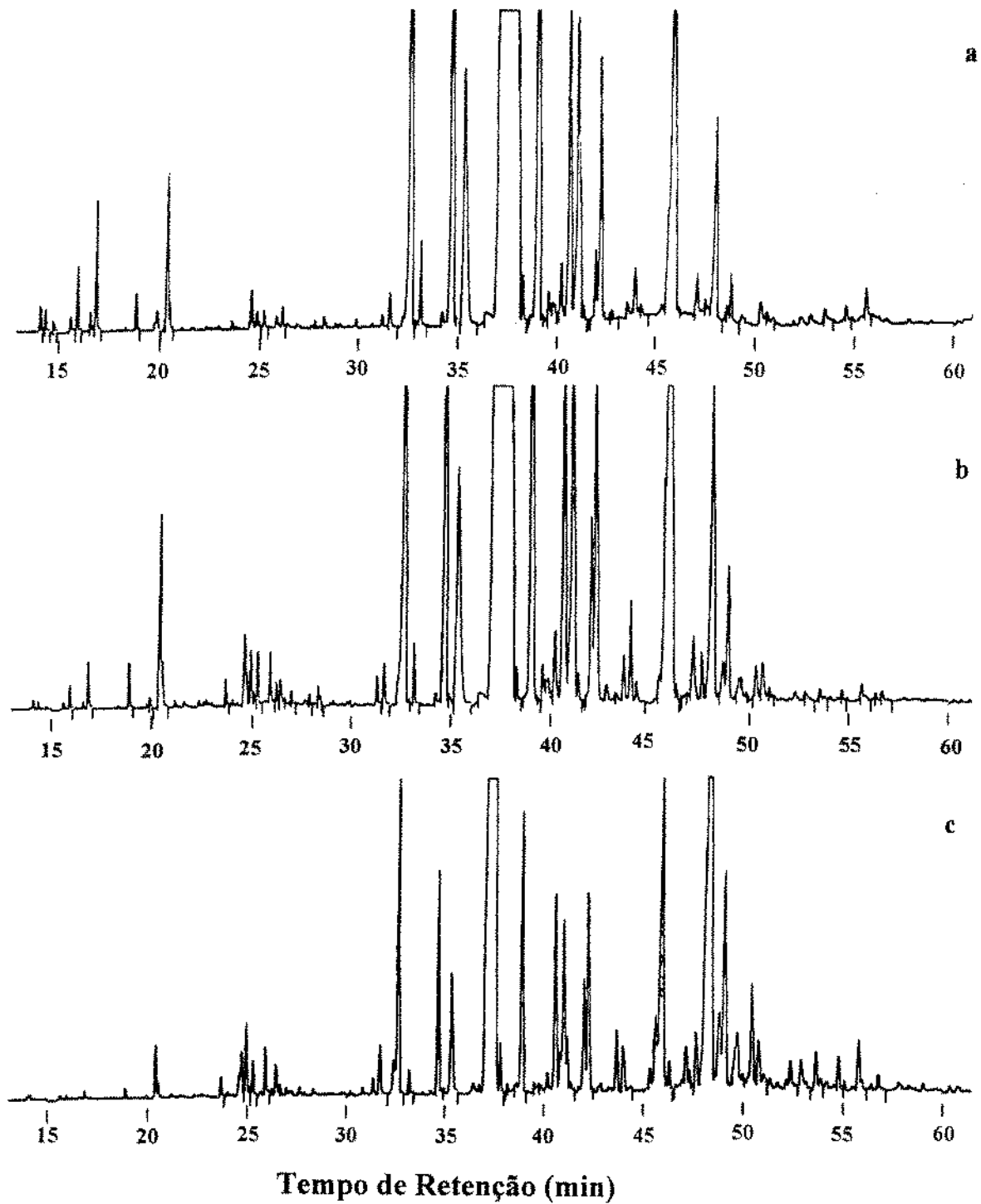


Figura 5.15- Efeito do tempo de extração na composição do óleo de Pimenta tipo 2: (a) Etapa 1; (b) Etapa 3 e (c) Etapa 4

6- Desenvolvimento de uma Correlação Adimensional para a Transferência de Massa

Correlações adimensionais para o número de Sherwood são empregadas para correlacionar a cinética de transferência de massa da operação de extração de óleo de pimenta-do-reino com CO₂-SC, como função das variáveis de processo.

Como k_y foi determinado através dos dados experimentais; uma correlação adimensional pode ser proposta, onde os parâmetros da equação devem ser determinados avaliando-se o comportamento apresentado através dos números de Gr_m , Re , Sc e Sh do sistema. Os adimensionais Gr_m , Sc e Sh foram calculados através de suas definições, como descrito a seguir. Os valores de Re para os sistemas estudados são discutidos no capítulo de resultados (ver seção 5.5).

6.1- Número de Grashof Mássico

Como citado na seção 3.4, o efeito das forças de empuxo sob condições supercríticas é importante devido aos valores excepcionalmente baixos da viscosidade cinemática dos FSCs. Como conseqüência, é necessário considerar a influência, tanto da convecção forçada (através de Re), como da convecção natural (através de Gr_m), para correlacionar a transferência de massa em condições SC (LIM *et alii*, 1989).

De acordo com BRUNNER (1994), a convecção natural, em processos de extração com FSC, ocorre facilmente desde que a velocidade de escoamento seja baixa, normalmente em torno de 1×10^{-3} a 20×10^{-3} m/s. Os valores de vazão de solvente, discutidos na seção 5.5, indicaram velocidades de escoamento da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} m/s, portanto, inferiores à faixa de vazão apresentada por BRUNNER (1994).

Para que ocorra convecção natural, a variação de densidade deve favorecer a ação da gravidade, permitindo o movimento devido as forças de empuxo, provocado pela diferença de concentração de soluto na fase solvente, entre a interface e o seio do fluido. Ou seja, se o fluido mais denso se encontra em uma posição superior ao fluido menos denso, ocorrem correntes de convecção natural (FERRUA, 1993).

Os números de Grashof mássico para os sistemas estudados (CO_2 -SC/óleo de pimenta 1 e 2), foram determinados com a seguinte equação:

$$Gr_m = \frac{d_p^3 \cdot g \cdot \rho \cdot \Delta\rho}{\mu^2} \quad (6.1)$$

onde: d_p é o diâmetro da partícula, g a aceleração da gravidade, ρ é a densidade do CO_2 , μ a viscosidade e $\Delta\rho$ a diferença de densidade no sistema. DEBENEDETTI (1994) define $\Delta\rho$ como a diferença de densidade entre a interface e o seio do fluido, determinada considerando a concentração de soluto no solvente na saída do extrator e o solvente puro (entrada) (LIM *et alii*, 1989). O Apêndice I apresenta a definição de Gr_m a partir da diferença de concentração no sistema.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os valores de densidade do solvente puro (seção 5.1), densidade da mistura soluto/solvente (equação de Peng-Robinson: seção 4.3.4), diferença de densidade (mistura - solvente puro), do número de Grashof mássico e do parâmetro Gr_m/Re^2 , para as pimentas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 6.1- Densidade do solvente, da mistura, $\Delta\rho$, Gr_m e Gr_m/Re^2 : pimenta tipo 1

Exp. n ^o .	Densidade CO ₂ kg/m ³	Densidade mistura kg/m ³	$\Delta\rho$	Gr_m	Gr_m/Re^2
28	830	861	31	55,4	737
29	830	858	28	51,3	850
37	830	863	33	59,8	7301
30	748	797	49	119,5	1889
32	748	796	48	115,9	2531
35	748	802	54	130,5	11845
39	748	806	58	140,7	17542
52	748	790	42	102,1	158
31	656	723	67	216,8	2419
33	656	746	90	290,7	6003
34	656	738	82	263,2	17487
58	656	729	73	234,6	10428
41	893	911	18	24,9	6968
40	830	865	35	63,8	10439
49	830	859	29	51,8	5498
51	830	852	22	40,3	62
53	830	857	27	48,5	6745
55	830	862	32	57,3	7146
42	763	816	53	121,3	15279
112	763	803	40	90,2	15718
^(*) 46	975	969	6	6,0	2521
45	928	935	7	8,0	3349
47	928	935	7	8,0	3032
54	928	934	6	7,1	23
44	880	899	19	28,2	7529
48	880	895	15	22,4	5033
50	880	898	18	27,1	6608
108	880	892	12	17,1	28

(*)- Densidade da mistura é menor do que a densidade do fluido puro

Tabela 6.2- Densidade do solvente, da mistura, $\Delta\rho$, Gr_m e Gr_m/Re^2 : pimenta tipo 2

Exp.	Densidade CO ₂	Densidade mistura	$\Delta\rho$	Gr_m	Gr_m/Re^2
n ^o .	kg/m ³	kg/m ³			
59	830	840	10	4,5	37,9
68	830	839	9	4,0	41,1
72	830	839	9	4,3	1155,7
73	830	841	11	5,3	915,3
74	830	837	7	3,4	26,8
77	830	838	8	3,9	16,6
78	748	762	14	8,6	26,5
79	748	766	18	11,5	1656,5
87	748	771	23	14,6	73,0
104	656	673	17	14,3	110,9
110	656	679	23	18,7	113,0
75	893	896	3	0,9	268,0
76	893	896	3	1,1	291,8
93	893	895	2	0,8	222,4
80	830	838	8	3,6	689,3
86	830	841	11	4,9	40,2
94	763	790	27	15,7	4628,9
99	763	780	17	10,0	5415,2
105	763	775	12	7,0	55,0
111	763	778	15	9,0	1831,4
^(*) 92	975	966	9	2,4	663,6
^(*) 96	975	969	6	1,5	6,4
^(*) 82	928	927	1	0,4	0,7
^(*) 85	928	926	2	0,6	155,3
97	880	883	3	1,2	604,3
106	880	883	3	1,1	386,3
107	880	883	3	1,1	6,2

(*)- Densidade da mistura é menor do que a densidade do fluido puro

Os valores de densidade da mistura foram determinados considerando a concentração de soluto na fase solvente, na saída do extrator e empregando-se a equação de estado de Peng-Robinson para a obtenção dos volumes molares da mistura (ver seção 4.3.4).

Podemos observar nas Tabelas 6.1 e 6.2 que, para valores mais altos de densidade do solvente puro, os valores de densidade da mistura são mais baixos ($\rho = 975 \text{ kg/m}^3$, para a pimenta 1 e $\rho = 928$ e 975 kg/m^3 , para a pimenta 2). Este comportamento é devido à pequena influência das condições de temperatura e pressão na densidade do óleo puro (ver Tabela II.2.2 do Apêndice II). Isto implica que a contribuição do soluto para a densidade da mistura diminui com o aumento da densidade do solvente puro.

Como o óleo da pimenta 2 apresenta peso molecular médio maior do que a pimenta 1, os valores de densidade do óleo puro são menores para a pimenta 2. Isto justifica o fato de que para a pimenta 2 são encontrados mais valores de densidade da mistura menor do que a densidade do solvente puro, comparando com a pimenta 1 (observar valores em destaque nas Tabelas 6.1 e 6.2).

A influência da fração de soluto na densidade da mistura também foi estudada por LIM *et alii* (1989), que afirmaram que o aumento da pressão na região SC, com conseqüente elevação da densidade do solvente, diminui o efeito da densidade do soluto na densidade da mistura.

Como a força motriz para a convecção natural é representada pela diferença de concentração de soluto na fase solvente, que influencia a densidade da mistura, podemos avaliar as corrente de convecção natural através de duas abordagens:

1) quando a densidade da mistura é maior do que a densidade do solvente: as correntes de convecção natural são geradas pela interação entre a mistura (soluto/solvente) na interface e o seio do fluido, devido ao efeito da gravidade;

2) quando a densidade do solvente é maior do que a densidade da mistura: as correntes de convecção natural são geradas pela interação entre o fluido com baixa concentração

(porém mais denso) e a mistura na interface (menos densa), devido ao efeito da gravidade.

Nas Figuras 6.1 e 6.2 os resultados de Gr_m são comparados com a densidade do solvente puro, para as pimentas 1 e 2, respectivamente. O comportamento indica a redução do efeito da convecção natural com o aumento da densidade do CO_2 puro, para a região de pressão estudada (150 a 300 *bar*).

De acordo com JONES (1991), o efeito da convecção natural aumenta com a densidade perto da região crítica, onde os maiores valores de Gr_m ou de Rayleigh ($Ra=Sc \times Gr_m$) são encontrados. Segundo LIM *et alii* (1989), com a elevação da densidade do solvente em pressões maiores do que 100 *bar*, o efeito da dissolução do soluto tem menor significância na densidade da mistura, e como consequência, no número de Gr_m . Assim, o coeficiente de transferência de massa deve diminuir gradativamente com o aumento da pressão, nesta região estudada.

O parâmetro Gr_m/Re^2 determina a influência relativa da convecção natural em relação à convecção forçada (DEBENEDETTI & REID, 1986). Segundo FERRUA (1993), valores altos de Gr_m/Re^2 indicam que a convecção natural predomina sobre a convecção forçada, assumindo-se a equação (3.23) para descrever Sherwood. Baixos valores de Gr_m/Re^2 descrevem o domínio da convecção forçada, e a equação (3.19) é aceita. Valores intermediários de Gr_m/Re^2 definem região de escoamento misto, onde os dois mecanismos convectivos devem ser avaliados.

Na literatura não são apresentados valores de Gr_m/Re^2 que definem os limites das regiões de escoamentos em sistemas com FSCs. MANDELBAUM & BÖHM (1973) delimitaram a região de escoamento misto, para sistemas com altos valores de Sc (para líquidos: ~ 1000), e consideraram a influência das forças de empuxo de duas formas:

- correntes de convecção natural na direção do escoamento: $40 < Gr_m/Re^2 < 5000$
- correntes de convecção natural contra o escoamento: $18 < Gr_m/Re^2 < 5000$

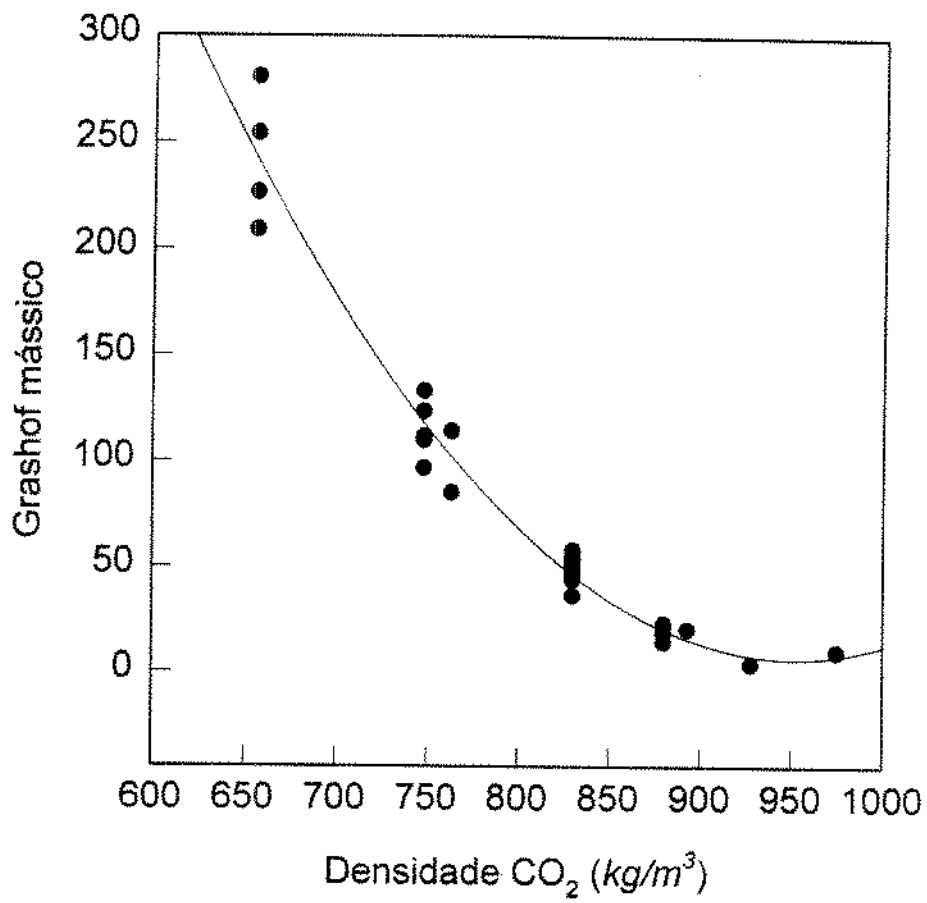


Figura 6.1- Efeito da densidade do solvente na convecção natural: Pimenta 1

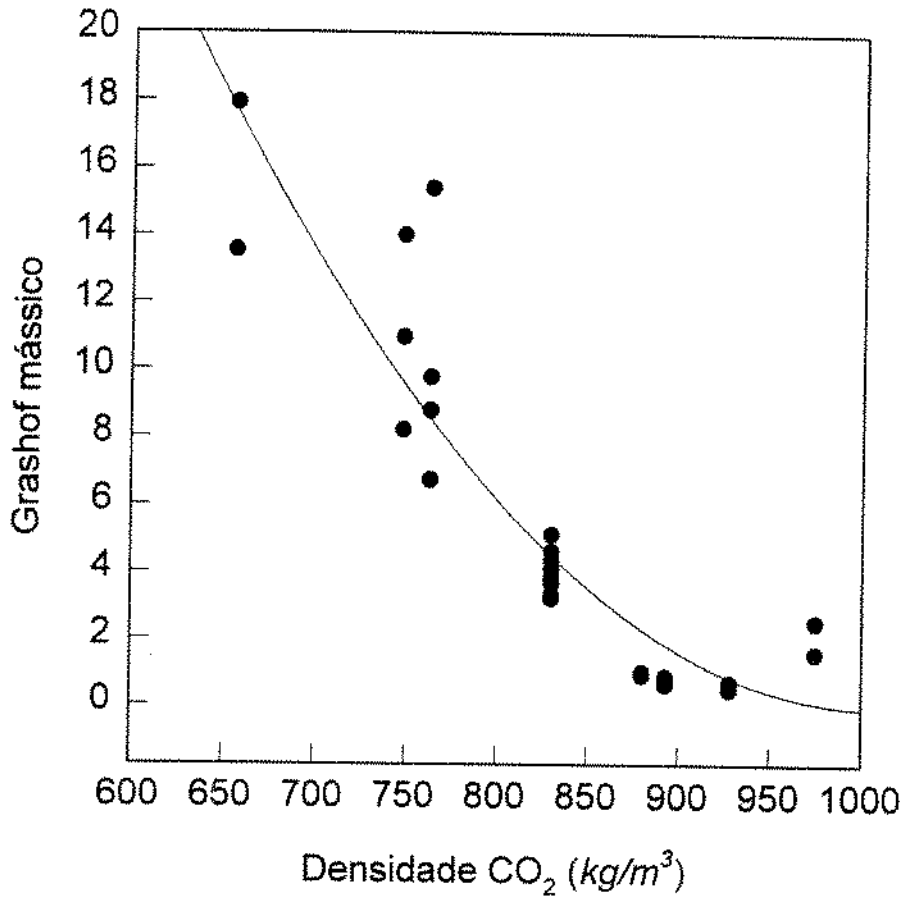


Figura 6.2- Efeito da densidade do solvente na convecção natural: Pimenta 2

Comparando-se Gr_m/Re^2 para os dois tipos de pimenta-do-reino, verificamos que, para a pimenta 1, a convecção natural é mais significativa (mais valores na região de convecção mista e valores mais altos do que 5000). Este comportamento é influenciado por dois fatores. O primeiro é relativo a diferença de concentração de soluto na fase solvente, maior para a pimenta 1 (ver resultados de solubilidade). Por último, a maior densidade do óleo da pimenta 1 permite a obtenção de valores de $\Delta\rho$ mais elevados, para a mesma diferença de concentração entre as fases (comparado com a pimenta 2).

6.2- Números de Sherwood e Schmidt

Os números adimensionais Sc e Sh , calculados a partir de suas definições, são função do coeficiente binário de difusão (D_{AB}). Os valores de D_{AB} foram calculados pelas correlações de Wilke-Chang (equação 3.6) e de Reddy-Doraiswamy (equação 3.8), representando a teoria de Stokes-Einstein, e pela correlação proposta por LIM *et alii* (1989) (equação 3.9), para sistema a alta pressão.

As Tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os resultados de D_{AB} para as pimentas 1 e 2, respectivamente, calculados para as condições de operação do sistema. O volume molar do soluto (equações 3.6 e 3.8) é apresentado na seção 5.3.2, e o volume molar do solvente (equação 3.8) foi determinado a partir da solução da equação de Peng-Robinson, para as diferentes condições de temperatura e pressão estudadas. Os resultados de volume molar do CO_2 são apresentados no Apêndice I.

Como citado na seção 3.1.3, as correlações selecionadas para predição de D_{AB} , baseadas na teoria hidrodinâmica, foram determinadas para líquidos, pois, de acordo com PAULAITIS *et alii* (1983), a difusividade em sistemas com FSC se aproxima dos valores de líquidos normais.

Tabela 6.3- Coeficiente binário de difusão: (a) Wilke-Chang; (b) Reddy & Doraiswamy; (c) Lim *et alii*: Pimenta tipo 1

T (°C)	P (bar)	D_{AB} (a) (m^2/s) $\times 10^8$	D_{AB} (b) (m^2/s) $\times 10^8$	D_{AB} (c) (m^2/s) $\times 10^8$
30	150	0,765	1,156	0,904
40	150	0,951	1,388	1,029
50	150	1,208	1,687	1,190
30	200	0,648	1,002	0,818
40	200	0,780	1,179	0,904
50	200	0,952	1,398	1,005
30	300	0,521	0,831	0,719
40	300	0,609	0,955	0,774
50	300	0,714	1,100	0,835

Tabela 6.4- Coeficiente binário de difusão: (a) Wilke-Chang; (b) Reddy & Doraiswamy; (c) Lim *et alii*: Pimenta tipo 2

T (°C)	P (bar)	D_{AB} (a) (m^2/s) $\times 10^8$	D_{AB} (b) (m^2/s) $\times 10^8$	D_{AB} (c) (m^2/s) $\times 10^8$
30	150	0,633	1,041	0,904
40	150	0,787	1,249	1,029
50	150	1,000	1,519	1,190
30	200	0,536	0,902	0,818
40	200	0,646	1,061	0,904
50	200	0,788	1,259	1,005
30	300	0,432	0,748	0,719
40	300	0,504	0,859	0,774
50	300	0,591	0,990	0,835

Valores de D_{AB} , calculados com a correlação de Fuller *et alii*, determinada para sistemas gasosos (REID *et alii*, 1988), são apresentados no Apêndice I. Verificamos que a correlação para predição de D_{AB} para sistemas gasosos apresenta valores mais elevados do que os valores preditos pelas correlações selecionadas (Tabelas 6.3 e 6.4).

