



UNICAMP

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

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE ÓLEOS ESSENCIAIS
EM DIÓXIDO DE CARBONO PRESSURIZADO**

HOSIBERTO BATISTA DE SANT'ANA
Engenheiro Químico

Orientador: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por HOSIBERTO BATISTA DE SANT'ANA e aprovada pela Comissão Julgadora em 15.10.96.

Campinas - São Paulo

Outubro/1996

Campinas, 15 de outubro de 1996


Prof.ª. Dra. MARIA ANGELA A. MEIRELES

Presidente da Banca



UNICAMP

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

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE ÓLEOS ESSENCIAIS
EM DIÓXIDO DE CARBONO PRESSURIZADO**

HOSIBERTO BATISTA DE SANT'ANA
Engenheiro Químico

Orientador: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

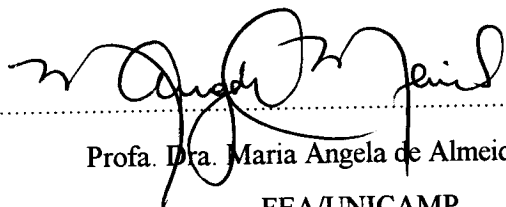
Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para
a obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Alimentos

Campinas - São Paulo

Outubro/1996

96 204 522

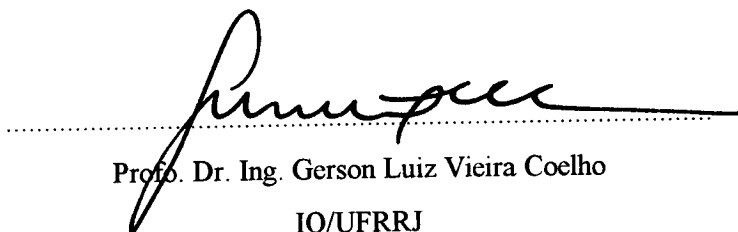
Membros da Banca Examinadora da Dissertação de Mestrado apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.



Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

FEA/UNICAMP

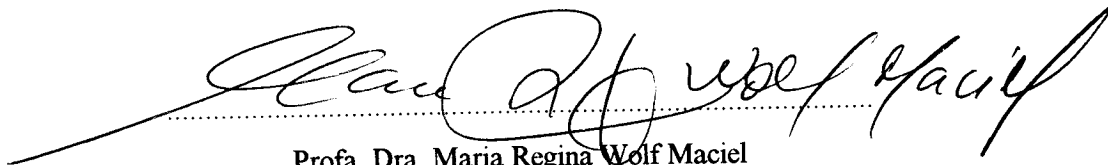
Presidente



Prof. Dr. Ing. Gerson Luiz Vieira Coelho

IQ/UFRRJ

Membro Titular



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

FEQ/UNICAMP

Membro Titular

Prof. Dr. Ing. Antônio José de Almeida Meireles

FEA/UNICAMP

Membro Suplente

Campinas, de outubro de 1996

*Dedico este trabalho a meus pais, Betinha e Félis,
e a meus irmãos Shirley, Sheila (Batatinha) e Erick,
pelo amor e carinho de toda vida!*

*Fui à floresta porque queria viver
profundamente e sugar a essência da vida!
Eliminar tudo que não era vida, e não
ao morrer descobrir que não vivi!*

Henri David Thoreau

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A meus pais e irmãos pelo apoio e incentivo durante os anos de “ausência”.

Aos também irmãos, Jorge e Sandro, pelas lições aprendidas.

À D. Eliete e família pela acolhida nos meus “primeiros passos paulistas”.

À profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles pela orientação, experiência e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

À Banca Examinadora pelas críticas e sugestões.

Aos mestres Maria de Jesus Mesquita Carneiro, Eduardo Augusto Caldas Batista e Agostinho Brito Júnior, além da doutora Sandra Regina Salvador Ferreira pela contribuição durante à dissertação deste trabalho.

Aos amigos e companheiros da República P.S.: Diego (Ten. Little Salt), Roberto (Robinho), Jorge (JoJo), Cleber (Brô), Alexandre (Rubinho), Alan (Alon) e Douglas (Doug) pelas noites filosóficas e “Mundo de Sofia”.