De acordo com DEBENEDETTI (1984), as correlações baseadas na teoria hidrodinâmica superestimam D_{AB} de sistemas com FSC, pois descrevem o comportamento de líquidos que varia linearmente com a viscosidade do sistema. Para FSC, evidências experimentais indicam que na região de maiores viscosidades ocorre um desvio da linearidade, e com o aumento da viscosidade ocorre redução no incremento à D_{AB} . Assim, os resultados apresentados pela correlação de Fuller *et alii*, que são superiores aos valores das Tabelas 6.3 e 6.4 não descrevem o comportamento de FSC.

Os valores de D_{AB} , apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.4, se encontram dentro do esperado para sistemas com FSC ($\sim 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) (DEBENEDETTI & REID, 1986). Como não existem dados experimentais de D_{AB} para sistemas com CO_2 -SC e óleo de pimenta-do-reino, não podemos determinar os desvios apresentados pelas equações. Desta forma, analisamos os resultados considerando que:

- 1) a correlação 3.9 não considera a contribuição do soluto no cálculo de D_{AB} (valores para as pimenta 1 e 2 são iguais). De acordo com REID *et alii* (1988), a composição da mistura deve provocar um efeito, mesmo que pequeno, no valor de D_{AB} , para sistemas a alta pressão (ver seção 3.1.3). Assim, optamos pela não utilização desta correlação;
- 2) de acordo com DEBENEDETTI & REID (1986), que compararam valores preditos de D_{AB} com dados experimentais, a maioria das correlações preditivas superestima os resultados, com exceção da correlação de Wilke-Chang. Nas Tabelas 6.3 e 6.4 os maiores valores foram os obtidos pela correlação de Reddy-Doraiswamy;

3) ESQUÍVEL (1994) indicou que D_{AB} é fortemente dependente da geometria da molécula de soluto, e que a correlação de Wilke-Chang apresenta bons resultados para moléculas cíclicas, em sistemas com CO_2 -SC acima de P_c .

As estruturas moleculares dos componentes identificados do óleo de pimenta-do-reino apresentam forma cíclica, como é observado no Apêndice II. Além disto, vários autores tem empregado a correlação de Wilke-Chang para sistema com FSC (BERTUCCO *et alii*, 1995; CHANG & MORSI, 1992; RIAZI & WHITSON, 1993; DEBENEDETTI & REID, 1986; SASSIAT *et alii*, 1987; RIAZI & WHITSON, 1990). Desta forma é justificável o emprego de valores de D_{AB} determinados pela correlação de Wilke-Chang.

Os números de Sh e Sc são apresentados nas Tabelas 6.5 e 6.6, com os valores correspondentes de Gr_m e Re, para as pimentas tipo 1 e 2, respectivamente.

Valores de Sh, para os experimentos de solubilidade, não foram determinados pois k_y ($Sh=k_y d_p/D_{AB}$) emprega o valor de $\Delta \bar{y}$ (função de y_{CTE}), obtido somente para experimentos com vazão maior do que a empregada para determinação de solubilidade.

Os dados apresentados nas Tabela 6.1 e 6.2, para o parâmetro Gr_m/Re^2 , indicam que, no sistema em estudo (comparado com os valores deste parâmetro para sistema com alto Sc - seção 6.1) a influência da convecção natural parece ser importante em quase todas as faixas de temperatura, pressão e velocidade de solvente empregadas. Desta forma consideramos Sh como função de Sc, Re e Gr_m para a determinação de uma correlação adimensional que descreva o sistema a alta pressão.

O parâmetro Gr_m/Re^2 , para a pimenta 1 (Tabela 6.1) é superior a 5000 em 13 experimentos, enquanto que nenhum valor inferior a 18 foi encontrado. Assim, para este grupo de experimentos a convecção forçada pode ser desprezada. No caso da pimenta 2 (Tabela 6.2), apenas um valor é superior a 5000, enquanto que os valores

Tabela 6.5- Números Adimensionais (Re, Gr_m, Sc e Sh): Pimenta 1

Exp. n°	Re	Gr _m	Sc	Sh
28	0,27	55,4	12,20	1,56
29	0,25	51,3	12,20	1,23
37	0,09	59,8	12,20	— ⁽¹⁾
30	0,25	119,5	8,94	0,85
32	0,21	115,9	8,94	0,69
35	0,11	130,5	8,94	0,69
39	0,09	140,7	8,94	— ⁽¹⁾
52	0,80	102,1	8,94	2,09
31	0,30	216,8	6,50	0,79
33	0,22	290,7	6,50	— ⁽¹⁾
34	0,12	263,2	6,50	— ⁽¹⁾
58	0,15	234,6	6,50	0,56
41	0,06	24,9	15,72	— ⁽¹⁾
40	0,08	63,8	11,97	— ⁽¹⁾
49	0,10	51,8	11,97	0,56
51	0,81	40,3	11,97	2,09
53	0,08	48,5	11,97	0,42
55	0,09	57,3	11,97	1,15
42	0,09	121,3	9,10	— ⁽¹⁾
112	0,08	90,2	9,10	0,48
46	0,05	6,0	22,31	— ⁽¹⁾
45	0,05	8,0	17,64	— ⁽¹⁾
47	0,05	8,0	17,64	1,15
54	0,56	7,1	17,64	2,61
44	0,06	28,2	14,02	— ⁽¹⁾
48	0,07	22,4	14,02	0,38
50	0,06	27,1	14,02	— ⁽¹⁾
108	0,79	17,1	14,02	1,93

(1)- Valores de Sherwood não foram obtidos para os experimentos de determinação de solubilidade.

Tabela 6.6- Números Adimensionais (Re, Gr_m, Sc e Sh): Pimenta 2

Exp. n ^o	Re	Gr _m	Sc	Sh
59	0,35	4,5	14,74	3,37
68	0,31	4,0	14,74	1,75
72	0,06	4,3	14,74	0,47
73	0,08	5,3	14,74	_(¹)
74	0,36	3,4	14,74	1,57
77	0,48	3,9	14,74	2,51
78	0,57	8,6	10,80	1,28
79	0,08	11,5	10,80	0,44
87	0,45	14,6	10,80	_(¹)
104	0,36	14,3	7,86	1,78
110	0,41	18,7	7,86	0,62
75	0,06	0,9	19,00	0,44
76	0,06	1,1	19,00	_(¹)
93	0,06	0,8	19,00	1,52
80	0,07	3,6	14,47	1,91
86	0,35	4,9	14,47	_(¹)
94	0,06	15,7	10,99	_(¹)
99	0,04	10,0	10,99	_(¹)
10	0,36	7,0	10,99	1,36
111	0,07	9,0	10,99	0,54
92	0,06	2,4	26,95	_(¹)
96	0,48	1,5	26,95	1,96
82	0,70	0,4	21,32	2,29
85	0,06	0,6	21,32	_(¹)
97	0,04	1,2	16,93	_(¹)
106	0,05	1,1	16,93	0,76
107	0,42	1,1	16,93	_(¹)

(1)- Valores de Sherwood não foram obtidos para os experimentos de determinação de solubilidade.

inferiores a 18 para Gr_m/Re^2 , indicam que a convecção natural é desprezível (MANDELBAUM & BÖHM, 1973).

De acordo com os limites apresentados por (MANDELBAUM & BÖHM, 1973) para definir regiões de escoamento, assumimos que os resultados de Gr_m/Re^2 indicam regiões com predominância de diferentes regimes (convecção natural, mista e forçada). Ainda, LIM *et alii* (1989) consideram que, para condições muito superiores ao ponto crítico, a importância da convecção natural como regime de escoamento decresce.

Os valores obtidos para o número de Schmidt, listados nas Tabelas 6.5 e 6.6, estão em acordo com o valor citado na literatura para sistemas com FSC (ver seção 3.3) (DEBENEDETTI & REID, 1986).

6.3- Determinação de uma Correlações para Sherwood

Como avaliado pelo parâmetro Gr_m/Re^2 , o processo de EFSC de óleo de pimenta-do-reino, para as condições experimentais estudadas, ocorreu em regiões sob influência de diferentes mecanismos de transferência de massa, onde os regimes de escoamento ocorrem sob ação combinada da convecção natural (forças de empuxo) e da convecção forçada (DEBENEDETTI & REID, 1986). Para se avaliar a transferência de massa em um sistema onde a convecção mista (natural e forçada) deve ser considerada, LIM *et alii* (1989) sugerem que o número de Sherwood deve ser determinado como a soma das potências de Sh para a convecção natural e forçada, como segue:

$$Sh^3 = Sh_n^3 + Sh_f^3 \quad (6.2)$$

onde: Sh_n é referente a convecção natural e Sh_f a convecção forçada.

Para a solução da equação acima devemos empregar correlações adequadas para cada mecanismo de transferência de massa, conforme descrito na seção 3.4. Assim, para Sh_n a equação característica é a equação 3.26, e para Sh_f a equação 3.21.

A correlação para o número de Sherwood (equação 6.2) fica, então, em função de quatro parâmetros (dois da equação 3.26 e dois da equação 3.21), que podem ser determinados através de um ajuste com os dados apresentados nas Tabelas 6.5 e 6.6 para Sh experimental, das pimentas 1 e 2, respectivamente.

O ajuste da equação aos dados experimentais, para a determinação dos parâmetros da correlação, foi realizado com a utilização dos dados para as pimentas 1 e 2 simultaneamente. Este procedimento permite a ampliação da faixa de utilização da correlação, visto que os sistemas estudados (CO_2 -óleo 1 e CO_2 -óleo 2) apresentaram diferenças de comportamento bastante significativas, como descrito nas seções 5.3.1 e 5.6.

A correlação obtida pelo melhor ajuste dos dados tem a seguinte forma:

$$Sh_{calc}^3 = [a(Sc \cdot Gr_m)^b]^3 + (c \cdot Re^d \cdot Sc^{1/3})^3 \quad (6.3)$$

onde: os parâmetros calculados pelo ajuste aos dados experimentais foram: $a = -0,738$; $b = 0,044$; $c = 0,988$; e $d = 0,282$. Sh_{calc} representa o valor de Sh calculado pela equação acima. O desvio médio obtido entre os valores calculados e experimentais de Sherwood foi de 20%.

O valor negativo do parâmetro a , da correlação (6.3) pode ser explicado pela direção das correntes de convecção natural, em relação ao escoamento. Segundo BRUNNER (1994), esta correlação representa a convecção natural na mesma direção do escoamento. Para leitos fixos na horizontal, as correntes de convecção natural ocorrem

perpendicularmente ao escoamento, além disto, o ajuste simultâneo de 4 parâmetros dificulta a consideração da convecção natural e forçada separadamente.

Segundo LIM *et alii* (1989), a existência de muitas regiões com diferentes mecanismos de transferência de massa predominantes (convecção forçada, convecção mista e convecção natural) dificulta a determinação de uma forma adequada para correlacionar Sh . Devido a esta dificuldade os autores sugerem que, para sistemas com várias regiões onde diferentes mecanismos são predominantes, a abordagem proposta por MANDELBAUM & BÖHM (1973) para região de convecção mista apresenta melhores resultados para todas as regiões do sistema.

Esta abordagem de MANDELBAUM & BÖHM (1973) caracteriza a transferência de massa na região mista por duas expressões: $Sh/(Sc.Gr_m)^{1/4}$ e $Re/Gr_m^{1/2}$. Estas expressões descrevem a influência dos mecanismos de transferência de massa no k_y . Assim, a forma da equação para descrever Sh segue a equação 3.27, onde os parâmetros a serem ajustados são “g” e “f”.

Da mesma forma que para a equação anterior, o ajuste dos dados foi realizado com os valores para a pimenta 1 e 2 simultaneamente. O melhor ajuste permitiu a determinação dos parâmetros “g” e “f”, como segue:

$$\frac{Sh_{calc}}{(Sc.Gr_m)^{1/4}} = 1,451 \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^{0,525} \quad (6.4)$$

O desvio médio entre os valores experimentais e calculados foi de 13,2%. A Figura 6.3 apresenta o resultado do ajuste. Os pontos representam os dados experimentais para as pimentas 1 e 2, e a linha reta o resultado da correlação 6.4.

Comparando-se as correlações 6.3 e 6.4 verificamos que melhores ajustes foram obtidos com a consideração de convecção mista para todo o intervalo de condições de

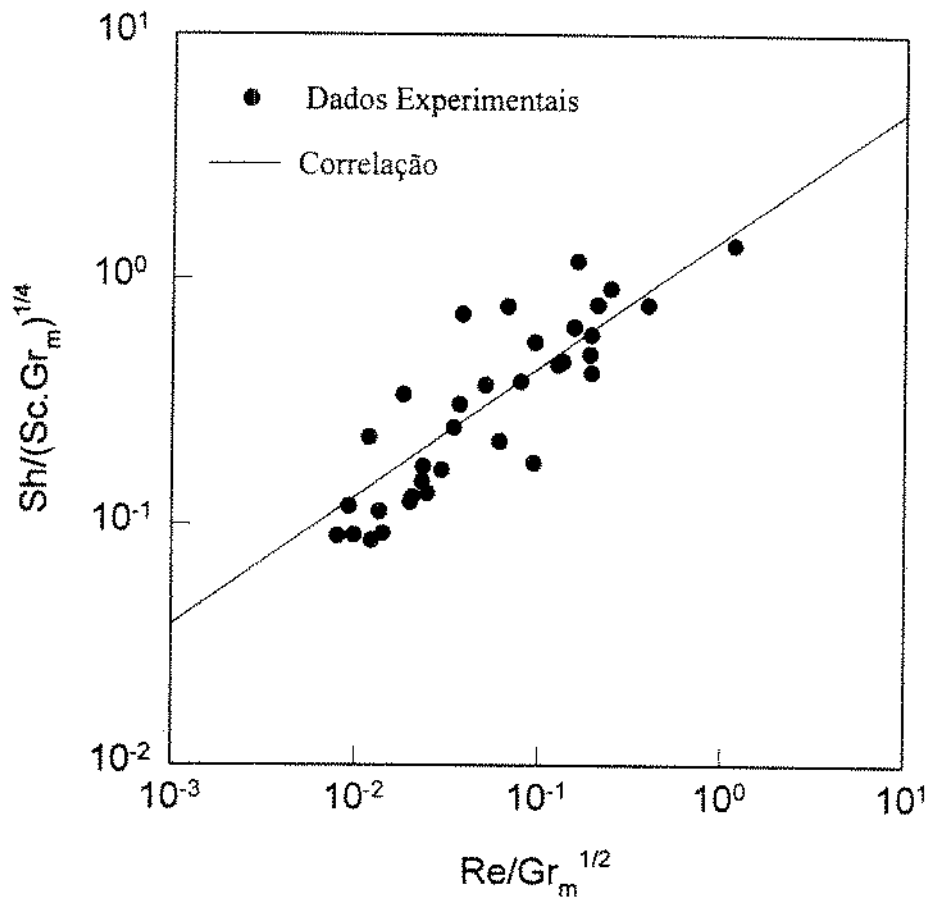


Figura 6.3- Correlação para convecção mista (natural e forçada)

operação estudado, de acordo com a abordagem de MANDELBAUM & BÖHM (1973). Para uma região intermediária de escoamento, na qual tanto a convecção natural como a forçada são importantes, BRUNNER (1994) afirma que a consideração das influências convectivas separadamente (correlação 6.3), não pode representar todo o conjunto de dados (de diferentes regiões de escoamento) com precisão.

Para avaliar a existência de diferentes regiões de escoamento, no processo de transferência de massa, as correlações para convecção natural (equação 3.26) e forçada (equação 3.21), foram ajustadas separadamente. O ajuste simultâneo dos dados experimentais para as pimentas 1 e 2 permitiu a obtenção das seguintes correlações:

$$Sh_n = 2,387(Sc.Gr_m)^{-0,1227} \quad (6.5)$$

$$Sh_f = 0,64Re^{-0,0598} Sc^{1/3} \quad (6.6)$$

Os desvios entre os valores calculados e os experimentais foram de: 83,5% para Sh_n e de 124,79% para Sh_f . Esta avaliação indica que a desconsideração de um dos mecanismos de convecção não produz bons ajustes aos dados experimentais, para a determinação de uma correlação adimensional para Sherwood.

6.3- Correlações Empíricas para Sherwood

Inúmeras correlações empíricas para descrever o coeficiente de transferência de massa de sistemas de separação são apresentadas na literatura. Estas correlações relacionam Sh com k_y , e permitem a obtenção deste último como função das variáveis de processo.

Para avaliar o comportamento das correlações adimensionais na descrição do sistema CO₂-SC/óleo de pimenta-do-reino, foram selecionadas correlações para Sherwood que são normalmente aplicadas em processos de EFSC em leito fixo. As equações são apresentadas abaixo:

$$Sh_{(1)} = 2,0 + 1,1Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (6.7)$$

$$Sh_{(2)} = 0,38Sc^{1/3} Re^{0,38} \quad (6.8)$$

$$Sh_{(3)} = 0,839Sc^{1/3} Re^{0,667} \quad (6.9)$$

$$\frac{Sh_{(4)}}{(Sc \cdot Gr_m)^{1/4}} = 1,692 \left(\frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^{0,356} \quad (6.10)$$

$$Sh_{(5)} = 0,46(Sc \cdot Gr_m)^{1/4} \quad (6.11)$$

A correlação (6.7) considera convecção mista e foi proposta por WAKAO & FUNAZKRI (1978). BRUNNER (1985) empregou esta correlação para descrever o processo de extração de óleo de colza com CO₂-SC. Esta equação também foi utilizada por BERTUCCO *et alii* (1995), na recuperação de óleos vegetais com solvente supercrítico.

A convecção natural é desprezada na correlação (6.8), desenvolvida por TAN *et alii* (1988) para o processo de dessorção de carvão ativado com CO₂-SC. Esta correlação também foi empregada por GOTO *et alii* (1990) na EFSC de componentes da madeira.

Também para a convecção forçada, a correlação (6.9) foi desenvolvida por Cathpole *et alii*, 1991 (citado por ESQUÍVEL, 1994), para a extração supercrítica de ácido benzóico. As faixas de validade da correlação são: $2 < Re < 55$ e $4 < Sc < 16$.

LIM *et alii* (1989) verificaram a influência da convecção natural em sistema formado por FSC e naftaleno, e determinaram uma correlação para Sh considerando Gr_m . A correlação (6.10) é válida para: $2 < Re < 70$; $2 < Sc < 11$ e $78 < Gr_m < 3,25 \times 10^7$. O desvio apresentado no ajuste dos parâmetros foi de 15,3%, maior do que o resultado do ajuste apresentado pela correlação (6.4), proposta para descrever o sistema CO_2 /óleo de pimenta (desvio de 13,2%). Por último, a correlação (6.11) foi empregada por KARABELAS *et alii* (1971) para convecção natural laminar pura.

As Tabelas 6.7 e 6.8 apresentam os resultados obtidos para o cálculo do número de Sherwood empregando-se as correlações apresentadas na literatura, para as pimentas 1 e 2, respectivamente. Os valores de Sh calculados são comparados com os valores experimentais (Sh_{exp}).

Os valores de $Sh(1)$ foram obtidos com a equação 6.7; $Sh(2)$ com a equação 6.8; $Sh(3)$ a equação 6.8; $Sh(4)$ a equação 6.10, e $Sh(5)$ através da equação 6.11. Os desvios entre os valores preditos pelas correlações e os resultados experimentais para Sh são comparados na Tabela 6.9. São também apresentados os desvios obtidos pelas correlações ajustadas com os dados experimentais da pimenta-do-reino.

Avaliando as correlações apresentadas na literatura (equações de 6.7 a 6.11), os maiores desvios foram apresentados pela correlação (6.7), que determinou valores em excesso para Sh , nos dois tipos de pimenta. Isto indica que o incremento '2,0', presente na correlação, superestima a influência da convecção natural. Os menores desvios foram obtidos pelas correlações (6.8 e 6.9) nas quais os valores determinados foram menores do que os experimentais, para as pimentas 1 e 2. Ambas as correlações consideram somente a convecção forçada, assim os desvios são decorrentes da não consideração da convecção natural.

Tabela 6.7 - Comparação dos valores calculados e experimentais de Sh. Pimenta I

Sh _{exp}	Sh(1)	Sh(2)	Sh(3)	Sh(4)	Sh(5)
1,5624	3,1650	0,5350	0,8148	2,6635	2,3454
1,2260	3,0910	0,5132	0,7574	2,5477	2,3009
(*)	2,5991	0,3511	0,3890	1,8049	2,3906
0,8499	2,9971	0,4667	0,6933	2,5254	2,6294
0,6942	2,9052	0,4389	0,6226	2,3793	2,6098
0,6869	2,5904	0,3349	0,3872	1,8623	2,6884
(*)	2,5367	0,3152	0,3482	1,7693	2,7391
2,0857	4,0012	0,7255	1,5041	3,7751	2,5283
0,7869	2,9957	0,4485	0,7005	2,5904	2,8186
(*)	2,8278	0,3990	0,5705	2,3713	3,0331
(*)	2,5830	0,3195	0,3863	1,9121	2,9585
0,5604	2,6578	0,3449	0,4418	2,0371	2,8749
(*)	2,5084	0,3264	0,3211	1,5579	2,0463
(*)	2,5453	0,3300	0,3507	1,7134	2,4184
0,5603	2,6211	0,3584	0,4052	1,8233	2,2961
2,0934	4,2110	0,8009	1,6622	3,8033	2,1555
0,4184	2,5725	0,3404	0,3701	1,7290	2,2579
1,1498	2,5915	0,3475	0,3838	1,7841	2,3539
(*)	2,5382	0,3165	0,3491	1,7551	2,6511
0,4755	2,4883	0,2976	0,3133	1,6216	2,4618
(*)	2,5047	0,3391	0,3144	1,4253	1,5622
(*)	2,4680	0,3141	0,2916	1,3748	1,5851
1,1547	2,4820	0,3200	0,3013	1,3990	1,5846
2,6127	4,0214	0,7934	1,4830	3,2483	1,5398
(*)	2,4962	0,3169	0,3139	1,5402	2,0511
0,3833	2,5224	0,3274	0,3323	1,5617	1,9358
(*)	2,5098	0,3224	0,3234	1,5605	2,0304
1,9260	4,2958	0,8362	1,7231	3,6863	1,8091

(*)- Valores de Sh não foram determinados para os experimentos de solubilidade.

Tabela 6.8- Comparação dos valores calculados e experimentais de Sh. Pimenta 2

Sh _{-exp}	Sh(1)	Sh(2)	Sh(3)	Sh(4)	Sh(5)
3,3736	3,4274	0,6227	1,0141	2,5347	1,3162
1,7524	3,3432	0,5991	0,9478	2,4233	1,2764
0,4670	2,5036	0,3219	0,3185	1,3605	1,2979
(*)	2,5753	0,3502	0,3692	1,4948	1,3680
1,5661	3,4538	0,6299	1,0349	2,5101	1,2254
2,5052	3,7428	0,7066	1,2660	2,8205	1,2642
1,2796	3,7370	0,6788	1,2760	2,9343	1,4295
0,4442	2,5467	0,3264	0,3530	1,5081	1,5339
(*)	3,4993	0,6184	1,0834	2,7921	1,6293
1,7825	3,1816	0,5115	0,8414	2,3805	1,4963
0,6152	3,2754	0,5369	0,9160	2,5405	1,6022
0,4440	2,5371	0,3459	0,3389	1,2832	0,9437
(*)	2,5489	0,3506	0,3472	1,3146	0,9816
1,5181	2,5430	0,3483	0,3430	1,2776	0,9090
1,9076	2,5522	0,3404	0,3530	1,4161	1,2322
(*)	3,4256	0,6208	1,0133	2,5440	1,3349
(*)	2,4443	0,2869	0,2801	1,3656	1,6678
(*)	2,3704	0,2557	0,2288	1,1868	1,4905
1,3590	3,3162	0,5707	0,9368	2,4530	1,3608
0,5378	2,4971	0,3080	0,3173	1,4026	1,4523
(*)	2,6080	0,3905	0,3840	1,5041	1,3000
1,9556	4,1249	0,8624	1,5431	3,0539	1,1543
2,2864	4,4684	0,9215	1,8387	2,9781	0,7645
(*)	2,5666	0,3629	0,3581	1,2858	0,8581
(*)	2,4347	0,2983	0,2690	1,1443	0,9726
0,7605	2,4833	0,3190	0,3027	1,2102	0,9500
(*)	3,6776	0,7015	1,2072	2,5341	0,9520

(*)- Valores de Sh não foram determinados para os experimentos de solubilidade.

Tabela 6.9- Correlações adimensionais para Sherwood: desvios entre os valores preditos e os dados experimentais para a pimenta-do-reino

Correlação	Mecanismo de Convecção	Desvios		
		Pimenta 1	Pimenta 2	Pimentas 1 e 2
(6.3)*	Mista	-	-	20,0
(6.4)*	Mista	-	-	13,2
(6.5)*	CN ⁽¹⁾	61,1	76,5	68,8
(6.6)	CF ⁽²⁾	110,5	94,9	102,8
(6.7)	Mista	249,0	199,3	224,1
(6.8)	CF ⁽²⁾	49,4	54,3	51,9
(6.9)	CF ⁽²⁾	30,6	35,9	33,25
(6.10)	Mista	160,2	97,6	128,9
(6.11)	CN ⁽¹⁾	198,3	74,2	136,3

*- Correlações ajustadas com os dados da pimenta-do-reino

(1)- CN = Convecção Natural;

(2)- CF = Convecção Forçada

A correlação (6.10), que considera convecção mista, superestima os valores de Sh (exceto para três valores da pimenta 2). Na avaliação da diferença entre esta correlação e a proposta para o sistema (correlação 6.4), deve-se considerar os limites das regiões de escoamento. Segundo LIM *et alii* (1989), o domínio da região de escoamento misto depende do fluido e da configuração do escoamento. Assim, os elevados desvios entre $Sh(4)$ e Sh_{exp} e a variação entre as correlações (6.4) e (6.10) são decorrentes da

diferença nos domínios de escoamento misto. Desta forma, a validade da correlação (6.10) não se aplica ao sistema em estudo.

Considerando-se somente a convecção natural (equação 6.11), os desvios apresentados foram grandes, indicando que a convecção forçada não pode ser desprezada.

A seleção de correlações adimensionais para descrever o coeficiente de transferência de massa de um processo de EFSC deve considerar aspectos como: o mecanismo de transferência de massa abordado pela correlação; as faixas de validade (limites de Sc , Re , Gr_m) e o tipo de sistema (soluto sólido ou líquido).

Segundo BRUNNER (1994), sistemas formados por FSC e soluto líquido são muito pouco investigados, afirmando que mais informações experimentais são necessárias para a obtenção de uma correlação genericamente aplicável.

Com os resultados apresentados neste capítulo observamos que a correlação proposta (correlação 6.4), apresentou um bom ajuste em relação aos dados experimentais. Esta correlação é válida para sistemas complexos como CO_2 -SC e óleos essenciais, para baixas vazões de solvente, e para diferentes regiões de escoamento (convecção natural, forçada e mista). Ainda assim, são necessários mais resultados experimentais para definir os limites das regiões de escoamento. Sugerimos ainda, para a obtenção de uma correlação mais genérica, o emprego simultâneo de dados experimentais de sistemas diferentes.

No próximo capítulo é apresentado um modelo matemático de transferência de massa, para a simulação das curvas de extração.

7- MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO

O mecanismo de transferência de massa de processos à alta pressão ainda não está devidamente elucidado, especialmente para sistemas complexos, como os sistemas formados por óleos essenciais e solvente supercrítico (SOVOVÁ *et alii*, 1994). Nestes sistemas, o grande número de componentes presentes na mistura, e os problemas em se estabelecer as interações existentes entre os componentes do óleo, e destes com o solvente supercrítico e com a matriz sólida, dificultam a determinação de modelos amplamente aplicáveis (com poucas restrições).

Como citado na seção 3.2, os modelos para sistemas com FSC devem ter solução simples e permitir a determinação das condições ótimas de operação, através da predição das curvas de extração (SOVOVÁ, 1994).

Vários modelos têm sido propostos para a solução das equações diferenciais de balanço material para as fases solvente e sólida (equações 3.17 e 3.18, respectivamente). Estes modelos empregam o coeficiente de transferência de massa na fase solvente (Lack, 1985; Cygnarowicz *et alii*, 1992: citados por SOVOVÁ, 1994), ou o coeficiente de transferência de massa na fase sólida (Pekhov & Goncharenko, 1968: citado por SOVOVÁ, 1994). Outra opção apresentada, por SOVOVÁ (1994), é o emprego do coeficiente de transferência de massa na fase solvente para descrever a etapa de extração rápida (TCE), e do coeficiente de transferência de massa na fase sólida para descrever a etapa do processo na qual a resistência interna começa a influenciar na transferência de massa.

7.1- Modelo Matemático de Extração

O mecanismo de transferência de massa, que controla o processo de extração, permite a simplificação do modelo proposto. As considerações para aplicação de um modelo de transferência de massa e para a solução das equações diferenciais são apresentadas na seção 3.2.1.

Na Tabela 7.1 são compiladas as equações que representam as taxas de extração para alguns dos modelos apresentados na literatura (SOVOVÁ, 1994).

Os parâmetros que representam a força motriz para a transferência de massa ('J' é a taxa de transferência de massa em $kg \text{ óleo}/m^3s$), são equivalentes ao lado direito das equações (3.17) e (3.18). Como pode ser observado na Tabela 7.1, a força motriz varia de acordo com a quantidade de soluto disponível para extração.

Tabela 7.1- Taxas de extração para transferência de massa dos modelos matemáticos apresentados na literatura, segundo SOVOVÁ (1994)

Referência	$J(x > x_k, y)$	$J(x \leq x_k, y)$
Lee <i>et alii</i> , 1986	$K_a(y^* - y)$	—
Cygnarowicz <i>et alii</i> , 1992	$K_a(y^* - y) \exp\left[\ln(0,001) \frac{x_0 - x}{x_0 - x_k}\right]$	
Lack, 1985	$K_a(y^* - y)$	$K_a(y^* - y)x/x_k$
Pekhov & Goncharenko, 1968	—	$k_s \cdot a_o \cdot \rho_s \cdot X$
SOVOVÁ, 1994	$K_a(y^* - y)$	$k_s \cdot a_o \cdot \rho_s \cdot X(1 - y/y^*)$

O teor de óleo disponível para extração foi definido considerando-se que o teor inicial de óleo presente no sólido (O) consiste do somatório entre o óleo de fácil acesso, ou óleo livre (L), e o óleo de difícil acesso, presente dentro das partículas da fase sólida (K), como representado pela seguinte equação (SOVOVÁ, 1994):

$$O = L + K \quad (7.1)$$

onde: O é a massa inicial de soluto na fase sólida, L a massa inicial de óleo livre e K a massa inicial de óleo de difícil acesso.

A concentração de soluto na fase sólida é descrita com base no teor de sólidos totais livre de soluto (N), através das relações:

$$x_0 = \frac{O}{N}; \quad x_k = \frac{K}{N}; \quad x_l = \frac{L}{N} \quad (7.2)$$

As condições de contorno para as equações de balanço de massa para as fases sólida e solvente são, respectivamente:

$$\begin{aligned} x(h, t = 0) &= x_0 \\ y(h = 0, t) &= 0 \end{aligned} \quad (7.3)$$

onde: h é a posição do leito de sólidos (m), x a concentração na fase sólida, y a concentração na fase solvente e t o tempo de extração.

Equações que representam a curva de extração, como descrito pela equação (3.19), são obtidas a partir da solução das equações diferenciais (3.17) e (3.18), com o emprego das condições de contorno [equação (7.3)], e através das equações (7.1) e (7.2).

A força motriz para transferência de massa varia de acordo com os domínios dos diferentes mecanismos de transferência, presentes no processo de extração. Estes domínios são definidos através da determinação dos teores de óleo de fácil acesso e de difícil acesso (L e K , respectivamente). Isto possibilita a obtenção de curvas de extração que descrevem as diferentes etapas do processo.

Para a predição do processo de extração de óleo de pimenta-do-reino com $\text{CO}_2\text{-SC}$, foi empregado o modelo desenvolvido por Lack (1985) e apresentado por SOVOVÁ (1994). Este modelo foi selecionado pois, como pode ser observado nas Tabelas 5.9 e 5.10, o coeficiente de transferência de massa determinado com base nos dados experimentais empregando-se a equação 3.16, representa a resistência à transferência de massa na fase solvente. Assim, o modelo de Lack, que descreve toda a curva de extração como uma função do K_a na fase solvente parece ser um modelo adequado quando não estão disponíveis informações sobre o coeficiente de transferência de massa na fase sólida.

O emprego do modelo de Lack, no lugar do modelo de Cignarowicz, que também emprega somente o coeficiente na fase solvente, é justificado pela distribuição do óleo nas partículas moídas. Consideramos, para esta análise, que o óleo essencial fica distribuído na superfície das partículas (óleo exposto ou livre) e no interior das mesmas, protegido pela parede das células (óleo de difícil acesso) (SOVOVÁ *et alii*, 1994). Assim, podemos dizer que a força motriz para a transferência de massa tem valores diferentes para as etapas de extração onde predomina o óleo livre e onde predomina o óleo de difícil acesso. No início do processo de extração, onde o óleo livre é predominante, a extração se processa com taxa constante, e representa a etapa linear da curva de extração, como foi evidenciado na Figura 5.6.

De acordo com FERREIRA (1991), as curvas de extração podem ser divididas em três etapas (ver seção 3.2.2):

- 1) extração do óleo de fácil acesso (óleo exposto), onde a resistência a transferência de massa se encontra na fase solvente;
- 2) esgotamento do óleo de fácil acesso no início do extrator e início do processo difusivo (extração do óleo de difícil acesso, do interior das partículas sólidas);
- 3) processo difusivo (esgotamento do óleo livre em toda a extensão do leito).

De acordo com o modelo de Lack (SOVOVÁ, 1994), o perfil de concentração de soluto, na fase solvente (equação 3.17), considerando-se as três etapas de extração pode ser expresso pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 Y &= \exp(-z) && \text{para } \tau < \tau_m \\
 Y &= \frac{\tau_m \exp(z_w - z)}{\{r_0 - \exp[k(\tau_m - \tau)]\}} && \text{para } \tau_m \leq \tau < \tau_n \text{ e } z > z_w \quad (7.4) \\
 Y &= \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)]}{\{\exp(r_0 kz) + r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1\}} && \text{para } \tau_m \leq \tau < \tau_n, z \leq z_w \text{ e } \tau \geq \tau_n
 \end{aligned}$$

onde: Y é a concentração normalizada na fase solvente; z é uma coordenada adimensional; o subscrito, w , indica a coordenada no limite entre a extração rápida e a lenta; r_0 é a concentração na fase sólida considerando o teor inicial de óleo; τ é o adimensional de tempo; o subscrito, m , indica o início da extração do óleo do interior das partículas; o subscrito, n , indica o fim do soluto de fácil acesso, e k é o parâmetro do modelo de Lack proposto por SOVOVÁ (1994), que representa uma constante entre 0 e 1, e indica o fator de extração.

Os parâmetros presentes nas equações que descrevem o perfil de concentração de soluto na fase solvente (equação 7.4) são definidos abaixo:

$$\begin{aligned}
 z &= K_a h / U \rho \\
 r_0 &= x_0 / x_k \\
 Y &= 1 - y / y^* \\
 \tau &= K_a y^* t / [(1 - e) \rho_s x_k] \\
 \tau_m &= r_0 - 1 \\
 \tau_n &= \tau_m + \frac{1}{k} \ln \frac{1 + \tau_m \exp(r_0 k Z)}{1 + \tau_m} \\
 z_w &= \frac{1}{k r_0} \ln \frac{r_0 \exp[k(\tau - \tau_m)] - 1}{r_0 - 1}
 \end{aligned}
 \tag{7.5}$$

onde: K_a é o coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a fase solvente, em $kg/m^3 s$; U é a velocidade superficial do solvente (m/s) e ρ_s é a densidade do sólido.

Com as equações (7.5), o modelo permite a descrição das curvas de extração para as três etapas do processo. Estas equações são apresentadas a seguir:

$$\begin{aligned}
 e &= \frac{x_k \tau}{Z} [1 - \exp(-Z)] && \text{para } \tau < \tau_m \\
 e &= \frac{x_k}{Z} [\tau - \tau_m \exp(z_w - Z)] && \text{para } \tau_m \leq \tau < \tau_n \quad (7.6) \\
 e &= x_0 - \frac{x_k}{kZ} \ln \{ 1 + [\exp(r_0 k Z) - 1] \exp[k(\tau_m - \tau)] / r_0 \} && \text{para } \tau \geq \tau_n
 \end{aligned}$$

onde: 'e' é a massa de extrato relativo à N ($=E/N$) e Z é o parâmetro para o período de extração rápida, definido como z (equação 7.5) para $h=H_j$.

7.2- Resultados do Modelo de Transferência de Massa

Para a aplicação do modelo, definido pelas equações 7.4 (concentração de soluto na fase solvente) e 7.6 (curva de extração), para o processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino CO_2 -SC, devemos determinar os teores iniciais de óleo presentes na matriz sólida.

Para a pimenta do tipo 1, verificamos na Tabela 5.7 que o maior rendimento de extração foi obtido no experimento nº 54, com uma massa extraída de $1,2300 \pm 0,0005$ g de óleo. Se considerarmos que esta massa de óleo equivale a 90% do total de soluto presente na matriz sólida no início do processo (conforme considerado na seção 5.5), temos que: $O=1,367 \pm 0,001$ g de óleo, e que $N=27,633 \pm 0,001$ g de sólido livre de óleo (para uma massa inicial de sólido de 29 g). Isto implica em $x_0=0,04950 \pm 0,00004$ g óleo/g sólido.

Para a determinação de x_k empregou-se as equações para τ e τ_m (equação 7.5). Como τ_m é o tempo adimensional que indica o fim da etapa de TCE, então:

$$\tau = \tau_m \quad \text{para} \quad t = t_{\text{TCE}} \quad (7.7)$$

Como o tempo final de TCE (t_{TCE}) para o experimento nº 54 (alta vazão de solvente) foi de 590 s, e empregando-se os valores experimentais de K_a , U , ρ , ρ_s , H , y^* e ε determinamos x_k , para a aplicação do modelo. O valor obtido para x_k foi de $1,726 \pm 0,004 \times 10^{-2}$ g óleo/g sólido.

Na Figura 7.1 a curva de extração que representa o experimento n° 54 é comparada com três curvas simuladas, obtidas empregando-se o modelo estendido de Lack, descrito pelas equações 7.4 e 7.6 (SOVOVÁ, 1994). Para a solução do modelo foram empregados os valores de x_0 e x_k , calculados como apresentado anteriormente, para as condições de operação do experimento.

Diferentes valores para o parâmetro k (entre 0,001 e 1) foram empregados para a solução das equações do modelo. As curvas simuladas, apresentadas na Figura 7.1, foram obtidas com valores de k de 0,001; 0,03 e 0,12. Com estes valores foi possível a obtenção de curvas simuladas com comportamento distinto após a etapa de TCE. Esta variação no comportamento das curvas simuladas, com o valor de k , também foi observado por SOVOVÁ (1994).

De acordo com Lack (citado por SOVOVÁ, 1994), o parâmetro k permite a avaliação da influência da resistência interna à transferência de massa (fase sólida), observada com o gradativo esgotamento do óleo de fácil acesso, da superfície das partículas.

Observamos ainda, que a curva simulada com valor de $k=0,12$, apresenta excelente ajuste aos dados experimentais. Com este valor de k , não somente a etapa de TCE, como as etapas subsequentes (equações 7.4 e 7.6) são bem descritas pelo modelo, que utiliza o valor do coeficiente de transferência de massa para a fase solvente (K_a).

A Figura 7.2 apresenta quatro comparações entre as curvas simuladas e as experimentais, para operações com a pimenta tipo 1.

Nestas simulações foram empregados os valores de x_0 e x_k determinados como descrito anteriormente, considerando a extração de maior rendimento da pimenta 1 (experimento n° 54). Analogamente à Figura 7.1, variou-se o valor de k para obter o melhor ajuste entre as curvas simuladas e os dados experimentais.

Podemos observar, que as curvas simuladas obtidas com valores de k de 0,04; 0,05; 0,07 e 0,007 para os gráficos (a), (b), (c) e (d), respectivamente, apresentaram o melhor

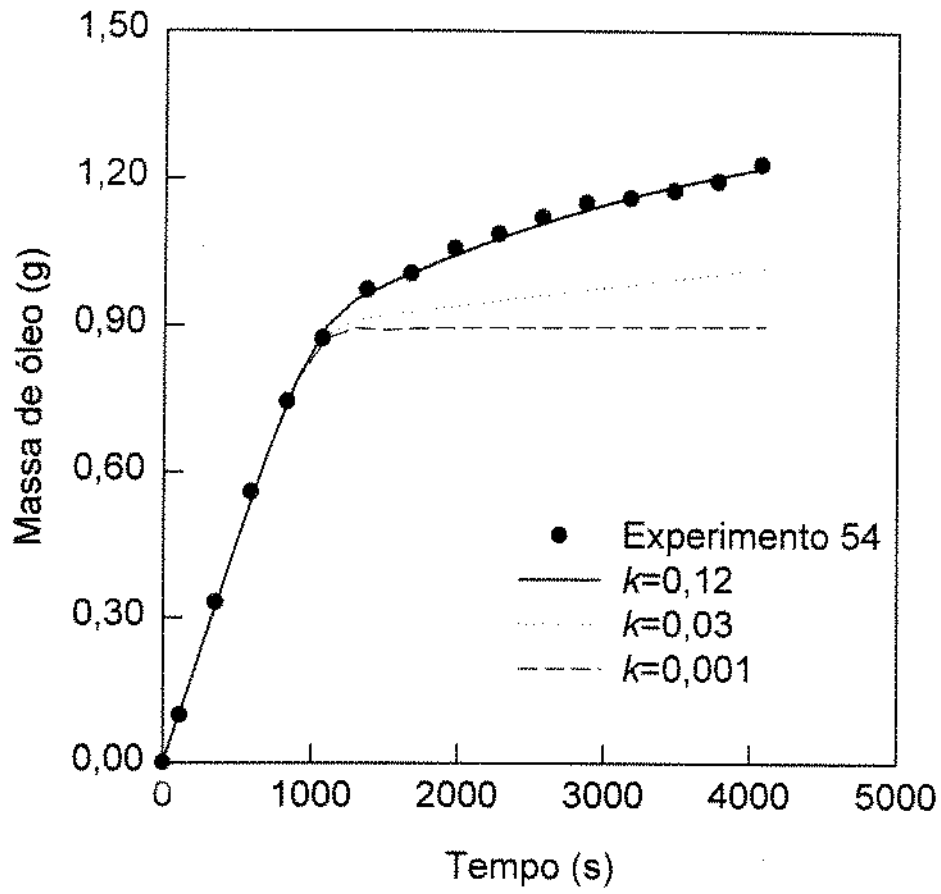


Figura 7.1- Curva de extração experimental e curvas simuladas com diferentes valores de k (Experimento nº 54)

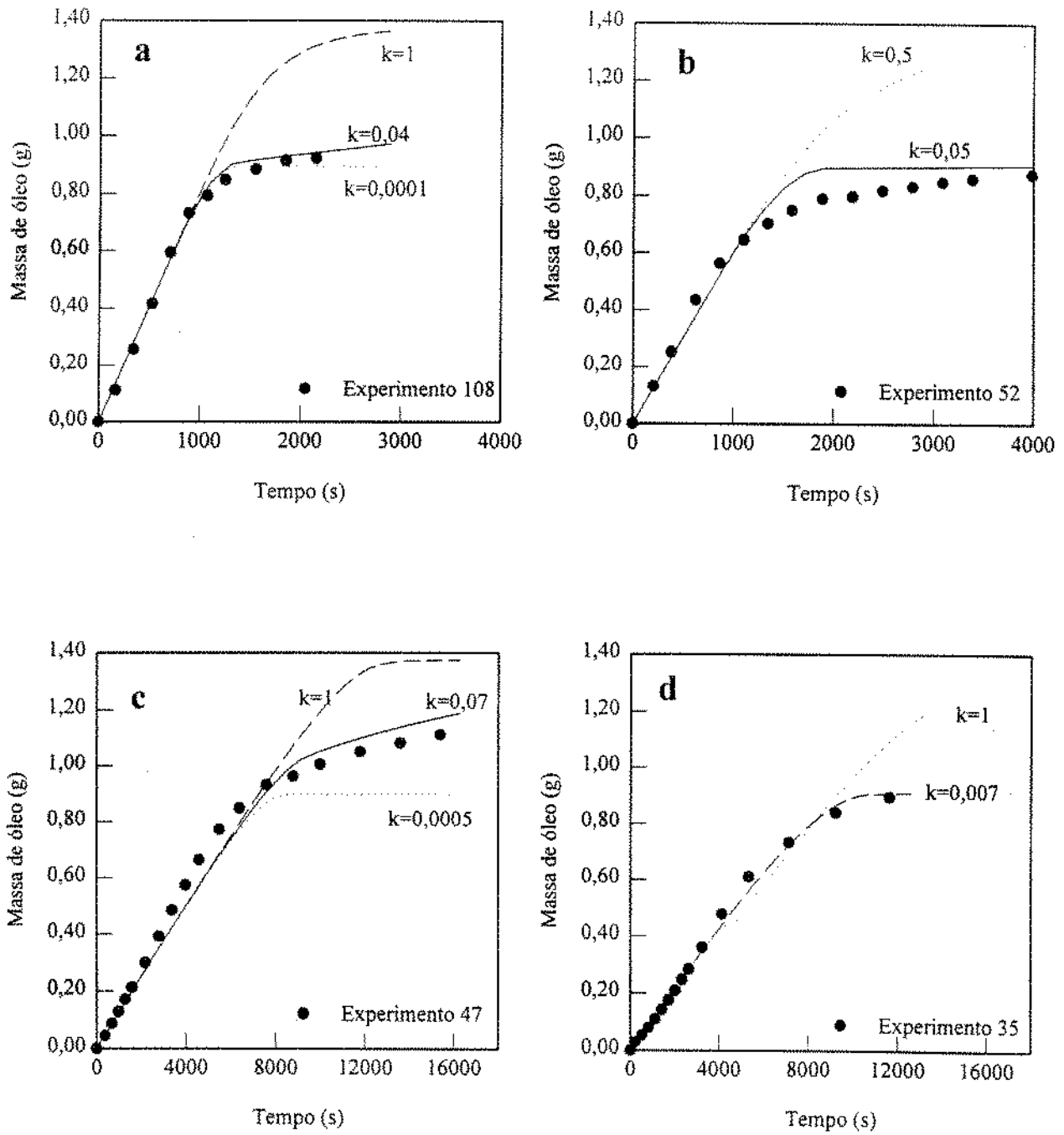


Figura 7.2- Curvas experimentais e simuladas. Experimentos: (a) 108, (b) 52, (c) 47 e (d) 35, para a pimenta tipo 1

ajuste aos dados experimentais. Estes valores são inferiores a $k = 0,12$ que apresentou o melhor ajuste para a Figura 7.1.