Aos amigos e companheiros da Faculdade de Engenharia de Alimentos, em especial a Jesus, Eduardo, Biló, Sayoko, Claudia, Simone, Eliana, Jorge Alberto, Luiza, Marcelo Henkmeier, Márcia, Alessandra e Catarina pelos momentos compartilhados.

Aos amigos e companheiros da pós-graduação (turma 1994), em especial a Marta, Vanessa, Tati e Tânia pelos “bons momentos” dos créditos.

Aos membros do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI-DEA-FEA-UNICAMP), em especial ao técnico Ariovaldo Aristini, bem como Kênia (IC), Alcilene, Cassiano, Toninho Pasquiel e Raúl, e às “co-orientadoras” Sandra (EUA), Maria Lúcia, Vera e Marilena pela troca diária de experiências.

Aos amigos e companheiros da Faculdade de Engenharia Química, em especial à Rosana, Frede e Marcelo Batista.

À República “Natalina”, em especial a Agostinho, Guilherme, Marco Antônio e Pedro, pelo apoio e empréstimo da “janela under-pressure”.

Aos professores da Faculdade de Engenharia de Alimentos, em especial a Satoshi Tobinaga, Florência Cecília Menegalli, Carlos Alberto Gasparetto, Míriam Dupas Hunbiger, Antônio José de Almeida Meireles e Enrique Ortega.

Aos “agregados” Adriana (Drics), Sandra (feirinha), Luciana Sacco (Lu), Tânia (medicina), Renata (Pedrita), Eduardo On e Cláudio (biologia).

Aos companheiros do ENTROPIA pelas difíceis trilhas.

Muito Obrigado,

Hosiberto Batista de Sant'Ana.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE QUADROS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
Capítulo 1: Introdução e Objetivos	1
1.1. Motivação	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Organização do trabalho	3
Capítulo 2: Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura	5
2.1. O estado supercrítico	6
2.2. Óleos essenciais	9
2.3. Solubilidade em solventes supercríticos	11
2.4. Métodos para determinação experimental da solubilidade	15
Capítulo 3: Desenvolvimento do Trabalho	29
3.1. Determinações experimentais	30
3.1.1. Introdução	30
3.1.2. Testes preliminares - Montagem do equipamento	30
3.1.3. Modificações realizadas na instalação original	32
3.2. Procedimento experimental	37
3.2.1. Introdução	37
3.2.2. Montagem da coluna	37
3.2.3. Determinação da solubilidade	39
3.3. Análises	40
3.3.1. Introdução	40
3.3.2. Vazão do solvente	40
3.3.3. Densidade real do leito	41
3.3.4. Densidade aparente	42
3.3.5. Porosidade	43

3.3.6. Viscosidade	43
3.3.7. Densidade do óleo essencial	44
3.3.8. Índice de refração	44
3.3.9. Cromatografia	45
3.3.10. Tempo de residência	45
Capítulo 4: Resultados e Discussões	47
4.1. Introdução	48
4.2. A escolha do padrão	48
4.3. Caracterização do leito de partículas	49
4.4. Caracterização dos componentes de óleos essenciais	50
4.5. Ensaio preliminares	52
4.6. Novos testes experimentais	55
4.7. Ensaio de solubilidade do d-limoneno	59
4.8. Comparação de metodologias de medida de solubilidade	69
Capítulo 5: Metodologia proposta	75
5.1. Introdução	76
5.2. Metodologia proposta	76
Capítulo 6: Conclusões e Sugestões	78
Capítulo 7: Referências Bibliográficas	81
APÊNDICE	90
Apêndice A: Dados experimentais	91
ANEXOS	110
Anexo 1: Padrões usados para sistemas de medida de solubilidade à alta pressão	111
Anexo 2: Estrutura molecular esquemática e algumas propriedades do α -pineno e do d-limoneno	112
Anexo 3: Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado	113
Anexo 4: Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado	114