Este comportamento justifica o desvio apresentado pelas curvas simuladas (Figura 7.2), em relação aos pontos experimentais, após a etapa de TCE, pois o formato das curvas simuladas (com baixos valores de k) apresentam drástica redução da taxa de extração, a partir da etapa onde a difusão é o mecanismo predominante na transferência de massa (ver curva com $k = 0,001$ da Figura 7.1).

Além disto, é provável que as considerações feitas para a determinação de x_0 e x_k podem não ser válidas para todas as faixas de condições experimentais empregadas.

Para o experimento n° 54 (Figura 7.1), a densidade do solvente (928 kg/m^3) indica alto poder de solvatação do solvente (ver seção 5.4). Outra característica do experimento é a velocidade do solvente ($U = 13,113 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$), com valor superior aos valores para a determinação de solubilidade (ver seção 5.5), ou seja, mesmo para a etapa de TCE, o solvente não sai do extrator saturado com o soluto.

Na Figura 7.2, os experimentos com a pimenta 1, selecionados para a aplicação do modelo apresentam as seguintes características: (a) $\rho = 880 \text{ kg/m}^3$ e $U = 17,159 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; (b) $\rho = 748 \text{ kg/m}^3$ e $U = 14,890 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; (c) $\rho = 928 \text{ kg/m}^3$ e $U = 1,202 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; (d) $\rho = 748 \text{ kg/m}^3$ e $U = 1,947 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$.

Analisando as curvas simuladas (Figura 7.1 e 7.2) e comparando o comportamento das mesmas em relação as condições de operação empregadas nos experimentos, podemos avaliar que:

I) nas extrações com alta vazão de solvente (gráficos 'a' e 'b' da Figura 7.2), como o experimento n° 54 (Figura 7.1), observamos o maior desvio, entre a simulação e os dados experimentais, com a menor densidade do solvente (gráfico 'b'). Isto pode indicar que o parâmetro x_0 descreve o teor de óleo inicial na matriz sólida que é passível de extração pelo solvente, nas condições de densidade empregadas. Desta

forma, como foi verificado na seção 5.4, a solubilidade aumenta com a densidade do solvente, portanto o valor de x_0 também deve aumentar com a densidade, pois indica a massa de óleo que pode ser extraída pelo solvente;

2) observa-se com os gráficos 'b' e 'd', nos quais é variada a vazão de solvente (maior vazão em 'd'), que o valor de k que produz o melhor ajuste ($k=0,005$ para 'c' e $k=0,007$ para 'd') é maior para a maior vazão de solvente, confirmando a influência da resistência externa à transferência de massa;

3) nas extrações com baixa vazão de solvente (gráficos 'c' e 'd': Figura 7.2), o tempo final da etapa de TCE (t_{TCE}) é maior se comparado com o experimento 54 (Figura 7.1). Os valores experimentais são: $t_{TCE(47)} = 6,7 t_{TCE(54)}$ e $t_{TCE(35)} = 7 t_{TCE(54)}$. Como o valor de x_k (óleo de difícil acesso) depende do t_{TCE} (ver equação 7.7), as curvas simuladas vão apresentar desvio em relação aos dados experimentais se forem empregados valores de x_k determinados para condição de alta vazão de solvente. O maior desvio entre as curvas simuladas e os pontos experimentais foi obtido no gráfico 'c', que apresenta vazão de solvente menor do que no gráfico 'd'. Esta consideração sugere que para a aplicação do modelo os teores de óleo de fácil e difícil acesso devem ser selecionados de acordo com a característica do processo (cinético ou termodinâmico).

Com as considerações citadas acima, podemos sugerir que, para a solução do modelo, a determinação dos teores iniciais de óleo (x_0 e x_k , e como consequência de x_i) deve ser realizada considerando-se a densidade e a vazão de solvente.

Para a pimenta tipo 2 os resultados do emprego do modelo estendido de Lack, apresentado por SOVOVÁ (1994), são descritos na Figura 7.3. As curvas simuladas são comparadas com dados experimentais para quatro extrações, com as seguintes condições de operação: (a) experimento n° 96: $\rho = 975 \text{ kg/m}^3$ e $U = 14,300 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; (b) experimento n° 82: $\rho = 928 \text{ kg/m}^3$ e $U = 13,108 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; (c) experimento n° 93: $\rho = 893 \text{ kg/m}^3$ e $U = 12,189 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; (d) experimento n° 79: $\rho = 748 \text{ kg/m}^3$ e $U = 2,423 \pm 0,007 \times 10^{-5} \text{ m/s}$.

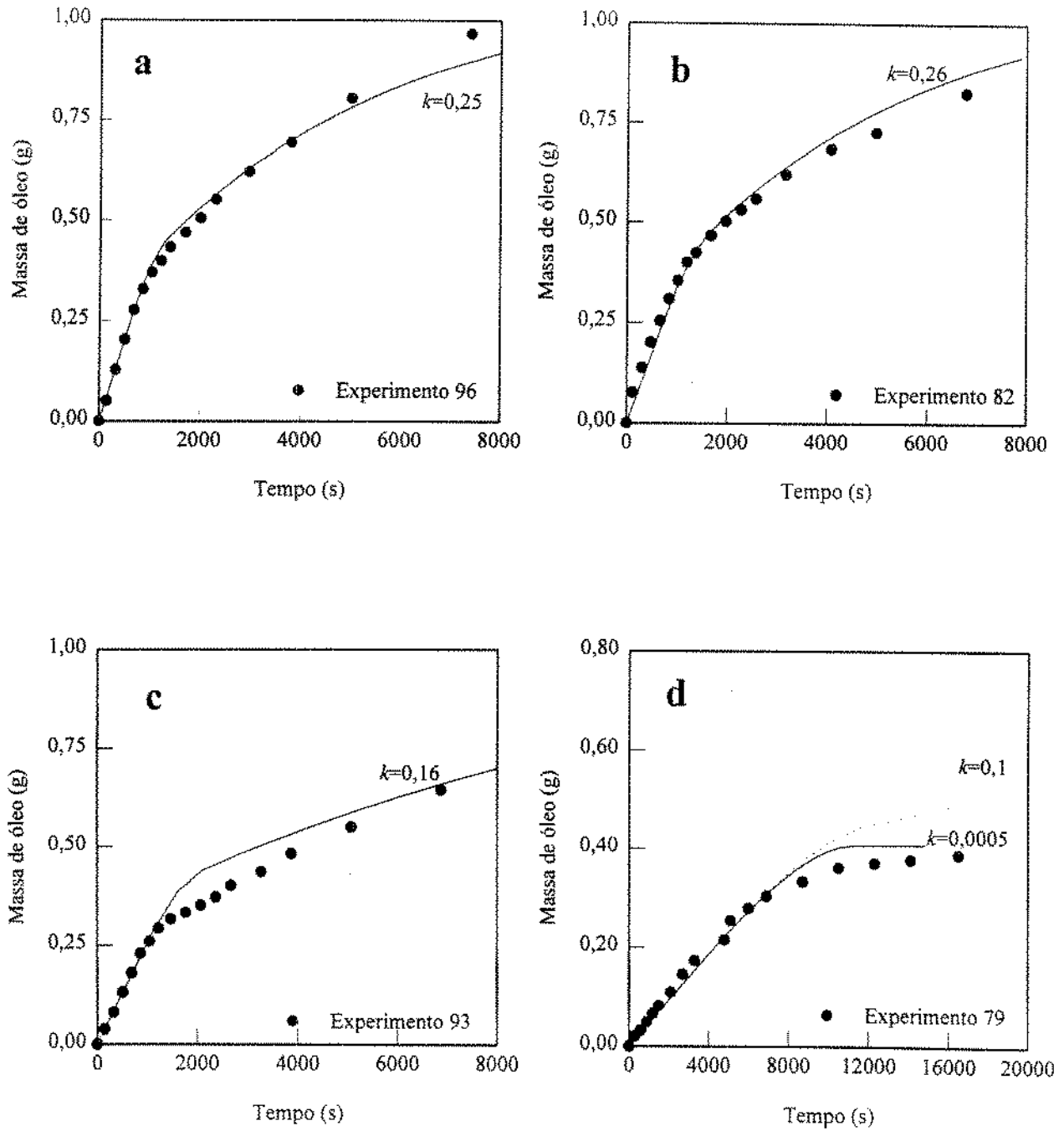


Figura 7.3- Curvas simuladas e dados experimentais para a pimenta 2. Experimentos: (a) 96; (b) 82; (c) 93 e (d) 79

Todas as curvas simuladas (Figura 7.3) foram obtidas considerando-se x_0 e x_k calculados conforme descrito para a pimenta 1, com base no experimento de maior rendimento para a pimenta 2 (experimento n° 96). Os resultados foram:

$$x_0 = 0,03850 \pm 0,00002 \text{ kg óleo/kg sólido}$$

$$x_k = 0,02390 \pm 0,00002 \text{ kg óleo/kg sólido}$$

onde: para o cálculo de x_k (equações 7.5 e 7.7) foi empregado o tempo final da etapa de TCE, de 688 s.

Na Figura 7.3, as curvas simuladas representam o valor de k para o melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores foram de: 0,25; 0,26 e 0,16 para os experimentos 96, 82 e 93, respectivamente. Para o experimento 79 são apresentadas duas curvas simuladas, com valores de k de 0,0005 (melhor ajuste) e de 0,1.

Da mesma forma que na simulação para a pimenta 1, o ajuste do modelo apresenta desvios em relação aos dados experimentais após a etapa de TCE. Estes desvios são mais evidentes com a diminuição do parâmetro k em relação ao valor para o experimento 96, pois este parâmetro descreve o formato da curva simulada, dadas as condições iniciais da operação (teores de óleo livre e de difícil acesso, solubilidade e vazão de solvente).

Para o experimento 79 o valor de k , para o melhor ajuste (0,0005), apresenta grande variação em relação aos valores empregados nos outros experimentos (96, 82 e 93). Indicando que a resistência interna é desprezada no ajuste. Para a avaliação do comportamento desta simulação devemos comparar a vazão de solvente empregada nos ensaios da Figura 7.3. No experimento 79 vazão de solvente é baixa, indicando que a consideração para a determinação de x_k (baseada na equação 7.7) não é válida para experimentos com baixa vazão de solvente. A duração da etapa de TCE define a

equação que deve ser empregada para simular a curva em cada etapa (equações 7.6). Como, $t_{TCE (79)} = 7,4 t_{TCE (96)}$, o emprego da equação que descreve a TCE ($\tau < \tau_m$; equação 7.6) é mais longo para o experimento 79 (até 60 *min*), do que para o experimento 96 (até 7 *min*). Isto indica que, para compensar as altas taxas de extração, obtidas nesta etapa, o k deve ser reduzido para evitar o desvio apresentado pela curva simulada com $k=0,1$ (observar extensão da etapa linear da curva simulada: Figura 7.3).

O emprego de $k = 0,16$ (gráfico 'c'), comparado com os valores dos gráficos 'a' e 'b', indica a dependência do ajuste na etapa de taxa decrescente de extração com a densidade do solvente (solubilidade do óleo).

As observações citadas para a Figura 7.2, com relação ao emprego do modelo estendido de Lack (SOVOVÁ, 1994), são válidas também para a pimenta 2, ou seja, teor inicial de óleo livre (x_0) é função da densidade do solvente e o teor inicial de óleo de difícil acesso (x_k) é função da vazão de solvente.

A diferença entre os valores de k , que produzem o melhor ajuste, da pimenta 1 e da pimenta 2 ($k = 0,12$ para o experimento 54 e $k = 0,25$ para o experimento 96), é função do teor de óleo apresentado pela matéria-prima (ver resultados de hidrodestilação - seção 5.3.3). O valor de k aumenta com a redução do teor de óleo, uma vez que menores teores iniciais de óleo provocam redução do período de TCE, aumentando a influência relativa do período difusional.

Este comportamento justifica a utilização do parâmetro de extração (k), para considerar, ainda que empiricamente, a resistência interna à transferência de massa na fase sólida, para o período de taxa decrescente de extração (SOVOVÁ, 1994) (ver hipótese 5 da seção 3.2.1).

Como foi apresentado nos rendimentos das extrações (Tabelas 5.7 e 5.8) e na análise de composição do óleo (seção 5.3), para as pimenta 1 e 2, foi possível verificar que a pimenta 2 apresenta menor rendimento devido à redução no teor de compostos do grupo MT, provavelmente devido à uma prévia extração destes voláteis. Com isto a

pimenta 2 apresenta proporcionalmente menor quantidade de óleo livre em relação ao óleo fixo, do que a pimenta 1 (comparar resultados de x_o e x_k para os dois tipos de pimenta). Este comportamento evidencia a maior influência da difusão nas extrações com a pimenta 2 (maiores valores de k), se comparado com a pimenta 1.

7.3- Correlação de Sherwood para Predição de K_a

Os resultados da aplicação do modelo, apresentados na seção 7.2, foram obtidos com o emprego dos valores experimentais do coeficiente de transferência de massa.

Como citado na seção 3.1.4, o coeficiente de transferência de massa pode ser predito mediante o emprego de correlações adimensionais que descrevam as taxas de transferência do processo.

No capítulo 6 foi proposta uma correlação para Sherwood (correlação 6.4), com a qual é possível a determinação dos valores de K_a . A Figura 7.4 apresenta a comparação entre dados experimentais e curvas simuladas, para o experimento 54 (o mesmo da Figura 7.1). O procedimento para aplicação do modelo é descrito na seção 7.2, para obtenção das curvas simuladas das Figuras 7.1, 7.2 e 7.3. O valor de K_a , para o experimento 54, determinado com a correlação (6.4), é $K_a=0,306 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3\text{s}$.

Observamos, na Figura 7.4, que o parâmetro de extração (k) que representa o melhor ajuste ($k=0,16$), é superior ao valor de k da Figura 7.1 ($k=0,12$). Este comportamento indica que, como a correlação (6.4) subestima o valor experimental de K_a (ver Tabela 5.9), o parâmetro k mais elevado compensa a redução no coeficiente de transferência de massa para a fase solvente.

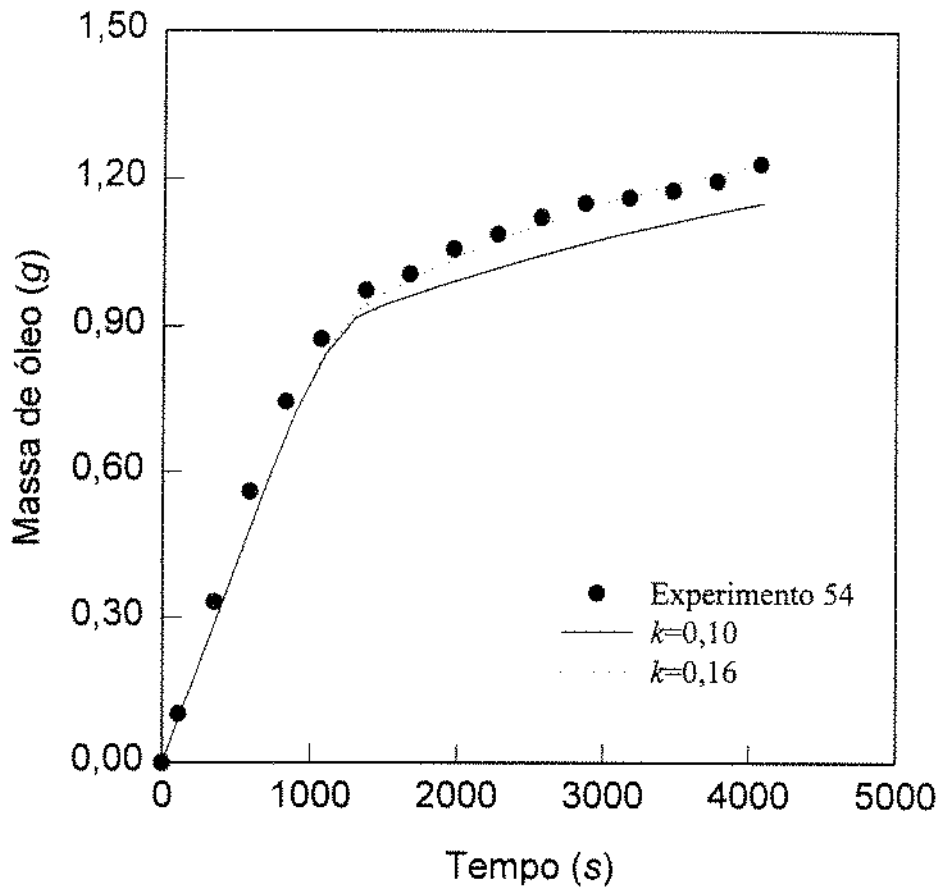


Figura 7.4- Curva de extração experimental e curvas simuladas com diferentes valores de k (Experimento n° 54), para $K_a=0,306 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3\text{s}$

O emprego do valor predito de K_a permitiu boa simulação da curva de extração. Assim, se as restrições impostas, para a aplicação do modelo (definição dos teores iniciais de óleo) e para a predição de K_a (validade da correlação 6.4), forem observadas, estes procedimentos permitem avaliar o comportamento de extração para condições de processo diferentes das estudadas neste trabalho.

8- CONCLUSÕES

A cinética de transferência de massa do processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com CO₂-SC foi avaliada através da determinação experimental do coeficiente de transferência de massa para a fase solvente.

Com os resultados das operações de extração de óleo essencial, para dois tipos de pimenta estudados, foi possível concluir que:

- 1) os rendimentos obtidos nas operações que empregaram o CO₂-SC como solvente, foram comparáveis aos teores de óleo essencial encontrados pelo método de hidrodestilação, para as pimentas dos tipos 1 e 2;
- 2) as curvas experimentais de extração descreveram um comportamento idêntico ao apresentado na literatura para processos com solventes pressurizados. Estas curvas apresentaram uma etapa linear, onde a TCE variou de $1,089 \pm 0,005 \times 10^{-7}$ a $9,492 \pm 0,005 \times 10^{-7}$ kg óleo/s, para a pimenta 1, e de $0,386 \pm 0,005 \times 10^{-7}$ a $4,012 \pm 0,005 \times 10^{-7}$ kg óleo/s, para a pimenta 2. Após a etapa linear, a taxa de extração decresce, e as operações apresentaram clara tendência de alcançar a etapa de taxa nula de extração;
- 3) os valores experimentais de solubilidade do óleo de pimenta variaram de $8,58 \pm 0,01 \times 10^{-2}$ a $13,65 \pm 0,01 \times 10^{-2}$ g óleo/g CO₂, para a pimenta 1, e de $2,42 \pm 0,01 \times 10^{-2}$ a $6,05 \pm 0,01 \times 10^{-2}$ g óleo/g CO₂, para a pimenta 2. Estes dados indicam a variação da solubilidade com a densidade do solvente (temperatura e pressão de operação), justificando a dependência do poder de solvatação do solvente com a densidade do CO₂-SC;

4) para a obtenção de dados experimentais de solubilidade, num processo que utiliza o método dinâmico de extração, é necessário que a vazão de solvente seja suficientemente baixa para garantir que o tempo de contato entre as fases permita a saturação do solvente. Estas vazões foram de 0,09 e 0,12 g CO_2/min , para as pimentas 1 e 2, respectivamente. Ou seja, para menores teores de soluto (pimenta 2), o tempo de contato entre as fases, para se alcançar a saturação, é menor;

5) com a análise cromatográfica foi possível a identificação dos compostos presentes nas amostras de óleo, e desta forma, estabelecer que o perfil de concentração apresentado pelo óleo da pimenta 1 se assemelha à composição de óleo essencial de pimenta-do-reino descrito em literatura. A análise cromatográfica do óleo da pimenta 2 indicou que a matéria-prima sofreu uma extração prévia dos compostos de baixo peso molecular, os monoterpenos;

6) ainda com relação à análise cromatográfica, os resultados indicaram que não foi possível detectar a influência das condições de operação (temperatura e pressão) na composição do óleo, entretanto, foram observadas grandes variações na composição com o tempo de extração, a partir da etapa de TCE. Assim, como a maior parte da extração ocorre com TCE (aproximadamente 70% do total extraído), parece evidente que a consideração de uma composição média para a análise de transferência de massa do sistema, não resulta em restrições ao modelo empregado;

7) foram empregadas correlações preditivas para o cálculo das propriedades físicas e de transporte do sistema. As correlações de Wilke-Chang e de Autunin & Sakhabetdinov foram selecionadas para a predição do coeficiente binário de difusão e para a viscosidade do solvente, respectivamente, assim como a equação de estado de Peng-Robinson, para a determinação da densidade do solvente e da mistura soluto-solvente;

8) a avaliação da cinética de transferência de massa dos sistemas estudados, apresentaria resultados mais precisos, se dados experimentais de D_{AB} e densidade de

sistemas complexos (como o óleo de pimenta-do-reino) com CO₂-SC, estivessem disponíveis em literatura;

9) para vazões de solvente maiores do que as empregadas nos experimentos de solubilidade, a razão de extração (*massa de soluto/massa de solvente*) é menor, pois o solvente não atinge a saturação na etapa de TCE, devido ao reduzido tempo de contato entre as fases. Um acréscimo de aproximadamente 10 vezes na vazão, em relação aos experimentos de solubilidade, permite a redução no tempo de extração em igual proporção, pois os valores de taxa de extração (*massa de soluto/tempo*) aumentam;

10) através do cálculo Gr_m , verificamos a importância da convecção natural no processo. Os resultados indicaram que, para a determinação de uma correlação adimensional para Sherwood, a convecção forçada (Re) e a convecção natural (Gr_m), devem ser consideradas;

11) para a obtenção da correlação de Sh , a consideração de convecção mista para a descrição do sistema foi mais adequada. Esta consideração permite a escolha da forma da correlação de Sh , e o ajuste aos dados experimentais (valores de Re , Gr_m , Sc e Sh) apresentou um desvio de 13,2%.

12) a utilização dos dados experimentais dos dois tipos de pimenta-do-reino, para a determinação da correlação de Sh , permite a ampliação das faixas de validade desta correlação, pois foram detectadas variações no comportamento da cinética de transferência de massa dos dois sistemas (1: CO₂-SC/óleo de pimenta 1; 2: CO₂-SC/óleo de pimenta 2). Estas variações ficam evidentes com as diferenças no teor de óleos essenciais, na composição do óleo, na geometria do sistema e, como consequência, no número de Grashof mássico;

13) o modelo para a predição das curvas de extração (modelo de Lack estendido, descrito por SOVOVÁ, 1993) apresentou bom ajuste aos dados experimentais, permitindo a descrição das curvas de extração em toda a sua extensão, incluindo a etapa onde o processo difusivo influencia na taxa de extração;

14) o emprego de valores experimentais do coeficiente de transferência de massa para a fase solvente (K_a) mostrou-se adequado para descrever inclusive a etapa na qual o processo difusivo é importante. Este comportamento se deve ao emprego do parâmetro de extração do modelo de Lack (k).

15) a simulação das curvas de extração (modelo de Lack), realizada com o emprego do coeficiente de transferência de massa determinado através da correlação adimensional (Sh) predita para o sistema, indicou bom ajuste aos dados experimentais. Isto confirma a eficiência da correlação em descrever as taxas de transferência de massa do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K. M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide. 1a ed.. Londres: Pergamon Press, 1976. v. 3.
- ARTEM'EV, B.; MISTRYUKOV, E.A. Cromatograph-mass-spectrometric study of substances responsible for the aroma of Indian black pepper. *Ap. Biochem. Microb.*, v. 15, n. 2, p. 157-166, 1979.
- ASTA (1988). **Official Analytical Methods for Spices**, 3a. ed. New York: American Spice Trade Association, 1988.
- BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; HAWTHORNE, S. B.; LANGENFELD, J. J.; MILLER, D. J.; ROBINSON, R. A model for dynamic extraction using a supercritical fluid. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 3, n. 3, p. 143-149, 1990.
- BERTUCCO, A.; SANMARTIN, F.; STORTI, G. Simulated moving bed technology for continuous, countercurrent solid-fluid supercritical extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 8, n. 2, p. 138-148, 1995.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTOOT, E. N. Transport Phenomena. 1a ed.. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1960.
- BRUNNER, G. Mass transfer from solid materials in gas extraction. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 88, n. 9, p. 887-891, 1984.

- BRUNNER, G. Mass transfer in gas extraction. In: PENNINGER, J. M. L.; RADOSZ, M.; McHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. Supercritical Fluid Technology. 1a. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985.
- BRUNNER, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation processes. 1a. ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994. v. 4.
- BUCKLE, K. A.; RATHNAWATHIE, M.; BROPHY, J. J. Compositional differences of black, green and white pepper (*Piper nigrum* L.) oil from three cultivars. *Journal of Food Technology*, v. 20, p. 599-613, 1985.
- BULLEY, N. R.; FATTORY, M.; MEISEN, A.; MOYLS, S. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 61, n. 8, p. 1362-1365, 1984.
- CABRAL, F. A.; COSER, R. A.; FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Identificação dos componentes do óleo essencial de pimenta-do-reino obtido por extração com dióxido de carbono líquido subcrítico. *Cad. Farm.*, v. 7 (supl.), G12-G14, 1991.
- CATCHPOLE, O. J.; KING, M. B. Measurement and correlation of binary diffusion coefficients in near critical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1828-1837, 1994.
- CHANG, M-Y; MORSI, B. I. Solubilities and mass transfer coefficients of carbon monoxide in a gas-inducing reactor operating with organic liquids under high pressures and temperatures. *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 13/14, p. 3541-3548, 1992.
- CHEN, S-H. A rough-hard-sphere theory for diffusion in supercritical carbone dioxide. *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 4, p. 655-660, 1983.

- CHIMOWITZ, E. H.; PENNISI, K. J. Process synthesis concepts for supercritical gas extraction in the crossover region. *AIChE Journal*, v. 32, n. 10, p. 1665-1676, 1986.
- COMITI, J.; RENAUD, M. Liquid-solid mass transfer in packed beds of parallelepipedal particles: energetic correlations. *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 1, p. 153-154, 1991.
- CYGNAROWICZ, M. L.; SEIDER, W. D. Design and control of supercritical extraction processes: A review. In: BRUNO, T. J.; ELY, J. F. Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications. 1a ed. Boca Raton, Florida: CRC Press. Inc., 1991. cap. 11, p. 383-403.
- CYGNAROWICZ-PROVOST, M.; O'BRIEN, D. J.; BOSWELL, R. T.; KURANTZ, M. J. Supercritical-fluid extraction of fungal lipids: effect of cosolvent on mass-transfer rates and process design and economics. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 6, n. 1, p. 51-59, 1995.
- DEAN, J. R.; KANE, M. Instrumentation for supercritical fluid extraction. In: DEAN, J. R. Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. 1993. cap. 3, p. 47-73.
- DEBENEDETTI, P. G. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. Boston, 1984. 427p. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Chemical Engineering Department, Massachusetts Institute of Technology.
- DEBENEDETTI, P. G.; REID, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. *AIChE Journal*, v. 32, n. 12, p. 2034-2046, 1986.
- DEBRAWERE, J.; VERZELE, M. Constituents of peppers: IV. The hydrocarbons of pepper essential oil. *Journal of Chromatography Science*, v. 14, p. 296-298, 1976.

- EGGERS, R.; SIEVERS, U.; STEIN, W. High pressure extraction of oil seed.
Journal of American Oil Chemistry Society, v. 65, n. 8, p. 1222-1230, 1985.
- EKUNDAYO, O.; LAAKSO, I.; ADEGBOLA, R-M.; OGUNTIMEIN, B.;
SOFOWORA, A.; HILTUNEN, R. Essential oil constituents of ashanti pepper
(*Piper guineense*) fruits (berries). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.
36, n. 5, p. 880-882, 1988.
- ESQUÍVEL, M. M. L. T. Extração supercrítica de óleo de bagaço de azeitona.
Lisboa, 1994. 195p. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Departamento
de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa.
- FEIST, R.; SCHNEIDER, G. M. Determination of binary diffusion coefficients of
benzene, phenol, naphthalene and caffeine in supercritical CO₂ between 308 and
333 K in pressure range 80 to 160 bar with supercritical fluid chromatography
(SFC). *Separation Science and Technology*, v. 17, n. 1, p. 261, 1982.
- FERREIRA, S. R. S. Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo
essencial de pimenta-do-reino. Campinas, 1991, 191p. Tese de Mestrado em
Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade
Estadual de Campinas.
- FERREIRA, S. R. S.; CABRAL, F. A.; MEIRELES, M. A. A. Modelamento
matemático aplicado à extração em leito fixo de óleo de pimenta-do-reino com
dióxido de carbono líquido subcrítico. *Anais do XIX ENEMP*, v. 1, p. 243-251,
1992.
- FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES PETENATE, M. A. A. Extração de óleo essencial
de pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico. *Anais do XVIII ENEMP*,
v. 2, p. 617-625, 1990.

- FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Mass transfer kinetics for fixed bed extraction of black pepper with liquid carbon dioxide. *AIChE Meeting*, St. Louis. 1993.
- FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A.; CABRAL, F. A. Extraction of essential oil of black pepper with liquid carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*, n. 20, v. 10, p. 121-133, 1993.
- FERRUA, F. Q. Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido. Campinas, 1993, 156p. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FUNAZUKURI, T. ISHIWATA, Y.; WAKAO, N. Predictive correlation for binary diffusion coefficients in dense carbon dioxide. *AIChE Journal*, v. 38, n. 11, p. 1761-1768, 1992.
- GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations. 3a ed. New Jersey: Prentice Hall - International Edition, 1993.
- GOMIDE, R. Operações Unitárias: Operações com Sistemas Sólidos Granulares. 1a ed. São Paulo: R. Gomide, 1980. v. 1.
- GOTO, M.; SMITH, J. M.; McCOY, B. J. Kinetics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 29, n. 2, p. 282-289, 1990.
- GOVINDARAJAN, V. S. Pepper-chemistry, technology and quality evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, n. 9, p. 155-171, 1977.
- GRAY, D. J.; ZYTNER, R. G.; STIVER, W. H. Supercritical carbon dioxide-soil partition coefficients. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 8, n. 2, p. 149-155, 1995.

- GUENTHER, E. The Essential Oils. New York: R. E. Krieger Publishing Co. 1972, v. 4, p. 135-148; 396-437.
- JAKOBSSON, M.; SIVIK, B. Counter-current extraction of dioxins from cod liver oil by supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*. n. 7, n. 3, p. 197-200, 1994.
- JALURIA, Y. Natural Convection: Heat and Mass Transfer, HMT. London: Pergamon Press, 1980. v. 5.
- JONAS, J.; LAMB, D. M. Transport and intermolecular interactions in compressed supercritical fluids. In: SQUIRES, T. G.; PAULAITIS, M. E. Supercritical Fluids. Washington: American Chemical Society, 1987. p. 15-28.
- JONES, M. C. Mass transfer in supercritical extraction from solid matrices. In: BRUNO, T. J.; ELY, J. F. Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications. 1a ed. Boca Raton, Florida: CRC Press. Inc., 1991. cap. 10, p. 365-381.
- KARABELAS, A. J.; WEGNER, T. H.; HANRATTY, T. J. Use of asymptotic relations to correlate mass transfer data in packed beds. *Chemical Engineering Science*, n. 26, p. 1581-1589, 1971.
- KURNIK, R. T.; REID, R. C. Solubility extreme in solid-liquid equilibria. *AIChE Journal*, v. 27, n. 5, p. 861-863, 1981.
- LAHIERE, R. J.; FAIR, J. R. Mass-transfer efficiencies of column contactors in supercritical extraction service. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 26, n. 10, p. 2086-2092, 1987.
- LAWRENCE, B. M.; REYNOLDS, R. J. Progress in essential oils. *Perfume and Flavorist*, v. 10, p. 51-60, 1985.

- LEE, A. K. K.; BULLEY, N. R.; FATTORY, M.; MEISEN, A. Modeling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seeds in fixed beds. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 63, n. 7, p. 921-925, 1986.
- LIM, G.-B.; HOLDER, G. D.; SHAH, Y. T. Solid-fluid mass transfer in a packed bed under supercritical conditions. In: JOHNSTON, K. P.; PENNINGER, J. M. L. Supercritical Fluid Science and Technology. Washington: American Chemical Society, 1989. Cap. 24, p. 379-395.
- LIM, J. S.; LEE, Y-W.; KIM, J-D.; LEE, Y. Y. Mass transfer and hydraulic characteristics in spray and packed extraction columns for supercritical carbon dioxide-ethanol-water system. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 8, n. 2, p. 127-137, 1995.
- LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. Diffusion in supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 4, n. 2, p. 91-108, 1991.
- MADRAS, G.; THIBAUD, C.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. *AIChE Journal*, v. 40, n. 5, p. 777-785, 1994.
- MAHESHWARI, P. Applications of supercritical carbon dioxide technology in soybean processing. Ames, Iowa, 1991. 91p. *Tese de Mestrado em Ciência de Alimentos* - Food Science Department, Iowa State University.
- MANDELBAUM, J. A.; BÖHM Mass transfer in packed beds at low Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, v. 28, n. 2, p. 569-576, 1973.
- MARENTIS, R. T. Steps to developing a comercial supercritical carbon dioxide processing plant. In: CHARPENTIER, B. A.; SEVENANTS, M. R. Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. 1988. Cap. 7, p. 128-144.
- McHUGH, M.; KRUKONIS, V. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Boston: Butterworth Publishers, 1986.

- MULLER, C. J.; JENNINGS, W. G. Constituents of black pepper: Some sesquiterpene hydrocarbons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 15, n. 5, p. 762-766, 1967.
- MULLER, C. J.; CREVELING, R. K.; JENNINGS, W. G. Some minor sesquiterpene hydrocarbons of black pepper. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 16, n. 1, p. 113-117, 1968.
- MÜLLER, C. M.; CARDOZO Fo., L.; MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de um programa computacional para o cálculo das propriedades críticas de compostos orgânicos utilizando o método de Joback. *Anais do I Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos*, Campinas, 1995. (No prelo).
- PAULAITIS, M. E.; KRUKONIS, VAL J.; KURNIK, R. K.; REID, R. C. Supercritical fluid extraction. *Rev. in Chem. Eng.*, v. 1, n. 2, p. 179-250, 1983.
- PARRY, J. W. Spices. New York: Chemical Publishing Company Inc., 1969, v. 1.
- PÁVLOV, K. F.; ROMANKOV, P. G. & NOSKOW, A. A. Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos en tecnología química. Moscow: Editorial Mir, 1981. Cap. 6. 610p.
- PEKER, H.; SRINIVASAN, M. P.; SMITH, J. M.; McCOY, B. J. Caffeine extraction rates from coffee beans with carbon dioxide. *AIChE J.*, v. 38, n. 5, p. 761-770, 1992.
- PINO, J.; RODRIGUEZ-FEO, G.; ROSADO, A. Chemical and sensory properties of black pepper oil. *Die Nahrung*, v. 34, n. 6, p. 555-560, 1990.
- QUEIROZ, F.; FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of essential oils with liquid carbon dioxide. *Anais do AIChE Summer National Meeting/CoFE'92 - Conference Food Engineering*, Minneapolis, 1992.
- REID R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. The Properties of Gases and Liquids. 3a. ed. New York: Mc Graw Hill, 1977. 742p.

- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POULING, B. E. The Properties of Gases and Liquids. 4a ed., New Your: Mc Graw Hill, 1988. 742p.
- REVERCHON, E. Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves: mass transfer and optimization. *Journal of Supercritical Fluids*, n. 5, p. 256-261, 1992.
- REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSÉO, L. S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 11, p.2721-2726, 1993.
- REVERCHON, E.; OSSÉO, L. S. Supercritical CO₂ extraction: model evaluation of the processing time. *Chemical and Biochemistry Engineering*, n. 8, v. 1, p. 31-34, 1994.
- RIAZI, M. R.; WHITSON, C. H. Estimating diffusion coefficients of dense fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 12, p. 3081-3088, 1993.
- RICHARD, H. M.; RUSSEL, G. F.; JENNINGS, W. G. The volatile components of black pepper varieties. *Journal of Chromatography Science*, v. 9, p. 560-566., 1971
- ROY, B. C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: Experiments and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n. 2, p. 607-612, 1996.
- RUSSELL, G. F.; JENNINGS, W. G. Constituents of black pepper: some oxygenated compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 17, n. 5, p. 1107-1112, 1969.
- RYHAGE, R.; von SYDOW, E. Mass spectrometry of terpenes. I - Monoterpenes hydrocarbons. *ACTA Chemical Scandinavia*, v. 17, p. 2025-2035, 1963.
- SANDRA, P. R.; BICCHI, C. Capillary gas chromatography in essential oil analysis. Heidelberg: Huethig, 1987. Vol. 2, 435p.

- SASSIAT, P. R. ; MOURIER, P. CLAUDE, M. H.; ROSSET, R. H. Measurements of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and correlations with the equation of Wilke-Chang. *Anal. Chem.*, n. 59, p. 1164, 1987.
- SATTERFIELD, C. N. Mass transfer to catalyst particles. In: KRIEGER, R. E. Mass transfer in heterogeneous catalysis. New York: Pub. Co., 1981. Cap. 2.
- SCHAEFFER, S. T.; ZALKOW, L. H.; TEJA, A. S. Modeling of the supercritical fluid extraction of monocrotaline from *Crotalaria spectabilis*. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 2, n. 1, p. 15-21, 1989.
- SENGUPTA, S.; GUPTA, S. DOOLEY, K. M.; KNOFF, F. C. Measurement and modeling of extraction of chlorinated hydrocarbons from water with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 7, n. 3, p. 201-209, 1994.
- SNYDER, J. M.; FRIEDRICH, J. P.; CHRISTIANSON, D. D. Effect of moisture and particle size on the extractibility of oil from seeds with supercritical CO₂. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 61, n. 12, p. 1851-1856, 1984.
- SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extract with supercritical CO₂ - I. Modeling of extraction curves. *Chemical Engineering Science.*, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.
- SOVOVÁ, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. *Chem. Eng. Sci.*, v. 49, n. 15, p. 2499-2505, 1994.
- SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculation of compressed carbon dioxide viscosities. *Ind. Eng. Chem Res.*, v. 32, n. 12, p. 3162-3169, 1993.
- STEPHAN, K.; LUCAS, K. Viscosity of Dense Gas. New York: Plenum Press, 1979.
- TAN, C.-S.; LIANG, S.-K.; LIOU, D.-C. Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor. *The Chemical Engineering Journal*, v. 38, n. 1, p. 17-22, 1988.

- TILLY, K. D.; FOSTER, N. R.; MACNAUGHTON, S. J.; TOMASKO, D. L.
Viscosity correlations for binary supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, n. 3, p. 681-688, 1994.
- TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3a. ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1981. 784p.
- VIDAL, J. -P.; RICHARD, H. Obtention d'une oléorésine de poivre noir par extraction avec du dioxyde de carbone dense ou un mélange de dioxyde de carbone et d'éthanol. *Science des Aliments*, v. 7, p. 481-498, 1987.
- WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 10, p. 1375-1384, 1978.
- WAKAO, N.; KAGUEI, S. Heat and Mass Transfer in Fixed Beds. London: Gordon and Breach Science Publishers Ltd. 1982. 364p.
- WILSON, L. A.; SENECHAL, N. P.; WIDRLECHNER, N. P. Headspace analysis of volatile oils of agastache. *J. Agric. Food Chem.* v. 40, p. 1362-1366, 1992.
- ZEHNDER, B.; TREPP, Ch. Mass-transfer coefficients and equilibrium solubilities for fluid-supercritical-solvent systems by on-line near-IR spectroscopy. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 6, n. 3, p. 131-137, 1993.
- YONEI, Y.; OHINATA, H.; YOSHIDA, R.; SHIMIZU, Y.; YOKOYAMA, C.
Extraction of ginger flavor with liquid or supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 8, n. 2, p. 156-161, 1995.

APÊNDICE I

I.1- Propriedades do Dióxido de Carbono: (REID *et alii*, 1988):

Temperatura crítica (T_c) = 304,2 K

Pressão crítica (P_c) = 73,8 bar

Fator acêntrico (ω) = 0,225

Volume crítico (V_c) = $94,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{gmol}$

Peso Molecular (M_B) = 44,01 kg/kmol

Densidade crítica (ρ_c) = 468,085 kg/m³

Temperatura de ebulição (T_b) = 196,4 K

Fator de Compressibilidade (Z_c) = 0,274

I.2- Volume Molar do Dióxido de Carbono

O volume molar do CO₂ puro, para as diferentes condições de temperatura e pressão empregadas, foi obtido através das equação de estado de Peng-Robinson. Os valores para cada condição de temperatura e pressão estudadas neste trabalho são apresentados na Tabela I.2.1.

Tabela I.2.1- Volume Molar do CO₂ (V_B)

T (K)	P (bar)	V _B (cm ³ /gmol)
303,15	150	53,037
313,15	150	58,864
323,15	150	67,064
303,15	200	49,299
313,15	200	53,039
323,15	200	57,678
303,15	300	45,148
313,15	300	47,417
323,15	300	50,006

I.3- Número de Grashof Mássico (BIRD *et alii*, 1960)

$$Gr_m = \frac{\rho^2 g d_p^3 \beta_m \Delta\rho_A}{\mu^2} \quad (I.1)$$

onde: d_p é o diâmetro da partícula, g a força da gravidade, ρ é a densidade, μ é a viscosidade, $\Delta\rho_A$ representa a diferença de concentração de soluto. β_m é a expansão mássica e indica a variação de densidade com a concentração, definida como:

$$\beta_m \equiv \frac{1}{\rho} \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_A} \right)_T \quad (I.2)$$

A força de empuxo resulta do desvio da concentração de soluto na fase solvente em relação a concentração de referência. Assim, podemos escrever Gr_m como:

$$Gr_m = \frac{\rho g d_p^3 \Delta\rho}{\mu^2} \quad (I.3)$$

I.4- Correlação de Fuller *et alii* (REID *et alii*, 1988)

A correlação de Fuller *et alii*, proposta para predição de D_{AB} em sistemas gasosos binários à baixa pressão, é apresentada como segue:

$$D_{AB} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{P M_{AB}^{1/2} [(\sum \nu)_A^{1/3} + (\sum \nu)_B^{1/3}]^2} \quad (I.4)$$

onde: P = pressão (*bar*)

T = temperatura (*K*)

$M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$

M_A e M_B = peso molecular de A (soluto) e B (solvente) em (*g/gmol*)

$\sum \nu$ = soma dos volumes de difusão atômica (valores tabelados para átomos e estruturas moleculares)

A Tabela I.4.1 apresenta os resultados de D_{AB} para os dois tipos de pimenta. O valor de Σv para o soluto foi determinado considerando-se a fração molar dos componentes da mistura, com as respectivas estruturas moleculares dos componentes (ver Apêndice II).

Tabela I.4.1- Valores de D_{AB} calculados pela correlação de Fuller *et alii*

T (°C)	P (bar)	$D_{AB} (m^2/s) \times 10^{-8}$	
		Pimenta 1	Pimenta 2
30	150	3,6156	2,8322
40	150	3,8269	2,9977
50	150	4,0433	3,1673
30	200	2,7117	2,1242
40	200	2,8702	2,2483
50	200	3,0325	2,3754
30	300	1,8078	1,4161
40	300	1,9135	1,4989
50	300	2,0217	1,5836

APÊNDICE II

II.1- Propriedades dos Componentes do Óleo de Pimenta-do-reino

As propriedades críticas (temperatura, pressão e volume), para cada componente do óleo de pimenta identificado na análise cromatográfica (Tabela 5.3), foram obtidas empregando-se o método de contribuição de grupos de Joback, através de programa computacional em linguagem PASCAL, desenvolvido por MÜLLER *et alii* (1995).

Os valores de temperatura de ebulição dos componentes foram obtidos de dados de literatura, para a maior parte dos compostos. Para β -elemeno, α -humuleno, γ -muruleno, β -selineno, α -selineno, δ -cadineno e calameneno, não foram encontrados valores experimentais de temperatura de ebulição, assim esta propriedade foi determinada com o método de contribuição de grupos de Joback. Os resultados são apresentados na Tabela II.1.1.