Anexo 5: Solubilidades experimentais para o óleo essencial de cravo-da-índia (<i>Eugenia caryophyllus</i>)	118
Anexo 6: Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração subcrítica com dióxido de carbono (66 bar e 16°C)	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Diagrama de fases pressão-temperatura (SMITH & van NESS, 1980)	6
FIGURA 2.2. Diagrama de fases de um componente puro na proximidade do ponto crítico (BRENNECKE & ECKERT, 1989)	7
FIGURA 2.3. Variação da densidade do CO ₂ com a pressão (ANGUS, 1976)	13
FIGURA 2.4. Comportamento da solubilidade do naftaleno sólido em etileno supercrítico (McHUGH & KRUKONIS, 1986)	13
FIGURA 2.5. Diagrama esquemático do método analítico-dinâmico (BRUNO, 1991)	16
FIGURA 2.6. Região de leito-fluidização mostrando um volume de controle (BOGERE, 1996)	22
FIGURA 3.1. Unidade experimental utilizada nos ensaios preliminares, de acordo com proposta estabelecida por RODRIGUES (1996)	33
FIGURA 3.2. Unidade experimental modificada	34
FIGURA 3.3. Segunda unidade experimental utilizada	35
FIGURA 3.4. Apresentação do equipamento utilizado para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado	36
FIGURA 3.5. Célula do picnômetro	42
FIGURA 3.6. Viscosímetro Cannon-Fenske	44
FIGURA 4.1. Cromatograma do α -pineno utilizando as condições cromatográficas descritas na Seção 3.3.9	51
FIGURA 4.2. Cromatograma do d-limoneno utilizando as condições cromatográficas descritas na Seção 3.3.9	51
FIGURA 4.3. Ensaio preliminar de solubilidade (REF0307)	53
FIGURA 4.4. Ensaio preliminar de solubilidade (REF0208)	53
FIGURA 4.5. Ensaio preliminar de solubilidade (REF0407)	54
FIGURA 4.6. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0409)	55
FIGURA 4.7. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0509)	57
FIGURA 4.8. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0709)	57
FIGURA 4.9. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0909)	58
FIGURA 4.10. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF501)	60
FIGURA 4.11. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF601)	60
FIGURA 4.12. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REFSOL1)	61
FIGURA 4.13. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REFSOL2)	61
FIGURA 4.14. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF701)	62

FIGURA 4.15. Ensaio de solubilidade a várias taxas de vazão de dióxido de carbono (P = 65 bar e T = 35° C)	63
FIGURA 4.16. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF020796)	64
FIGURA 4.17. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF605)	65
FIGURA 4.18. Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF606)	65
FIGURA 4.19. Testes típicos de cromatografia realizados em cada ensaio experimental, segundo as condições cromatográficas estabelecidas na Seção 3.3.9	67
FIGURA 4.20. Comparação dos dados reportados na literatura e os valores determinados neste trabalho	68
FIGURA 4.21. Comparação dos dados reportados na literatura e os valores determinados neste trabalho numa faixa de pressão entre 30 e 70 bar	68
FIGURA 4.22. Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia utilizando as condições cromatográficas descritas na Seção 3.3.9	71
FIGURA 4.23. Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia (contaminado por álcool) utilizando as condições cromatográficas descritas na Seção 3.3.9	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Condições críticas para vários solventes supercríticos	8
TABELA 2.2. Número de referências usando o dióxido de carbono em sistemas à alta pressão	9
TABELA 2.3. Descrição das células de equilíbrio e suas dimensões utilizadas para determinação da solubilidade pelo método analítico-dinâmico	18
TABELA 2.4. Descrição dos sistemas de coleta e análise utilizados para determinação da solubilidade pelo método analítico-dinâmico	20
TABELA 2.5. Tipo de material utilizado como recheio de colunas em leito fixo, usado para medida de solubilidade à alta pressão	24
TABELA 2.6. Vazão utilizada para medida de solubilidade de solutos em solvente supercrítico	26
TABELA 4.1. Densidade real, densidade aparente e porosidade do leito de partículas	50
TABELA 4.2. Viscosidade, densidade e índice de refração do α -pineno e d-limoneno	50
TABELA 4.3. Resultados de solubilidade obtidos nos ensaios preliminares	52
TABELA 4.4. Resultados dos primeiros ensaios realizados para a medida de solubilidade do d-limoneno	56
TABELA 4.5. Resultados dos ensaios realizados para a medida de solubilidade do d-limoneno com variação da massa de óleo disponível na coluna extratora	56
TABELA 4.6. Medida da solubilidade do d-limoneno	59
TABELA 4.7. Medida da solubilidade do d-limoneno a várias taxas de vazão de solvente	63
TABELA 4.8. Tempo de residência do dióxido de carbono (35° C) na coluna extratora na faixa de vazões utilizada	66
TABELA 4.9. Dados de solubilidade para o d-limoneno determinados neste trabalho	66
TABELA 4.10. Densidade real do leito de cravo-da-índia (granulometria 48 mesh)	70
TABELA 4.11. Comparação dos resultados de solubilidade por dois métodos distintos	72
TABELA A1. Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0307)	91
TABELA A2. Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0208)	92
TABELA A3. Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0407)	93
TABELA A4. Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0507)	94