O fator acêntrico para todos os componentes identificados do óleo foram determinados empregando-se a seguinte equação (REID *et alii*, 1988):

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1 - \theta} \log P_c - 1 \quad (\text{II.1})$$

onde ω é o fator acêntrico e $\theta = T_b/T_c$

Tabela II.1.1- Propriedades dos componentes do óleo de pimenta-do-reino

Componentes	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c ($cm^3/gmol$)	ω
α -tujeno	437,15	637,74	28,78	502,5	0,3628
α -pineno	428,15	629,10	28,91	484,5	0,3341
sabineno	437,15	640,12	29,35	485,5	0,3547
mirceno	440,15	630,60	24,22	539,5	0,3710
β -pineno	437,75	643,91	28,84	482,5	0,3286
α -felandreno	448,65	654,72	27,47	494,5	0,3426
p-cimeno	450,25	656,85	29,09	481,5	0,3671
α -terpineno	450,35	654,51	27,99	495,5	0,3680
β - δ -careno	444,75	653,50	28,91	484,5	0,3341
β -felandreno	444,65	649,57	27,41	492,5	0,3372
limoneno	451,15	661,11	27,56	496,5	0,3263
α -terpinoleno	458,15	667,88	28,14	499,5	0,3569
linalol	472,15	675,38	33,22	472,5	0,5148
δ -elemeno	554,86	765,71	18,53	748,5	0,4300
α -copaeno	521,65	720,24	20,02	714,5	0,4651
β -elemeno	583,47	810,56	18,29	749,5	0,3900
β -cariofileno	529,15	736,44	20,27	716,5	0,4300
α -humuleno	591,38	828,16	20,57	724,5	0,4057
γ -muroleno	571,35	785,53	19,19	720,5	0,4669
β -selineno	568,43	793,62	20,29	720,5	0,4142
α -selineno	569,63	794,59	20,33	722,5	0,4200
δ -cadineno	586,18	802,71	19,53	723,5	0,4975
calameneno	590,04	805,22	20,36	707,5	0,5380

II.2- Propriedades do Óleo de Pimenta-do-reino

A Tabela II.2.1 apresenta as propriedades do óleo, determinadas com base nas propriedades individuais dos componentes da mistura. Estes valores foram empregados na consideração de sistema pseudo-binário, formado pelo CO₂-SC e o óleo de pimenta. Para a determinação destas propriedades, foram utilizadas as composições simplificadas do óleo, para as pimenta 1 e 2, como descrito na Tabela 5.3.

As propriedades da mistura foram obtidas considerando-se a fração molar de cada composto. A regra de Kay foi utilizada como aproximação para a determinação das propriedades pseudo-críticas, de acordo com a seguinte relação (REID *et alii*, 1988):

$$Pr_{oleo} = \sum x_i \cdot Pr_i \quad (II.1)$$

onde: Pr se refere as propriedades pseudo-puras do óleo e x_i a fração molar dos componentes do óleo.

Tabela II.2.1- Propriedade do óleo de pimenta-do-reino

Propriedades	Óleo da Pimenta 1	Óleo da Pimenta 2
$T_c (K)$	675,9252	744,5841
$P_c (bar)$	26,0066	20,2589
ω	0,3644	0,4281
$T_b (K)$	469,0150	534,9127
$M_A (kg/kmol)$	153,2335	202,9883

Os valores de densidade para os dois tipos de óleo de pimenta-do-reino foram calculados empregando-se a equação de estado de Peng-Robinson. Os resultados são apresentados na Tabela II.2.2. Neste cálculo o óleo foi considerado como uma substância simples e as propriedades, listadas na Tabela II.2.1, foram utilizadas na determinação dos valores de densidade para as diferentes condições de temperatura e pressão, estudadas.

Tabela II.2.2- Densidade do óleo de pimenta-do-reino (tipo 1 e 2)

T (°C)	P (bar)	ρ _{óleo 1} (kg/m ³)	ρ _{óleo 2} (kg/m ³)
30	150	817	790
40	150	813	787
50	150	809	783
30	200	819	792
40	200	816	789
50	200	812	786
30	300	824	796
40	300	821	793
50	300	817	791

(*) - póleo 1 e póleo 2 são as densidades do óleo de pimenta dos tipos 1 e 2

II.3- Frações Molares dos Componentes do Óleo

Tabela II.3.1- Frações Molares dos componentes dos óleo de pimenta 1 e 2

Componentes	Frações Molares	
	Óleo 1 ($\times 10^2$)	Óleo 2 ($\times 10^2$)
α -tujeno	1,1367	–
α -pineno	4,6540	–
sabineno	13,1157	–
mirceno	8,6798	–
β -pineno	2,9440	–
α -felandreno + p-cimeno	2,0868	–
α -terpineno	2,0124	–
β - δ -careno	16,1628	–
β -felandreno	0,4056	0,6246
limoneno	22,3230	0,8540
α -terpinoleno	0,8225	–
linalol	0,4168	–
δ -elemeno	0,5917	4,1365
α -copaeno	0,9890	3,8085
β -elemeno	1,0077	2,2230
β -cariofileno	16,3504	78,5278
α -humuleno	1,1022	4,0545
γ -muroleno	0,3293	0,3509
β -selineno	1,8801	2,1322
α -selineno	2,3178	2,5659
δ -cadineno	0,3495	0,4116
calameneno	0,3555	0,3105

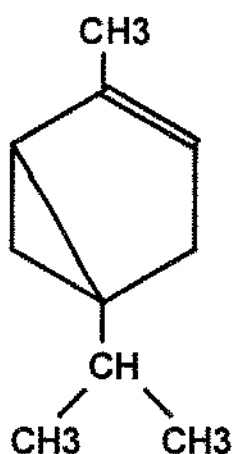
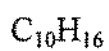
II.4- Estrutura e Volume Molar (Le Bas) dos Componentes do Óleo

MONOTERPENOS (MT):

α - tujeno:

$$V_A=183,7 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

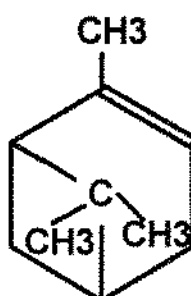
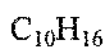
$$\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$$



α - pineno:

$$V_A=183,7 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

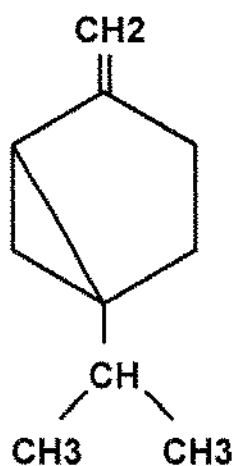
$$\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$$



Sabineno:

$$V_A=186,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

$$\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$$

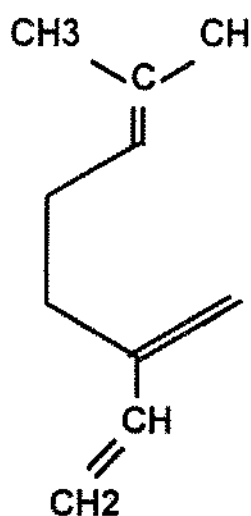


Mirceno:

$V_A=207,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

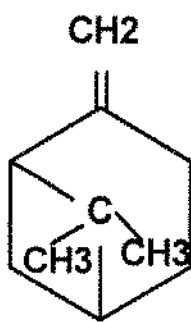


β - pineno:

$V_A=183,7 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

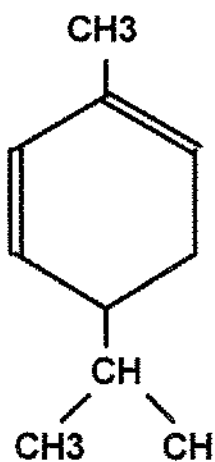


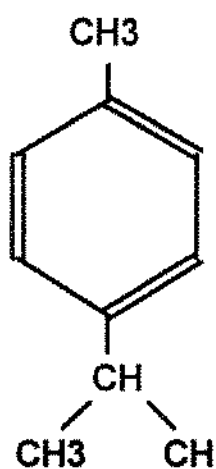
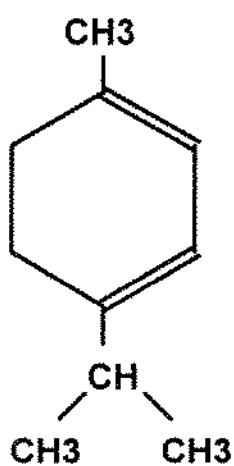
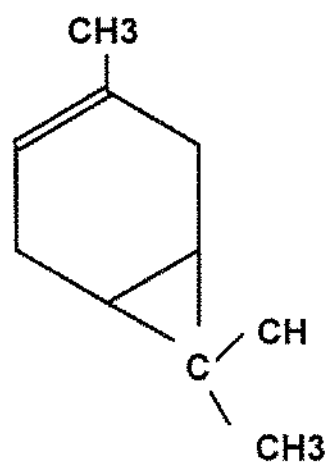
α - felandreno:

$V_A=192,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$



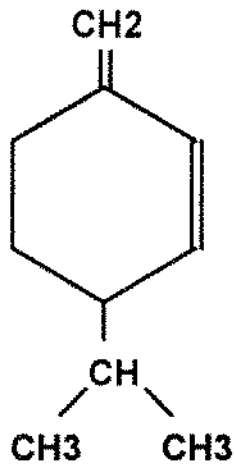
p - cimeno: $V_A=184,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$ $\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  **α - terpineno:** $V_A=192,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$ $\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ **3 - δ - careno:** $V_A=186,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$ $\text{MOL}=136 \text{ (g/gmol)}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 

β - felandreno:

$V_A=192,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$MOL=136 \text{ (g/gmol)}$

$C_{10}H_{16}$

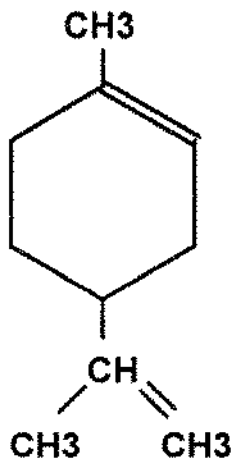


Limoneno:

$V_A=192,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$MOL=136 \text{ (g/gmol)}$

$C_{10}H_{16}$

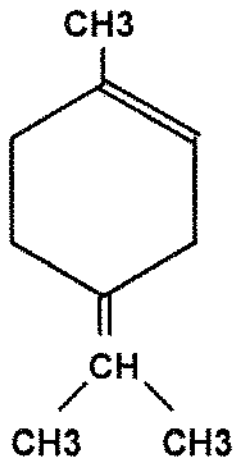


α - terpinoleno:

$V_A=192,2 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$MOL=136 \text{ (g/gmol)}$

$C_{10}H_{16}$

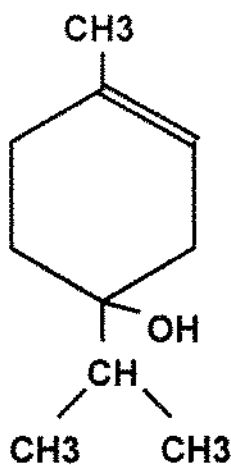
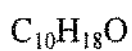


MONOTERPENO OXIGENADO (MTO):

Linalol:

$$V_A=222 \text{ (cm}^3\text{/gmol)}$$

$$\text{MOL}=154 \text{ (g/gmol)}$$

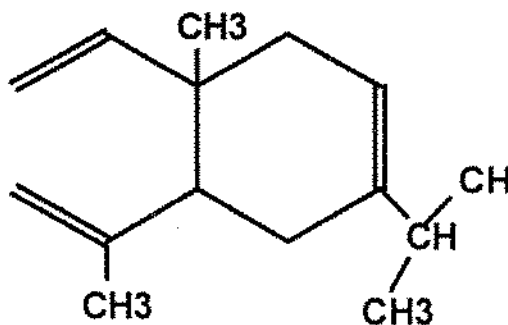
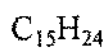


SESQUITERPENOS (ST):

 δ - elemeno:

$$V_A=295,8 \text{ (cm}^3\text{/gmol)}$$

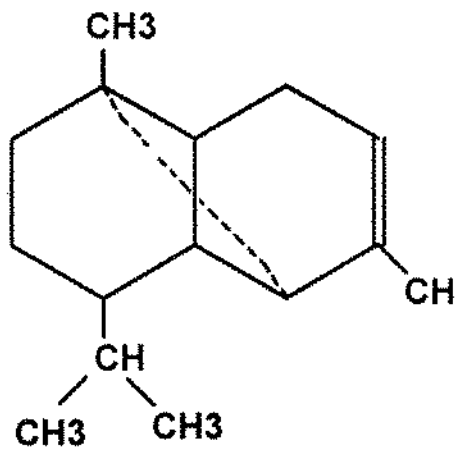
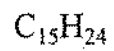
$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$



α - copaeno:

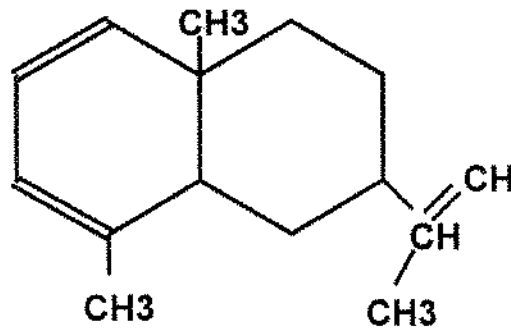
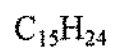
$$V_A=265,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$

 **β - elemeno:**

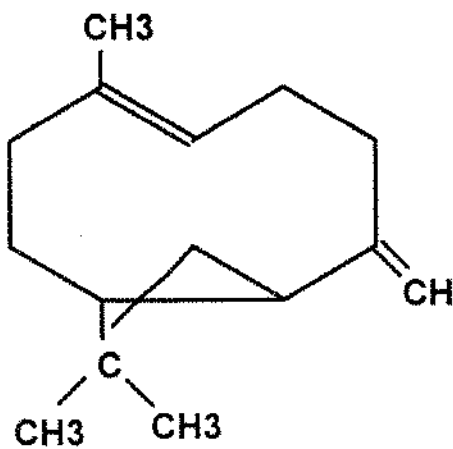
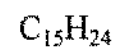
$$V_A=295,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

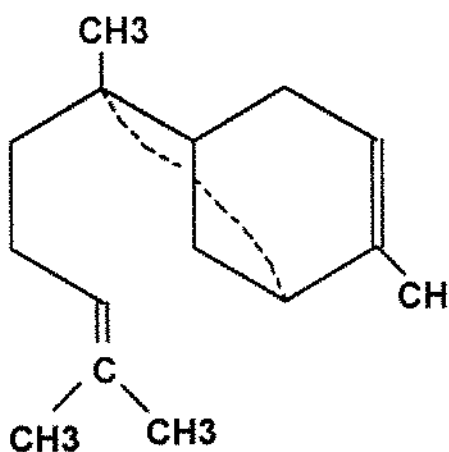
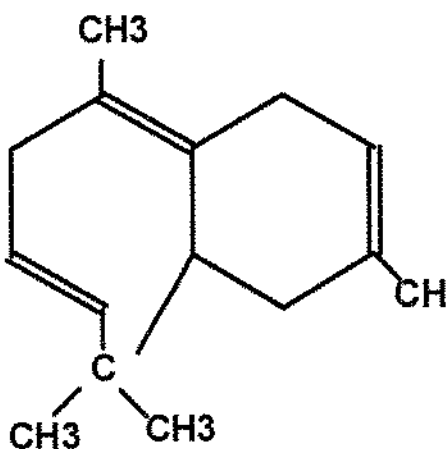
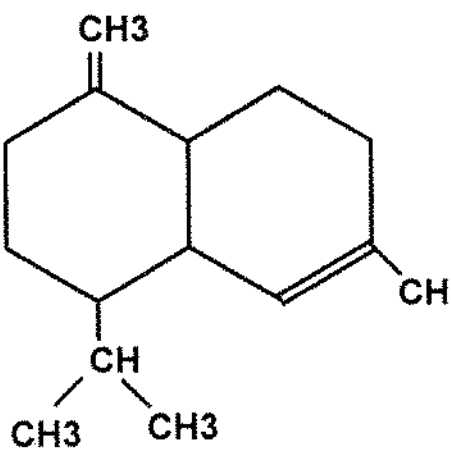
$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$

 **β - cariofileno:**

$$V_A=302,3 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$

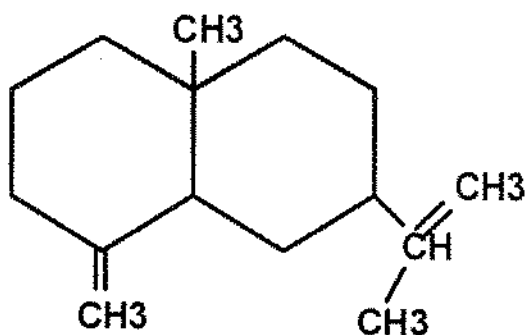
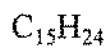


α - trans-bergamoteno: $V_A=287,3 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$ $\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  **α - humuleno:** $V_A=310,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$ $\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  **γ - muroleno:** $V_A=280,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$ $\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 

β - selineno:

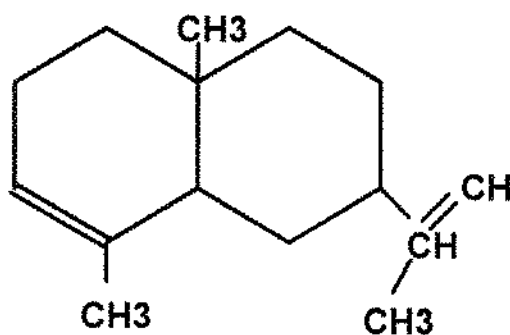
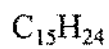
$$V_A=280,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$

 **α - selineno:**

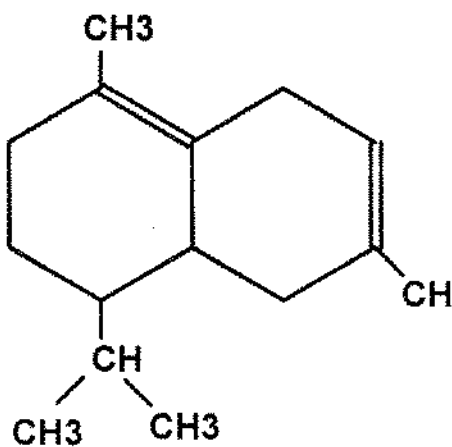
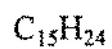
$$V_A=280,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$

 **δ - cadineno:**

$$V_A=280,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$$

$$\text{MOL}=204 \text{ (g/gmol)}$$

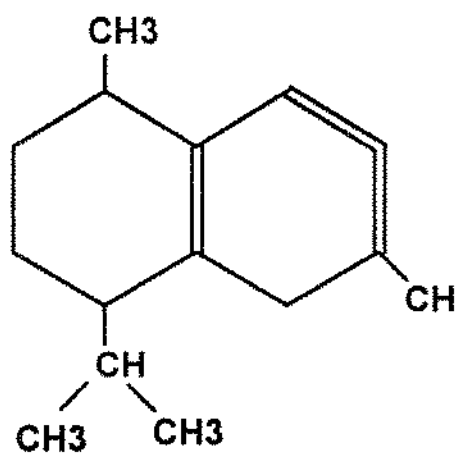


Calameneno:

$V_A=280,8 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}$

$MOL=202 \text{ (g/gmol)}$

$C_{15}H_{22}$



APÊNDICE III

Nas tabelas apresentadas III.1 a III.8 são listadas as áreas dos picos detectados nos cromatogramas do óleo de pimenta (os resultados são apresentados em % *mássica*). As tabelas são divididas por classes dos componentes identificados. Os grupos foram divididos em:

- 1) MT: tempo de retenção de 0 a 20 *min* (Tabelas III.1 e III.5);
- 2) MTO: tempo de retenção de 20,5 a 26 *min* (Tabelas III.2 e III.6);
- 3) ST: tempo de retenção de 32 a 74,5 *min* (Tabelas III.3 e III.7);
- 4) STO: tempo de retenção de 75 a 90 *min* (Tabelas III.4 e III.8).

As abreviações apresentadas nas Tabelas III.1 a III.8 são:

NI = compostos não identificados

HD = cromatogramas do óleo obtido por hidrodestilação

C1, C2, C3 = cromatogramas replicados

Tabela III.1- Resultados Cromatográficos: Composição de MT para óleo de pimenta 1 (40 °C)

Compostos	Etapa I								
	150 bar			200 bar			300 bar		
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C3	C1	C2
α -tujeno	0,9365	0,9811	0,9683	0,9606	0,9968	1,0416	0,9859		
α -pineno	3,7882	3,9721	3,9430	3,9158	4,0633	4,2196	3,9880		
sabineno	11,3256	11,3171	11,3721	11,0976	11,3286	11,5018	11,3290		
mirreno	6,6672	7,4120	7,2510	7,4220	7,8062	8,2634	7,6472		
β -pineno	2,4730	2,5627	2,5038	2,4891	2,5639	2,6377	2,5637		
α -felandreno	1,4127	1,5424	1,7922	1,9076	2,3224	3,5004	3,4514		
α -terpineno	2,3959	1,9116	1,7646	1,4960	1,1338	--	--		
3- δ -careno	13,0889	14,0201	13,7493	13,8179	14,2679	14,5976	14,1564		
β -felandreno	0,2391	0,3169	0,2775	0,3107	0,3420	0,4323	0,3530		
limoneno	18,8749	19,3861	19,0989	18,9782	19,4851	19,7361	19,4105		
MT-NI-1	0,2730	0,2846	0,2735	0,2727	0,2792	0,2798	0,2782		
MT-NI-2	0,1977	0,2020	0,1975	0,1964	0,2006	0,2068	0,2040		
MT-NI-3	0,1283	0,1313	0,1428	0,1422	0,1433	0,1565	0,1571		
MT-NI-4	0,2510	0,2568	0,2514	0,2494	0,2544	0,2543	0,2542		
α -terpinoleno	0,7074	0,7203	0,7042	0,7008	0,7141	0,7120	0,7130		

Tabela III.1.1 - Continuação

Compostos	HD	300 bar							
		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		C1	C2
		C1	C2	C1	C2	C1	C2		
α -tujeno	1,1318	0,8565	0,8914	0,2836	0,2768	--	--	--	--
α -pineno	4,7730	3,7406	3,9058	1,3757	1,3650	--	--	--	--
sabineno	11,5426	10,7561	10,8377	4,6073	4,5355	--	--	--	--
mirreno	8,4060	7,7936	8,2939	4,0526	4,0045	--	--	--	--
β -pineno	2,2090	2,3323	2,3809	1,0242	1,0011	--	--	--	--
α -felandreno	1,4762	3,3811	3,4365	1,8720	1,8377	--	--	--	--
α -terpineno	1,2630	--	--	--	--	--	--	--	--
3- δ -careno	14,4592	14,2548	14,5908	8,4781	8,3371	--	--	--	--
β -felandreno	0,5728	0,3600	0,4476	0,3354	0,3299	0,9086	0,9838	--	--
limoneno	18,6082	19,3680	19,6173	12,4777	12,2145	--	--	--	--
MT-NI-1	0,2084	0,2629	0,2641	--	--	--	--	--	--
MT-NI-2	0,2418	0,2033	0,2048	--	--	--	--	--	--
MT-NI-3	0,1325	0,1562	--	0,2836	0,2733	--	--	--	--
MT-NI-4	0,2157	0,2535	0,2544	0,2306	0,2246	--	--	--	--
α -terpinoleno	0,6126	0,7121	0,7138	0,6721	0,6546	--	--	--	--