TABELA A5. Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF05072)	95
TABELA A6. Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF05073)	96
TABELA A7. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF1008)	97
TABELA A8. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF1508)	98
TABELA A9. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF1708)	99
TABELA A10. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0409)	100
TABELA A11. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0509)	101
TABELA A12. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0709)	102
TABELA A13. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0909)	103
TABELA A14. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF501)	104
TABELA A15. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF601)	104
TABELA A16. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REFSOL1)	105
TABELA A17. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REFSOL2)	105
TABELA A18. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF701)	106
TABELA A19. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF501)	106
TABELA A20. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF605)	106
TABELA A21. Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF606)	107
TABELA A22. Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando o método desenvolvido neste trabalho (REF CNER501)	107
TABELA A23. Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando o método desenvolvido neste trabalho (REF CNER601)	107
TABELA A24. Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando o método desenvolvido neste trabalho (REF CNER701)	108
TABELA A25. Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando leite <i>in natura</i> (REF CNAT66)	108
TABELA A26. Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando leite <i>in natura</i> (REF CNAT70)	109
TABELA N1. Padrões usados para sistemas de medida de solubilidade à alta pressão	111
TABELA N2. Estrutura molecular esquemática e algumas propriedades do α -pineno e do d-limoneno	112
TABELA N3. Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado à 40 e 50°C (RICHTER & SOVOVÁ, 1993)	113
TABELA N4. Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado à 55°C (RICHTER & SOVOVÁ, 1993)	114

TABELA N5. Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado à 61,4 e 75 bar (RICHTER & SOVOVÁ, 1993)	115
TABELA N6. Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado à 308,2 e 315 K (DI GIACOMO <i>et al.</i> , 1989)	116
TABELA N7. Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado à 323,3 K (DI GIACOMO <i>et al.</i> , 1989)	116
TABELA N8. Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado à 318,2 e 323,3 K (MATOS & AZEVEDO, 1989)	117
TABELA N9. Solubilidade experimental para o cravo-da-índia (GERMER, 1989)	118
TABELA N10. Solubilidade experimental para o cravo-da-índia (RODRIGUES, 1996)	118
TABELA N11. Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração subcrítica com dióxido de carbono (66 bar e 16°C) (RODRIGUES, 1996)	119

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1: Óleos essenciais de maior consumo pela indústria de alimentos (BICK, 1986)