Tabela III.2- Resultados Cromatográficos: Composição de MTO para óleo de pimenta 1 (40 °C)

Compostos	Etapa 1								
	150 bar			200 bar			300 bar		
	CI	C2	C1	C1	C2	C3	CI	C1	C2
Linalol	0,4698	0,3905	0,4124	0,4085	0,4088	0,4154	0,4277		
MTO-NI-1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
MTO-NI-2	0,1300	0,1308	0,1312	0,1311	0,1306	--	0,1415		
MTO-NI-3	0,0777	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabela III.2- Continuação

Compostos	HD	300 bar											
		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4							
		CI	C2	CI	C2	CI	C2						
Linalol	0,5035	0,4212	0,4158	0,8150	0,7756	--	--	--	--	--	--		
MTO-NI-1	--	--	--	0,2038	0,2020	--	--	--	--	--	--		
MTO-NI-2	0,4128	0,1416	--	0,3164	0,3082	--	--	--	--	--	--		
MTO-NI-3	0,1385	--	--	0,2341	0,2220	--	--	--	--	--	--		

Tabela III.3- Resultados Cromatográficos: Composição de ST para óleo de pimenta I (40 °C)

Compostos	Etapa I									
	150 bar			200 bar			300 bar			
	C1	C2	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2
α-elemeno	0,8720	0,7498	0,7608	0,7638	0,7277	0,7008	0,7887		0,7008	0,7887
ST-NI-1	0,1068	0,1146	0,1119	0,1110	--	--	--	--	--	--
α-copaeno	1,3510	1,3206	1,2927	1,3001	1,2521	1,1908	1,2574		1,1908	1,2574
β-elemeno	1,3576	1,3340	1,3381	1,3226	1,2772	1,2112	1,2670		1,2112	1,2670
ST-NI-2	--	0,1120	0,1177	0,1178	--	--	--	--	--	--
β-cariofileno	22,5099	21,6804	21,4319	21,6189	20,5374	19,7126	20,7437		19,7126	20,7437
α-t-bergamoteno	0,2048	0,2711	0,2367	0,2715	0,2819	0,2828	0,2735		0,2828	0,2735
ST-NI-3	0,2126	0,1954	0,1868	0,1939	0,1826	0,1753	0,1829		0,1753	0,1829
α-humuleno	1,5278	1,4483	1,4485	1,4666	1,3756	1,3228	1,4018		1,3228	1,4018
ST-NI-4	0,1031	--	--	--	--	--	--	--	--	--
γ-muroлено	0,4802	0,4350	0,4381	0,4448	0,4149	0,3478	0,4239		0,3478	0,4239
β-selineno	2,5995	2,4172	2,4883	2,5261	2,3425	2,2415	2,4272		2,2415	2,4272
α-selineno	3,1779	2,4284	2,6769	2,6172	2,3015	2,0875	2,4464		2,0875	2,4464
ST-NI-5	--	0,5515	0,4071	0,5111	0,5977	0,6566	0,5502		0,6566	0,5502
δ-cadineno	0,1913	0,1689	0,1760	0,1815	0,1632	0,1679	0,1803		0,1679	0,1803
γ-cadineno	0,4812	0,4350	0,4649	0,4730	0,4323	0,4216	0,4601		0,4216	0,4601
calameneno	0,2000	0,1780	0,2243	0,2254	0,1979	0,2355	0,2405		0,2355	0,2405
ST-NI-6	0,4780	0,4292	0,4691	0,4813	0,4240	0,4406	0,4683		0,4406	0,4683
ST-NI-7	0,1028	--	0,0975	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-8	0,2409	0,1918	0,1956	0,2024	0,1818	0,1903	0,2013		0,1903	0,2013
ST-NI-9	0,0800	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-10	0,0869	--	0,2668	0,2969	0,2107	0,3597	0,3392		0,3597	0,3392
ST-NI-11	0,0764	--	0,1037	0,1132	--	--	--	--	--	--
ST-NI-12	0,1220	--	0,2326	0,2645	0,2011	0,2995	0,2865		0,2995	0,2865

Tabela III.3- Continuação

Compostos	HD	300 bar							
		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		C2	C2
		C1	C2	C1	C2	C1	C2		
α-efemeno	0,6173	0,7646	0,7851	1,4335	1,6436	1,1473	1,561	1,561	1,561
α-copaeno	1,1646	1,2652	1,2224	1,8845	1,8586	0,9471	0,9766	0,9766	0,9766
β-efemeno	1,2907	1,3516	1,2612	2,4541	2,3661	1,7556	1,7880	1,7880	1,7880
ST-NI-2	--	--	--	0,1907	0,1828	--	--	--	--
β-cariofileno	19,6681	21,2763	20,6590	34,4498	34,0710	20,2703	20,6089	20,6089	20,6089
α-t-bergamoteno	0,2645	0,2867	0,2938	0,4224	0,4309	--	--	--	--
ST-NI-3	0,1428	0,1873	0,1869	0,2431	0,2464	--	--	--	--
α-humuleno	1,3643	1,4502	1,3918	2,4594	2,4410	1,6055	1,6300	1,6300	1,6300
ST-NI-4	--	--	--	0,1912	--	--	--	--	--
γ-muroloeno	0,3888	0,4427	0,3732	0,8710	0,8235	3,8577	3,8992	3,8992	3,8992
β-selineno	2,5535	2,5285	2,3750	5,0112	4,9499	--	--	--	--
α-selineno	2,5772	2,5378	2,2204	--	--	3,2610	3,3534	3,3534	3,3534
ST-NI-5	0,4536	0,5866	0,6902	6,0836	6,0267	1,1935	1,1130	1,1130	1,1130
δ-cadineno	0,1828	0,1905	0,1812	0,4915	0,4875	--	--	--	--
γ-cadineno	0,5361	0,4771	0,4499	1,0391	1,0307	1,0819	1,0915	1,0915	1,0915
calameneno	0,4009	0,2664	0,2538	0,7966	0,7817	5,6403	5,7016	5,7016	5,7016
ST-NI-6	0,6526	0,5011	0,4784	1,3519	1,3467	2,2253	2,2691	2,2691	2,2691
ST-NI-7	--	--	--	0,2181	0,2316	--	--	--	--
ST-NI-8	0,6590	0,2173	0,2272	0,4909	0,4927	--	--	--	--
ST-NI-9	--	--	--	--	0,2255	1,9943	2,0034	2,0034	2,0034
ST-NI-10	0,1754	--	--	0,3003	0,3508	3,3380	2,5707	2,5707	2,5707
ST-NI-11	--	--	--	--	0,1758	1,4515	1,4649	1,4649	1,4649
ST-NI-12	--	0,3500	0,3557	0,8419	0,9228	13,4481	13,4999	13,4999	13,4999
ST-NI-13	--	--	--	--	0,1732	2,8644	2,8005	2,8005	2,8005
ST-NI-14	--	--	--	0,2633	0,2881	1,1050	1,0340	1,0340	1,0340
ST-NI-15	--	--	--	0,2187	0,2446	1,3976	1,3069	1,3069	1,3069
ST-NI-16	--	--	--	0,2675	0,5067	4,2004	4,1290	4,1290	4,1290
ST-NI-17	--	--	--	--	--	3,1378	2,9729	2,9729	2,9729
ST-NI-18	--	0,3261	0,3398	0,7638	0,4213	11,9235	10,6994	10,6994	10,6994
ST-NI-19	--	--	--	--	0,5302	3,0608	3,5689	3,5689	3,5689

Tabela III.4- Resultados Cromatográficos: Composição de STO para óleo de pimenta I (40 °C)

Compostos	Etapa 1					
	150 bar		200 bar		300 bar	
	C1	C2	C1	C2	C3	C2
STO-NI-1	--	--	--	--	0,3006	--
STO-NI-5	--	--	--	--	0,1565	--

Tabela III.4- Continuação

Compostos	HD	300 bar							
		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4			
		C1	C2	C1	C2	C1	C2		
ST-NI-2	--	--	--	--	0,1872	1,1319	1,0628		
ST-NI-3	--	--	--	--	--	2,3601	2,0968		
ST-NI-4	--	--	--	--	--	--	1,3213		
ST-NI-5	--	--	--	--	--	--	1,3644		
ST-NI-10	--	--	--	--	--	0,9433	0,9120		
ST-NI-15	--	--	--	--	--	1,6940	1,6947		
ST-NI-18	--	--	--	--	--	1,0819	0,9263		
ST-NI-20	--	--	--	--	--	0,9741	--		

Tabela III.5- Resultados Cromatográficos: Composição de MT para óleo de pimenta 2

Compostos	HD								
	200 bar e 30°C				150 bar				
	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	40°C	
sabineno	0,1708	0,1615	--	--	--	--	--	--	--
α-felandreno	0,1018	0,1024	--	--	--	--	--	--	--
α-terpineno	0,5348	0,5356	0,1523	0,1649	0,1080	--	--	--	0,2030
3-δ-careno	0,1072	0,1130	--	--	--	--	--	--	--
β-felandreno	0,8094	0,8407	0,3387	0,3674	0,2416	0,1191	--	--	0,4208
MT-NI-3	--	--	--	--	0,1102	0,1167	--	--	0,1090

Tabela III.5- Continuação

Compostos	Etapa I							
	300 bar e 30°C		200 bar e 40°C		300 bar e 40°C		300 bar e 50°C	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
α-terpineno	0,2059	0,1097	0,2259	0,2194	0,1720	0,1662	0,2017	0,2696
β-felandreno	0,4556	0,2357	0,4588	0,4561	0,3496	0,3388	0,3733	0,3851
MT-NI-3	--	0,0694	--	0,1158	--	--	0,1241	0,1284

Tabela III.6- Resultados Cromatográficos: Composição de MTO para óleo de pimenta 2

Compostos	HD											
	200 bar e 30°C						150 bar					
	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		Etapa 3		Etapa 4	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	
Linalol	0,5304	0,6026	0,4279	0,4711	0,5104	0,5839	0,2800	0,4861	--	--	--	--
MTO-NI-1	--	--	--	--	0,0975	0,1357	--	--	0,1357	--	--	--
MTO-NI-2	0,3000	0,3578	0,1485	0,1392	0,1917	0,2538	0,3899	0,1780	0,2538	0,3899	0,1780	0,1780
MTO-NI-3	0,0819	0,1031	--	--	--	0,1567	0,1985	--	0,1567	0,1985	--	--
MTO-NI-4	--	--	--	--	--	0,1495	0,2785	--	0,1495	0,2785	--	--
MTO-NI-5	--	--	--	--	--	0,1553	0,2171	--	0,1553	0,2171	--	--
MTO-NI-6	--	0,0887	--	--	--	--	0,3528	--	--	0,3528	--	--
MTO-NI-7	--	--	0,1281	0,1406	0,1113	0,1391	0,3507	--	0,1391	0,3507	--	--

Tabela III.6- Continuação

Compostos	Etapa I															
	300 bar e 30°C				200 bar e 40°C				300 bar e 40°C				300 bar e 50°C			
	C1		C2		C1		C2		C1		C2		C1		C2	
Linalol	0,6629	0,3500	0,5648	0,6320	0,5648	0,5352	0,5077	0,5548	0,5856	0,5648	0,5352	0,5077	0,5548	0,5856	0,5856	
MTO-NI-1	--	--	--	--	--	--	--	0,1138	--	--	--	--	0,1138	--	--	
MTO-NI-2	0,2484	0,1129	0,2056	0,1929	0,2056	--	0,2036	0,2371	0,2457	0,2056	--	0,2036	0,2371	0,2457	0,2457	
MTO-NI-3	--	--	--	--	--	--	--	0,1069	--	--	--	--	0,1069	--	--	
MTO-NI-6	--	--	--	--	--	--	0,1223	0,1479	--	--	--	0,1223	0,1479	--	--	

Tabela III.7- Resultados Cromatográficos: Composição de ST para óleo de pimenta 2

Compostos	HD												
	200 bar e 30°C						150 bar						
	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		Etapa 3		Etapa 4		
CI	C2	CI	C2	CI	C2	CI	C2	CI	C2	CI	C2	CI	C2
α-elemeno	3,1382	3,3037	3,5473	3,9640	3,8743	3,8829	3,8743	3,8829	3,8743	3,8829	3,8743	3,8829	3,8743
ST-NI-1	0,1820	0,1896	0,2471	0,2672	0,2303	0,2303	0,2303	0,2303	0,2303	0,2303	0,2303	0,2303	0,2303
α-copaeno	2,6995	2,8438	3,3424	3,6523	3,4808	3,4808	3,4808	3,4808	3,4808	3,4808	3,4808	3,4808	3,4808
β-elemeno	1,6466	1,7593	1,9762	2,1549	2,0947	2,0947	2,0947	2,0947	2,0947	2,0947	2,0947	2,0947	2,0947
β-cariofileno	52,1857	55,9476	59,6379	64,8093	66,9351	66,9351	66,9351	66,9351	66,9351	66,9351	66,9351	66,9351	66,9351
α-l-bergamoteno	--	--	0,1561	0,1552	--	--	--	--	--	--	--	--	--
α-humuleno	3,1795	3,5713	3,4320	3,7845	4,0762	3,8934	4,0762	3,8934	4,0762	3,8934	4,0762	3,8934	4,0762
ST-NI-4	0,1268	0,1247	0,1096	0,1204	0,2162	0,2538	0,2162	0,2538	0,2162	0,2538	0,2162	0,2538	0,2162
γ-murofeno	0,3724	0,3313	0,2889	0,3027	0,3482	0,3786	0,3482	0,3786	0,3482	0,3786	0,3482	0,3786	0,3482
β-selineno	1,8451	2,0280	1,7186	1,8669	2,2024	2,5341	2,2024	2,5341	2,2024	2,5341	2,2024	2,5341	2,2024
α-selineno	2,2476	2,4486	2,0445	2,2329	2,6216	3,1023	2,6216	3,1023	2,6216	3,1023	2,6216	3,1023	2,6216
δ-cadineno	0,3829	0,3915	0,2604	0,2922	0,4289	0,8149	0,4289	0,8149	0,4289	0,8149	0,4289	0,8149	0,4289
γ-cadineno	1,4233	1,5213	1,1408	1,2448	1,6087	2,0917	1,6087	2,0917	1,6087	2,0917	1,6087	2,0917	1,6087
ST-NI-5	0,1245	0,1381	--	--	0,1618	0,3143	0,1618	0,3143	0,1618	0,3143	0,1618	0,3143	0,1618
calameneno	0,3363	0,3039	0,2509	0,2449	0,2786	0,4105	0,2786	0,4105	0,2786	0,4105	0,2786	0,4105	0,2786
ST-NI-7	0,7922	1,0964	0,4084	0,4439	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-8	3,5624	4,4955	3,7626	4,1060	5,6470	5,4064	5,6470	5,4064	5,6470	5,4064	5,6470	5,4064	5,6470
ST-NI-9	0,2273	0,2855	0,2291	0,2234	0,3065	0,3672	0,3065	0,3672	0,3065	0,3672	0,3065	0,3672	0,3065
ST-NI-10	0,0863	0,1144	0,1115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-11	1,6784	2,1159	1,1802	1,2205	1,0202	1,0202	1,0202	1,0202	1,0202	1,0202	1,0202	1,0202	1,0202
ST-NI-12	0,2280	0,3008	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-13	0,4580	0,5578	0,2078	0,2143	0,1243	0,5891	0,1243	0,5891	0,1243	0,5891	0,1243	0,5891	0,1243
ST-NI-14	0,1211	0,1650	--	--	0,2613	0,2124	0,2613	0,2124	0,2613	0,2124	0,2613	0,2124	0,2613
ST-NI-15	0,1201	0,1620	--	--	0,1030	0,1448	0,1030	0,1448	0,1030	0,1448	0,1030	0,1448	0,1030
ST-NI-16	0,0978	0,1194	0,1485	0,1663	0,294	0,1815	0,294	0,1815	0,294	0,1815	0,294	0,1815	0,294
ST-NI-17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-18	0,2256	--	0,1210	0,1621	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-19	0,0886	0,2148	--	--	0,9812	1,6693	0,9812	1,6693	0,9812	1,6693	0,9812	1,6693	0,9812
ST-NI-20	1,3942	0,7421	3,0658	3,0630	0,1287	0,2286	0,1287	0,2286	0,1287	0,2286	0,1287	0,2286	0,1287
ST-NI-21	--	0,3832	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-22	--	0,1230	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-23	0,1197	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-25	0,1468	--	0,1153	0,1301	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-26	1,8258	1,0179	0,9843	0,8273	0,1016	0,2443	0,1016	0,2443	0,1016	0,2443	0,1016	0,2443	0,1016
ST-NI-27	0,3403	0,1089	0,1627	0,2213	0,2792	0,5458	0,2792	0,5458	0,2792	0,5458	0,2792	0,5458	0,2792
ST-NI-28	--	0,1779	0,1779	0,1684	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ST-NI-29	0,1397	0,1279	1,4240	1,1864	0,0925	0,1710	0,0925	0,1710	0,0925	0,1710	0,0925	0,1710	0,0925
ST-NI-30	--	--	--	--	0,0773	0,1457	0,0773	0,1457	0,0773	0,1457	0,0773	0,1457	0,0773
ST-NI-31	--	--	0,7761	--	0,2814	0,6453	0,2814	0,6453	0,2814	0,6453	0,2814	0,6453	0,2814
ST-NI-32	--	--	0,8761	--	0,2439	0,4834	0,2439	0,4834	0,2439	0,4834	0,2439	0,4834	0,2439

Tabela III.7- Continuação

Compostos	Etapa I															
	300 bar e 30°C				200 bar e 40°C				300 bar e 40°C				300 bar e 50°C			
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2		
α-efemeno	4,0261	2,1951	4,1608	4,1406	3,9694	3,9748	3,8620	3,8878								
ST-NI-1	0,2626	0,1425	0,2778	0,2823	0,2553	0,2530	0,2285	0,2398								
α-copaeno	3,5936	1,9715	3,8693	3,9182	3,6954	3,6235	3,5253	3,5118								
β-efemeno	2,1611	1,1814	2,2066	2,2353	2,1725	2,1622	2,0614	2,0828								
β-cariofileno	66,5375	66,3553	68,8260	68,6038	67,7946	66,3211	65,1122	66,4366								
α-t-bergamoteno	0,3308	15,3820	0,1780	0,1378	0,2193	0,1724	0,1517	0,1402								
α-humuleno	3,8588	2,1595	3,9303	3,9935	3,9647	3,9119	3,9180	3,9318								
ST-NI-4	--	0,0684	--	0,2367	--	0,1282	0,2405	0,1312								
γ-muroloeno	0,2355	0,1696	0,3436	0,3336	0,2673	0,3288	0,3496	0,3470								
β-selineno	1,9320	1,0802	2,0550	2,0474	2,0695	2,0826	2,1696	2,2052								
α-selineno	2,3232	1,2892	2,4773	2,4377	2,5377	2,5087	2,6033	2,6445								
δ-cadineno	0,4273	0,2071	0,3867	0,3663	0,4014	0,3952	0,4319	0,4484								
γ-cadineno	1,3438	0,7297	1,4311	1,4210	1,4521	1,4513	1,5385	1,5771								
ST-NI-5	--	--	--	--	--	--	0,1099	--								
ST-NI-6	--	--	--	--	0,2810	0,2829	0,2953	0,2952								
calameneno	--	0,1406	0,2457	0,2389	--	--	--	--								
ST-NI-7	0,5560	--	0,4794	--	0,5279	--	--	--								
ST-NI-8	5,0056	2,8010	4,3305	4,6037	5,0789	5,5531	5,7514	5,7713								
ST-NI-9	0,2574	0,1392	0,2330	0,2270	0,2529	0,2722	0,2699	0,2653								
ST-NI-10	1,3257	0,6289	1,0308	0,9728	1,1245	1,1133	1,3454	1,3271								
ST-NI-11	0,2767	0,1406	--	--	0,2495	0,1233	0,1039	--								
ST-NI-12	--	--	0,2175	0,2274	--	0,2872	0,3203	0,3191								
ST-NI-13	--	--	--	--	--	--	0,1216	--								
ST-NI-14	--	--	--	--	--	--	0,2306	--								
ST-NI-15	1,5677	0,7212	1,0480	0,9705	1,4203	1,3777	1,3471	1,2898								
ST-NI-16	0,3694	--	0,1369	0,2291	0,2999	0,4064	0,2608	0,1364								
ST-NI-17	--	0,2081	--	--	--	--	--	--								
ST-NI-18	--	--	--	--	--	--	0,1414	--								
ST-NI-19	0,3926	0,0595	0,2276	0,2124	0,2863	0,2777	--	0,2886								
ST-NI-20	0,4260	0,1776	--	--	--	0,3628	--	--								
ST-NI-21	--	--	--	--	--	0,2725	0,3354	--								
ST-NI-22	0,3552	0,3084	0,2892	0,2620	0,6226	0,7226	0,2061	0,3545								
ST-NI-23	0,8624	0,1870	0,1637	0,1774	--	--	0,1763	0,2788								
ST-NI-29	--	--	--	--	--	--	0,3798	--								
ST-NI-31	--	0,4208	--	--	--	--	0,2819	--								

Tabela III.8- Resultados Cromatográficos: Composição de STO para óleo de pimenta 2

Compostos	HD												
	200 bar e 30°C						150 bar						
	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		Etapa 3		Etapa 4		
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
STO-NI-1	0,4025	0,1836	1,2737	--	--	0,3433	0,7263	--	--	--	--	--	--
STO-NI-2	--	0,2726	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-3	1,6398	1,0357	--	--	--	0,2885	--	--	--	0,2885	--	--	--
STO-NI-4	--	--	0,6011	0,2818	0,0900	0,1834	0,9470	--	--	0,9470	--	--	--
STO-NI-5	--	--	0,3553	0,3695	0,1240	0,2924	1,3834	--	--	1,3834	--	--	--
STO-NI-6	10,3395	6,2174	0,2011	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-7	--	--	0,1115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-8	--	--	1,3557	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-9	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,4057	--	--	--
STO-NI-10	--	--	0,2144	--	--	--	0,3264	--	--	0,3264	--	--	--
STO-NI-11	--	--	1,3334	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-12	--	--	1,2262	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-13	1,2573	1,0536	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-14	--	--	0,2281	--	--	0,1195	0,2778	--	--	0,2778	--	--	--
STO-NI-15	1,0949	1,2081	--	0,3256	--	--	--	--	--	--	--	--	--
STO-NI-16	0,9434	--	--	--	--	--	0,4021	--	--	0,4021	--	--	--
STO-NI-17	0,1438	0,0903	--	0,1454	--	--	0,3535	--	--	0,3535	--	--	--

Tabela III.8- Continuação

Compostos	Etapa 1											
	300 bar e 30°C		200 bar e 40°C		300 bar e 40°C		300 bar e 50°C		300 bar e 40°C		300 bar e 50°C	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
STO-NI-1	--	--	--	--	--	--	--	--	0,1069	--	--	--
STO-NI-2	--	0,0820	--	0,1082	--	0,1390	--	0,1638	0,1562	--	--	--
STO-NI-5	--	0,0989	--	--	--	0,1569	--	--	--	--	--	--