10

LISTA DE ABREVIATURAS

ROMANAS

A_r	- área da seção reta da coluna extratora (m^2)
d_a	- densidade aparente (kg/m^3)
d_r	- densidade real (kg/m^3)
H	- comprimento do leito (m)
m/m	- massa/massa
$m_{amostra}$	- massa da amostra (g)
$m_{esferas}$	- massa de esferas (g)
N	- transferência de massa por unidade de tempo (mol/s)
k_c	- coeficiente convectivo de transferência de massa ($mol/m^2 \cdot s$. s. mol/m^3)
P	- pressão (bar)
P_{amb}	- pressão ambiente (atm)
P_c	- pressão crítica (atm)
P_i	- pressão do gás na câmara i (atm)
PM	- peso molecular do gás carbônico (g/mol)
R	- constante dos gases ideais [(atm l)/(mol K)]
Q	- vazão de operação (m^3/s)
Q_{CO_2}	- vazão média do solvente na saída do tubo coletor (g CO_2 /min)
T	- temperatura ($^{\circ}C$)
T_{amb}	- temperatura ambiente (K)
T_c	- temperatura crítica ($^{\circ}C$)
t_{desl}	- tempo médio para deslocamento da película de sabão (min)
T_i	- temperatura do gás na câmara i ($^{\circ}C$)
t_r	- tempo de residência (s)
v/v	- volume/volume
V	- volume de sabão deslocado pelo solvente (l)

V_{amostra}	- volume ocupado pela amostra (m^3)
$V_{\text{célula}}$	- volume do gás que ocupa a célula (m^3)
V_{exp}	- volume experimental (m^3)
V_{final}	- volume final (ml)
V_i	- volume do gás na câmara i (m^3)
v_{int}	- velocidade intersticial (m/s)
v_s	- velocidade superficial do gás (m/s)
x_i	- fração molar do componente i (mol i/mol)
Y	- fração molar (mol A/mol(A+B))
y	- concentração mássica por unidade de volume no seio da fase fluida (mol/m^3)
y^*	- razão mássica por unidade de volume na interface entre as fases fluida e gasosa (mol/m^3)
Y^*	- solubilidade (razão molar relativa) (molA/molB)

GREGAS

ε	- porosidade do leito
γ	- relação de sólidos solúveis/sólidos totais (g/g)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AUTOR: Eng. Hosiberto Batista de Sant'Ana

TÍTULO: Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono

ORIENTADOR: Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Depto. de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - Outubro/1996

RESUMO

Um dos fatores que limita a aplicação da tecnologia de extração supercrítica para óleos essenciais é a carência de dados confiáveis da solubilidade desses compostos em solventes pressurizados, uma vez que, poucos dados em solventes supercríticos são conhecidos e, estes são freqüentemente contraditórios.

Neste trabalho, uma metodologia experimental foi desenvolvida para determinação da solubilidade de equilíbrio de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono à alta pressão. Para tal, foi utilizado um equipamento baseado no método dinâmico. Este trabalho determinou a faixa operacional de algumas variáveis hidrodinâmicas do processo, tais como: as características do leito (porosidade, tipo de empacotamento) e vazão do dióxido de carbono. Foram, também, estudados o tempo de contato prévio entre o dióxido de carbono e o soluto, assim como a razão sólidos solúveis/sólidos inertes empregada. Os resultados indicaram que: o empacotamento do leito com microesferas de vidro (48 mesh) e porosidade de 0,35 foi eficiente para o aumento da área efetiva de contato entre o soluto e a fase fluida; as vazões de dióxido de carbono compreendidas entre 0,04 e 0,25 l/min (0,07 e 0,45 g/min) não arrastaram as partículas do soluto, garantindo a saturação do dióxido de carbono no final da coluna extratora; o tempo de contato prévio entre as fases não alterou os valores medidos de solubilidade e a razão massa de óleo/massa de sólidos inertes compreendida entre 0,05 e 0,07 g/g foi suficiente para saturação do leito.

A reprodutibilidade deste equipamento foi testada a partir de medidas da solubilidade do d-limoneno em dióxido de carbono supercrítico, sendo esta reprodutibilidade igual a 12%. A comparação dos valores de solubilidade do d-limoneno (94,89% m/m) com trabalhos da literatura mostra um desvio médio de 35% para d-limoneno com uma pureza de 99% (m/m).

Palavras-chave: extração supercrítica, dióxido de carbono, solubilidade, leito fixo

MASTER OF SCIENCE THESIS

AUTHOR: Hosiberto Batista de Sant'Ana, Bac. Chem. Eng.

TITLE: Development of a method for determination of the solubility of the essential oils in compressed carbon dioxide

SUPERVISOR: Maria Angela de Almeida Meireles, PhD

Depto. of Food Engineering - FEA - UNICAMP - October - 1996

ABSTRACT

One of the factors that limits the application of supercritical technology (SC) to the extraction of essential oils is the lack of reliable solubility data of these solutes in compressed solvents. When these data are reported they often are contradictory.

In this work an experimental method was developed for measuring the equilibrium solubility of essential oils in compressed carbon dioxide. The data were measured with the dynamic method. The experimental work has focused on the determination of suitable ranges for the hydrodynamics process variables. It was determined the bed characteristics (porosity, kind of packing), the carbon dioxide flow rate, the contact time between carbon dioxide, and the ratio of solute to the mass of inert packing. The results shown that the bed should be packed with glass microspheres (48 mesh), the porosity should be about 0.35, the flow rate of carbon dioxide should be in the range of 0.04 to 0.25 l/min. (0.07 to 0.45 g/min.) to prevent the carriage of the solute phase, and allowing for the saturation of the carbon dioxide with the solute; the previous contact time between the phases did not affect the experimental values of the solubility, and the amount of solute in the extractor should be about 0.05 to 0.07 g/g of glass microspheres.

The reliability of the apparatus was tested by measuring the solubilities of d-limonene (94,89 % w/w) in supercritical carbon dioxide, with reproducibility of 12%. The results showed an average deviation of about 35% when compared to the literature works, which used d-limonene with purity of 99% (w/w).

Keywords: supercritical extraction, carbon dioxide, solubility, packed columns

Capítulo 1:
Introdução e Objetivos

1.1. Motivação

Atualmente, todo processo industrial é projetado de modo a satisfazer as limitações econômicas e ambientais impostas pela sociedade. É neste contexto que os processos extrativos usando fluidos supercríticos como solventes têm recebido atenção especial nas duas últimas décadas.

Algumas aplicações de fluidos supercríticos em processos industriais e as vantagens associadas à sua utilização nos processos de extração e separação já estão bem documentadas (McHUGH & KRUKONIS, 1986; BRENNECKE & ECKERT, 1989; BRUNNER, 1994).

As indústrias alimentícia e petrolífera vêm utilizando esta nova técnica sobretudo devido à rapidez e à completa separação do soluto, significando assim, uma reduzida contaminação de componentes voláteis pelo solvente residual, além de economia e alta seletividade (McHUGH & KRUKONIS, 1986). Já as indústrias farmacêuticas e bioquímicas a utilizam, particularmente, para evitar a decomposição térmica dos seus produtos e devido às grandes limitações do uso de solventes químicos (BRUNNER, 1994).

Notoriamente, o dióxido de carbono tem se apresentado como um solvente promissor para esse tipo de processo, devido às características bastante peculiares, tais como: é atóxico, é inerte, é de baixo custo, além de ser encontrado com abundância e alta pureza. Em adição, sua temperatura crítica é baixa, tornando-o ainda mais atrativo para a extração de produtos termolábeis.

A aplicação de fluidos supercríticos baseia-se, essencialmente, na habilidade da variação da densidade do solvente na proximidade do ponto crítico, permitindo que pequenas variações da pressão e/ou temperatura tenham grande influência sobre seu poder de solvatação. Assim, estas variáveis apresentam-se como dois dos parâmetros mais importantes na extração de uma dada substância (BRUNNER, 1994).

Na utilização destes fluidos, estão disponíveis características bastante singulares na separação de misturas multicomponentes, quer por diferenças de volatilidade (típico da destilação), quer por diferenças interativas entre os componentes da mistura e o solvente supercrítico (típico da extração líquido-líquido) (BRENNECKE & ECKERT, 1989).

O processo de extração de óleos essenciais é, na maioria das vezes, conduzido num extrator de leito fixo, onde a informação necessária para a resolução das equações de balanço de massa consiste na solubilidade da mistura no solvente extrativo (FOUST *et al.*, 1982).

Os métodos utilizados para tal medida podem ser agrupados em dois grupos: métodos de amostragem direta ou analítica (estático ou dinâmico) e métodos indiretos ou sintéticos.