APÊNDICE IV

IV .1- Dados Experimentais

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino

EXPERIMENTO 28		EXPERIMENTO 29		EXPERIMENTO 37	
óleo (g) ± 0,0005	CO ₂ (g) ± 0,0004	óleo (g) ± 0,0005	CO ₂ (g) ± 0,0004	óleo (g) ± 0,0005	CO ₂ (g) ± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0270	0,9534	0,0550	0,9771	0,0360	0,4648
0,0780	1,7336	0,0970	1,6315	0,0610	0,8586
0,1340	2,4901	0,1350	2,3734	0,0900	1,2450
0,1840	3,2010	0,1790	3,0406	0,1160	1,6607
0,2380	3,8445	0,2300	3,6932	0,1490	2,0216
0,2900	4,5572	0,2810	4,3276	0,1920	2,5211
0,4120	5,5562	0,3340	4,9455	0,2640	3,2502
0,5840	7,8640	0,4190	6,0320	0,3420	4,0414
0,7150	10,0314	0,5020	7,0637	0,4770	5,3338
0,8350	13,3473	0,6290	9,0489	0,6200	6,8833
0,9020	16,7652	0,7710	12,2481	0,7490	8,6442
0,9400	21,3498	0,8510	15,0881	0,8360	10,4963
0,9530	26,5141	0,9110	20,3490	0,9040	12,6035
		0,9380	25,0558	0,9490	14,5559

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 38		EXPERIMENTO 41		EXPERIMENTO 46	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0240	0,2716	0,0320	0,3445	0,0620	0,5250
0,0550	0,6927	0,0630	0,6508	0,1090	0,8404
0,0880	1,1338	0,0920	0,9607	0,1540	1,1667
0,1240	1,5367	0,1220	1,2560	0,2000	1,4820
0,1600	1,9578	0,1530	1,5495	0,2500	1,8703
0,2010	2,4135	0,2270	2,2130	0,3660	2,6669
0,2760	3,2794	0,3130	2,9002	0,4720	3,3487
0,3330	4,0797	0,4060	3,6677	0,5680	3,9429
0,3810	5,2135	0,5400	4,8289	0,6450	4,7322
0,4310	6,6135	0,6710	6,1304	0,7270	5,4742
0,4650	7,9697	0,7640	7,2114	0,7960	6,2635
0,5080	9,8418	0,8370	8,4017	0,8440	6,8650
0,5300	11,8489	0,9050	10,3814	0,8970	7,9132
0,5390	13,6316	0,9490	12,2955	0,9350	8,7918
0,5530	15,3178	0,9770	13,7738	0,9800	9,9056
				1,0140	11,6502
				1,0390	13,1632
				1,0600	14,5686

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 30		EXPERIMENTO 32		EXPERIMENTO 35	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0470	0,7310	0,0390	0,6526	0,0290	0,3026
0,0850	1,1995	0,0660	0,9844	0,0530	0,6544
0,1170	1,7974	0,0960	1,4292	0,0790	1,0172
0,1510	2,2075	0,1240	1,9359	0,1090	1,3818
0,1870	2,7362	0,1620	2,4281	0,1430	1,7919
0,2300	3,2356	0,2010	3,0060	0,1760	2,1802
0,2700	3,7953	0,2400	3,5109	0,2090	2,5575
0,3420	4,7067	0,2790	3,9666	0,2470	2,9349
0,4080	5,3958	0,3190	4,3677	0,2840	3,3286
0,5220	6,8778	0,3940	5,3320	0,3610	4,1781
0,6890	9,4244	0,5800	7,8257	0,4780	5,3721
0,8080	12,0822	0,7330	10,6895	0,6100	6,8395
0,9250	17,7879	0,8420	14,1621	0,7330	8,6515
0,9690	23,6066	0,9040	19,0712	0,8380	11,1288
				0,8940	14,1803

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 39		EXPERIMENTO 52		EXPERIMENTO 40	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0370	0,5724	0,1320	2,1563	0,0380	0,3919
0,0620	0,8750	0,2530	3,9270	0,0800	0,7328
0,0950	1,1703	0,4350	6,6645	0,1220	1,1010
0,1180	1,5167	0,5630	9,0090	0,1670	1,4273
0,1510	1,8521	0,6460	11,2704	0,2130	1,8174
0,2090	2,3370	0,7030	13,6838	0,2960	2,5047
0,2580	2,8765	0,7500	16,0483	0,3900	3,3104
0,3600	3,8390	0,7910	18,9668	0,5210	4,3130
0,4670	4,8617	0,8000	21,5866	0,6510	5,3757
0,6020	6,3036	0,8200	24,3784	0,7480	6,3801
0,7110	7,6945	0,8340	26,8696	0,8270	7,6088
0,8140	9,0799	0,8500	29,2631	0,8770	8,4728
0,8620	11,5590	0,8610	31,9408	0,9460	10,4908
0,9090	13,2780	0,8770	37,3017	0,9900	12,7402
0,9360	14,7363			1,0230	14,7053

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 48		EXPERIMENTO 49		EXPERIMENTO 51	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0340	0,2607	0,0370	0,4204	0,1760	2,8117
0,0710	0,6508	0,0680	0,8407	0,3400	5,3283
0,1040	1,0281	0,0980	1,2575	0,5290	8,3211
0,1390	1,3726	0,1310	1,7070	0,6510	11,2432
0,1690	1,7409	0,1670	2,1219	0,7400	15,2480
0,2360	2,4992	0,2100	2,6005	0,7970	19,5715
0,3010	3,1992	0,2890	3,4139	0,8300	23,5347
0,3760	3,9265	0,3820	4,4185	0,8530	26,8696
0,4600	4,6958	0,4730	5,3684	0,8680	30,3023
0,5830	5,7968	0,5580	6,2947	0,8840	34,0446
0,6990	6,9945	0,6340	7,2646	0,8980	36,5685
0,8010	8,1939	0,7350	8,8915	0,9080	39,9360
0,8560	9,1692	0,8080	10,6968		
0,9060	10,6512	0,8550	12,2072		
0,9490	11,6228	0,9130	13,6048		
0,9910	12,8205	0,9390	16,0252		
1,0220	13,8012	0,9610	18,1088		
1,0470	14,7764				

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 53		EXPERIMENTO 55		EXPERIMENTO 46	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0290	0,2490	0,0400	0,3476	0,0370	0,4539
0,0660	0,5973	0,0680	0,7170	0,0700	0,8185
0,1060	0,5341	0,1090	1,1316	0,0900	1,1083
0,1450	1,4706	0,1430	1,4593	0,1320	1,3198
0,1780	1,8224	0,1730	1,8702	0,1700	1,5786
0,2140	2,1960	0,2160	2,2812	0,2360	2,0070
0,2780	3,0530	0,3160	3,2227	0,2930	2,3752
0,3600	4,0419	0,4200	4,1171	0,3650	2,8948
0,4260	4,7726	0,5200	5,0640	0,4210	3,3961
0,4950	5,7290	0,6010	5,8642	0,5090	3,8354
0,5760	7,0354	0,6920	7,1804	0,5590	4,2528
0,6290	8,1000	0,7490	8,4007	0,6510	5,0695
0,6860	9,7672	0,7980	9,8600	0,7160	5,5179
0,7160	10,9978	0,8260	11,3591	0,7970	6,4421
0,7410	12,2032	0,8500	12,9107	0,8630	7,7656
0,7670	13,9877	0,8850	15,3005		
0,7830	14,8845	0,9180	17,2396		
		0,9320	19,0157		

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 47		EXPERIMENTO 54		EXPERIMENTO 31	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0450	0,3865	0,0990	0,9849	0,0340	0,5013
0,0870	0,7766	0,3320	3,6445	0,0660	1,0555
0,1280	1,1138	0,5600	5,9946	0,0970	1,5604
0,1710	1,4638	0,7450	8,3681	0,1300	2,0599
0,2130	1,8010	0,8740	11,0893	0,1660	2,5666
0,2980	2,3789	0,9740	14,8461	0,2130	3,1992
0,3910	3,0643	1,0070	17,7646	0,2430	3,5711
0,4830	3,6914	1,0580	22,2492	0,2730	4,0268
0,5740	4,2145	1,0880	25,5389	0,3250	4,7177
0,6620	4,7778	1,1220	29,1762	0,4510	6,3036
0,7710	5,6874	1,1510	31,9282	0,6350	9,2093
0,8470	6,3565	1,1610	34,8159	0,7450	11,6647
0,9300	7,4593	1,1760	37,3760	0,8620	16,7051
0,9610	8,2614	1,1950	39,9360	0,9160	23,0542
1,0040	9,2476	1,2300	42,7622		
1,0490	10,7879				
1,0810	12,0913				
1,1110	13,7100				

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 33		EXPERIMENTO 34		EXPERIMENTO 58	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0680	0,7565	0,0270	0,3810	0,0440	0,7654
0,1090	1,1047	0,0480	0,5633	0,0790	1,2032
0,1390	1,4346	0,0660	0,7237	0,1090	1,5938
0,1760	1,7536	0,0820	0,8859	0,1400	2,0071
0,2090	2,1109	0,1000	1,0336	0,1750	2,3977
0,2430	2,4409	0,1170	1,1922	0,2410	3,2909
0,2990	2,8200	0,1320	1,3745	0,3030	3,9932
0,3400	3,2557	0,1520	1,3781	0,3680	4,7953
0,3960	3,6950	0,1770	1,8284	0,4400	5,7183
0,4500	4,2273	0,2140	2,1638	0,5030	6,5029
0,5480	5,2773	0,2820	3,0297		
0,6830	6,7520	0,4160	4,5700		
0,8490	9,5994	0,6080	6,8395		
0,9370	13,3655	0,7320	8,7572		
1,0200	18,5170	0,8790	15,3452		

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 42		EXPERIMENTO 44		EXPERIMENTO 50	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0370	0,3427	0,0300	0,2169	0,0400	0,3766
0,0830	0,7091	0,0590	0,5177	0,0910	0,7930
0,1220	1,0591	0,0970	0,7802	0,1350	1,1207
0,1660	1,4109	0,1710	1,3016	0,1690	1,3561
0,2400	2,0252	0,2570	1,8047	0,2240	1,7978
0,3240	2,6979	0,3430	2,4482	0,3140	2,5818
0,4040	3,3979	0,4260	2,9440	0,3990	2,9837
0,4810	4,0450	0,5690	4,0013	0,4860	3,6826
0,6230	5,2882	0,7050	5,0458	0,5690	4,2963
0,7450	6,5989	0,8620	6,9835	0,6460	4,9807
0,8620	9,0525	0,9170	7,8403	0,7110	5,8063
0,9230	10,4288	0,9560	8,6241	0,7820	6,8202
0,9810	12,6272	0,9970	10,8080	0,8250	8,3790
1,0150	13,9889	1,0330	12,5324	0,8680	9,2607
				0,9070	10,3054
				0,9360	11,9891
				0,9670	13,6005
				0,9980	14,2486

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 59		EXPERIMENTO 68		EXPERIMENTO 72	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0580	1,8612	0,0610	1,8485	0,0220	0,7079
0,1010	3,1593	0,1110	3,6047	0,0400	1,1279
0,1610	4,6294	0,1790	5,7429	0,0530	1,5788
0,2270	7,0157	0,2230	8,1599	0,0690	2,0477
0,2650	8,4333	0,2700	10,3742	0,0830	2,5003
0,2990	10,2167	0,2970	13,0935	0,1100	3,5015
0,3240	12,4526	0,3370	17,2034	0,1370	4,3669
0,3480	14,7755	0,3550	21,3404	0,1640	5,0513
0,3680	17,1183	0,3730	27,6373	0,1920	6,1412
0,3970	19,4466	0,3850	33,9939	0,2140	6,9270
0,4100	21,8672			0,2500	8,4822
				0,2850	10,0084
				0,3050	11,2758
				0,3250	14,1454
				0,3380	16,0084
				0,3520	22,1768

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 73		EXPERIMENTO 74		EXPERIMENTO 77	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0280	0,7858	0,0460	1,8449	0,0600	1,5932
0,0490	1,3887	0,0820	3,5413	0,0890	2,7741
0,0710	1,8666	0,1320	5,6017	0,1540	4,7634
0,0930	2,4387	0,1780	7,7091	0,1890	6,5746
0,1170	2,9801	0,2100	9,6735	0,2450	9,1616
0,1400	3,5504	0,2400	11,6270	0,2760	12,4916
0,1840	4,7471	0,2750	13,6765	0,3030	15,3329
0,2240	5,5564	0,2890	15,8962	0,3140	17,3368
0,2760	7,4647	0,3020	17,7900	0,3240	20,1944
0,3190	9,4055	0,3260	21,3930	0,3390	23,8605
0,3580	11,6017	0,3450	27,9288	0,3460	27,6774
0,3860	13,6131				
0,3950	15,4381				
0,4170	17,7429				
0,4240	19,3307				
0,4490	26,5600				

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 75		EXPERIMENTO 76		EXPERIMENTO 93	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0380	0,4200	0,0410	0,4689	0,0380	1,2655
0,0550	0,8908	0,0700	1,0175	0,0800	2,7212
0,0760	1,3941	0,0940	1,6222	0,1310	4,1279
0,1000	1,8105	0,1190	2,1310	0,1800	5,6651
0,1180	2,1925	0,1450	2,5782	0,2300	7,1569
0,1430	3,1213	0,1700	2,9674	0,2600	8,6759
0,1780	4,0012	0,2100	4,1641	0,2930	10,2492
0,2090	4,9915	0,2520	5,0911	0,3160	12,3150
0,2370	5,7900	0,2820	6,0072	0,3320	15,1865
0,2660	6,8781	0,3210	7,3452	0,3510	18,3530
0,3000	8,3156	0,3510	8,2559	0,3720	21,3404
0,3170	10,0772	0,3810	10,2981	0,4010	24,7839
0,3410	11,9384	0,4100	12,0253	0,4360	30,9070
0,3560	13,7417	0,4180	13,8902	0,4820	37,6095
0,3640	15,2046	0,4330	16,0917	0,5500	49,8738
0,3780	17,9167	0,4530	19,8612	0,6450	68,8117
0,3920	20,2794	0,4720	22,9481		
0,4120	22,7978	0,4830	26,2667		

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 92		EXPERIMENTO 96		EXPERIMENTO 78	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0290	0,4291	0,0510	1,5969	0,0260	1,8839
0,0510	0,7984	0,1280	3,5703	0,0660	3,6370
0,0770	1,2203	0,2040	5,5438	0,0980	5,2067
0,0990	1,6476	0,2760	7,6512	0,1500	7,2105
0,1280	2,0332	0,3280	9,7640	0,2110	9,7793
0,1540	2,4822	0,3700	12,1177	0,2430	12,1991
0,1820	2,9077	0,3990	14,6343	0,2740	15,0386
0,2340	3,7405	0,4330	16,9390	0,2900	17,0879
0,2700	4,5335	0,4690	20,9402	0,3050	20,2689
0,3100	5,7773	0,5050	24,8238	0,3170	23,6843
0,3460	6,9867	0,5500	29,2396		
0,3940	9,5558	0,6200	38,0821		
0,4420	12,3313	0,6940	48,2752		
0,4840	15,1231	0,8040	62,9131		
0,5220	17,6614	0,9680	87,1285		
0,5530	20,1871				
0,5870	22,7471				
0,6550	28,5733				

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 79		EXPERIMENTO 87		EXPERIMENTO 104	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0200	0,5813	0,0230	0,2194	0,0590	2,7287
0,0320	0,9719	0,0390	0,6547	0,0800	4,4945
0,0480	1,4806	0,0580	1,0773	0,1000	6,1641
0,0650	1,8948	0,0810	1,5361	0,1430	8,2351
0,0810	2,4108	0,0960	1,9514	0,1840	10,6931
0,1090	3,5389	0,1120	2,3377	0,2180	13,0385
0,1450	4,6471	0,1360	3,0215	0,2380	15,1622
0,1730	5,4228	0,1620	3,7016	0,2520	16,8608
0,2150	7,0161	0,1950	4,5413	0,2690	20,2580
0,2540	8,3078	0,2350	5,5424	0,2800	23,5444
0,2790	9,4959	0,2800	6,7321	0,2910	26,7981
0,3040	10,7294	0,3320	8,9773	0,3010	32,9767
0,3330	13,4399	0,3560	11,2697	0,3010	42,5289
0,3610	16,4520	0,3710	13,3644	0,3160	51,5579
0,3700	18,9591	0,3750	15,8545	0,3350	68,5441
0,3770	21,4716	0,3940	18,8886		
0,3870	28,5167	0,4210	21,3932		
		0,4580	26,9301		

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 80		EXPERIMENTO 86		EXPERIMENTO 82	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0840	2,0006	0,0190	0,2915	0,0760	1,3036
0,1280	3,7948	0,0460	0,6717	0,1380	3,2299
0,1880	5,6560	0,0580	1,0193	0,2000	5,2251
0,2420	7,5661	0,0720	1,4611	0,2540	7,0555
0,2910	9,6807	0,0890	1,8449	0,3090	8,8877
0,3300	11,8262	0,1150	2,2921	0,3540	10,8666
0,3590	14,1219	0,1480	3,0742	0,4000	12,6572
0,3800	16,4212	0,1810	3,8600	0,4240	14,5800
0,3930	18,3078	0,2150	4,6838	0,4670	18,0344
0,4120	21,5196	0,2530	5,6995	0,5020	21,4562
0,4250	25,0048	0,2960	6,7785	0,5310	24,7242
0,4400	28,3832	0,3460	9,3096	0,5580	27,9125
0,4650	34,9952	0,3750	11,6705	0,6190	35,0277
0,4850	41,2794	0,3900	14,1400	0,6840	44,2993
0,5040	47,7356	0,4170	16,5552	0,7260	52,5226
		0,4500	18,9415	0,8260	67,4303
		0,4650	21,9233		
		0,5250	27,6952		

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 85		EXPERIMENTO 94		EXPERIMENTO 99	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0450	0,4906	0,0210	0,2136	0,0190	0,2549
0,0690	1,0483	0,0350	0,4834	0,0300	0,6344
0,0920	1,5027	0,0570	1,0229	0,0530	1,0411
0,1110	1,9680	0,0950	1,1623	0,0750	1,3864
0,1370	2,4333	0,1310	1,5480	0,0860	1,7768
0,1690	3,2227	0,1530	1,8648	0,0990	2,1003
0,2070	3,9849	0,1760	2,5908	0,1160	2,4510
0,2730	5,5238	0,2060	3,2716	0,1350	3,1017
0,3240	6,9415	0,2860	3,8727	0,1720	4,0488
0,3670	8,5112	0,3190	5,0603	0,2100	5,1026
0,4000	10,1008	0,3440	6,0960	0,2780	7,2643
0,4520	12,8636	0,3680	8,5021	0,3250	9,5852
0,4880	15,3150	0,3920	10,0139	0,3490	11,9259
0,5280	17,8298	0,4070	12,1521	0,3760	13,9846
0,5560	21,1702	0,4310	14,2957		
0,5920	24,3042	0,4480	15,9958		
0,6180	27,3874	0,4650	18,4037		
		0,5040	23,2830		

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 97		EXPERIMENTO 113	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1070	2,2704	0,0240	0,4505
0,1690	4,0066	0,0380	0,8448
0,2510	5,9602	0,0540	1,2735
0,3170	7,8033	0,0610	1,8058
0,3640	9,9052	0,0850	2,3127
0,4090	11,7755	0,1000	2,7923
0,4270	15,0652	0,1290	3,2246
0,4580	18,4544	0,1910	4,2511
		0,2490	5,1104
		0,3150	6,1168
		0,3810	7,1523
		0,5050	9,3905
		0,6190	12,6152
		0,6770	15,4256
		0,7060	17,9563

Tabela IV.1.1- Resultados dos ensaios com a Pimenta-do-reino. Continuação

EXPERIMENTO 110		EXPERIMENTO 111	
óleo (g)	CO ₂ (g)	óleo (g)	CO ₂ (g)
± 0,0005	± 0,0004	± 0,0005	± 0,0004
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0100	0,3737	0,0280	0,4316
0,0400	0,8221	0,0490	0,8578
0,0510	1,2815	0,0700	1,3076
0,0660	1,7974	0,0850	1,7664
0,0770	2,3278	0,1010	2,2271
0,0830	2,7817	0,1280	2,9489
0,0900	3,2940	0,1610	3,9446
0,1130	4,3549	0,1980	4,8731
0,1380	5,3265	0,2480	6,4872
0,1630	6,1851	0,2840	8,1594
0,1850	7,2223	0,3270	11,3658
0,2420	10,1991	0,3440	14,3746
0,2860	13,7119	0,3520	16,4095
0,3140	17,1389		
0,3270	19,8167		
0,3330	22,7662		
0,3430	25,5334		
0,3510	30,7396		

ERRATA (página 175):

Tabela II.1.1- Propriedades dos componentes do óleo de pimenta-do-reino

Componentes	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /gmol)	ω
α-tujeno ¹	437,15	637,74	28,78	502,5	0,3628
α-pineno ¹	428,15	629,10	28,91	484,5	0,3341
sabineno ¹	437,15	640,12	29,35	485,5	0,3547
mirceno ¹	440,15	630,60	24,22	539,5	0,3710
β-pineno ¹	437,75	643,91	28,84	482,5	0,3286
α-felandreno ¹	448,65	654,72	27,47	494,5	0,3426
p-cimeno ¹	450,25	656,85	29,09	481,5	0,3671
α-terpineno ¹	450,35	654,51	27,99	495,5	0,3680
3-δ-careno ¹	444,75	653,50	28,91	484,5	0,3341
β-felandreno ¹	444,65	649,57	27,41	492,5	0,3372
limoneno ¹	451,15	661,11	27,56	496,5	0,3263
α-terpinoleno ¹	458,15	667,88	28,14	499,5	0,3569
linalol ¹	472,15	675,38	33,22	472,5	0,5148
δ-elemeno ¹	554,86	765,71	18,53	748,5	0,4300
α-copaeno ¹	521,65	720,24	20,02	714,5	0,4651
β-elemeno ²	583,47	810,56	18,29	749,5	0,3900
β-cariofileno ¹	529,15	736,44	20,27	716,5	0,4300
α-humuleno ²	591,38	828,16	20,57	724,5	0,4057
γ-muroleno ²	571,35	785,53	19,19	720,5	0,4669
β-selineno ²	568,43	793,62	20,29	720,5	0,4142
α-selineno ²	569,63	794,59	20,33	722,5	0,4200
δ-cadineno ²	586,18	802,71	19,53	723,5	0,4975
calameneno ²	590,04	805,22	20,36	707,5	0,5380

(1) T_b: SODERMAN, J. V. CRC Handbook of identified carcinogens and noncarcinogens: Carcinogenicity-mutagenicity database. Boca Raton: CRC Press Inc., 1982, V. 1: Chemical class file.

(2) T_b: Determinado pelo método de contribuição de grupos de Joback