São encontrados na literatura trabalhos que tratam de recentes revisões e classificações desenvolvidas nos métodos experimentais para a investigação do equilíbrio de fases à alta pressão. Como, por exemplo, FORNARI *et al.* (1990) e DORHN & BRUNNER (1995), que compilaram dados de equilíbrio à alta pressão no período de 1978 a 1987 e 1988 a 1993, respectivamente, utilizando trabalhos dos mais importantes na área de termodinâmica e engenharia química.

1.2. Objetivos

Devido ao interesse na coleta de dados de equilíbrio à alta pressão, foi desenvolvida uma metodologia para a medida da solubilidade de componentes de óleos essenciais em CO₂ pressurizado. Para isto, foi realizada uma modificação no equipamento de extração em leito fixo utilizado por RODRIGUES (1996) na sua tentativa em medir experimentalmente a solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*).

Neste estudo, foram identificadas e estudadas condições hidrodinâmicas de trabalho que não afetassem a medida de solubilidade. Dentre estas condições, podem ser citadas: tipo de recheio utilizado na coluna de extração, porosidade do leito, relação de soluto/sólido inerte, vazão de solvente e tempo de contato prévio entre as fases soluto e solvente pressurizado.

1.3. Organização do trabalho

Esta dissertação está organizada como segue.

No Capítulo 2 são apresentados os aspectos teóricos mais relevantes para a compreensão do processo de extração supercrítica, bem como uma revisão do estado-da-arte em que se encontram os métodos experimentais utilizados para as medidas de solubilidade de solutos em solventes supercríticos.

No Capítulo 3 segue o desenvolvimento da metodologia experimental empregada na determinação da solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado.

No Capítulo 4 são mostrados e analisados os resultados obtidos para os vários experimentos realizados, evidenciando a influência das condições hidrodinâmicas de operação na medida de solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono à alta pressão.

No Capítulo 5 é apresentada a metodologia para determinação da solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado desenvolvida neste trabalho.

No Capítulo 6 encontram-se as conclusões e são colocadas as sugestões para trabalhos futuros seguindo a mesma linha de pesquisa.

O APÊNDICE A contém o conjunto dos resultados obtidos na sua totalidade, apresentados sob a forma de tabelas.

O ANEXO 1 contém informações sobre os diversos padrões utilizados para medida da reprodutibilidade e eficiência de métodos usados para a medida da solubilidade de solutos em solventes pressurizados.

O ANEXO 2 apresenta algumas características e propriedades dos componentes de óleos essenciais usados como padronizadores do método adotado para medida de solubilidade.

Os ANEXOS 3 e 4 apresentam dados experimentais de solubilidade de dois componentes de óleos essenciais, a saber: o α -pineno e o d-limoneno, respectivamente, usados como referência neste trabalho.

O ANEXO 5 apresenta dados experimentais de solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) usados para comparação com o método proposto neste trabalho.

O ANEXO 6 apresenta a composição média do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtido por extração subcrítica com dióxido de carbono.

Capítulo 2:

Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

2.1. O estado supercrítico

Um fluido supercrítico é aquele que se encontra a uma temperatura e pressão acima de sua temperatura e pressão críticas, representado na FIGURA 2.1 (SMITH & van NESS, 1980).

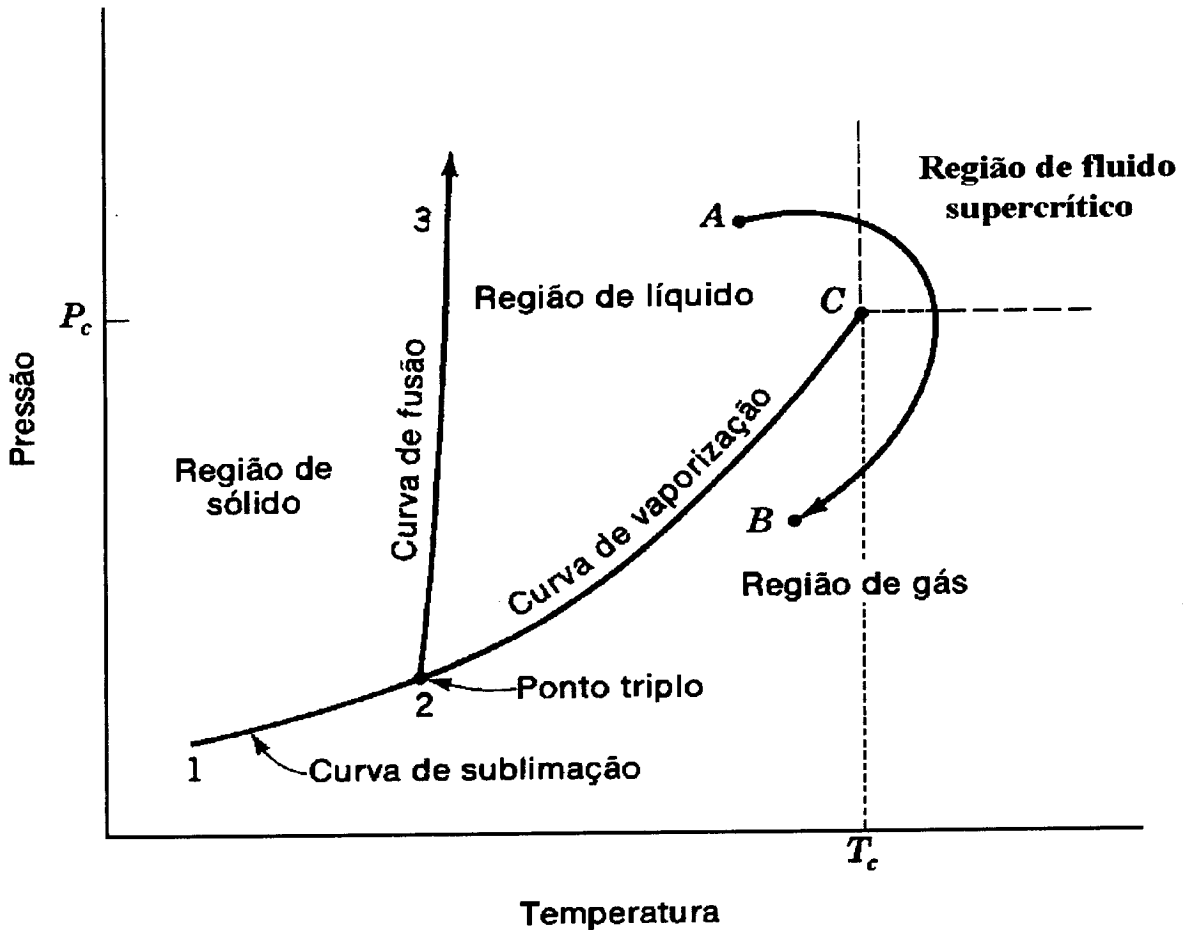


FIGURA 2.1: Diagrama de fases pressão-temperatura (SMITH & van NESS, 1980)

Os fluidos homogêneos são geralmente divididos em duas classes: líquidos e gases. No ponto crítico, a distinção não pode ser feita nitidamente, pois as duas fases se tornam indistinguíveis. As curvas de fusão, sublimação e vaporização representam as condições necessárias para a coexistência de duas fases em equilíbrio. A curva de vaporização 2-C termina no ponto C (ponto crítico) de coordenadas P_c (pressão crítica) e T_c (temperatura crítica), que representam as maiores temperatura e pressão nas quais uma substância pura pode apresentar o equilíbrio líquido-vapor. A região assinalada pelas retas tracejadas representa o estado de fluido supercrítico (SMITH & van NESS, 1980).

A FIGURA 2.1, no entanto, não fornece informações sobre o volume do sistema, mostrando simplesmente as fronteiras bifásicas do plano pressão-temperatura. Sabendo-se que o poder de dissolução dos fluidos supercríticos está intimamente relacionado com a densidade na região crítica, representar o comportamento densidade-pressão de uma substância pura como a pressão e a temperatura torna-se mais representativo (BRENNECKE & ECKERT, 1989), conforme apresentado na FIGURA 2.2.

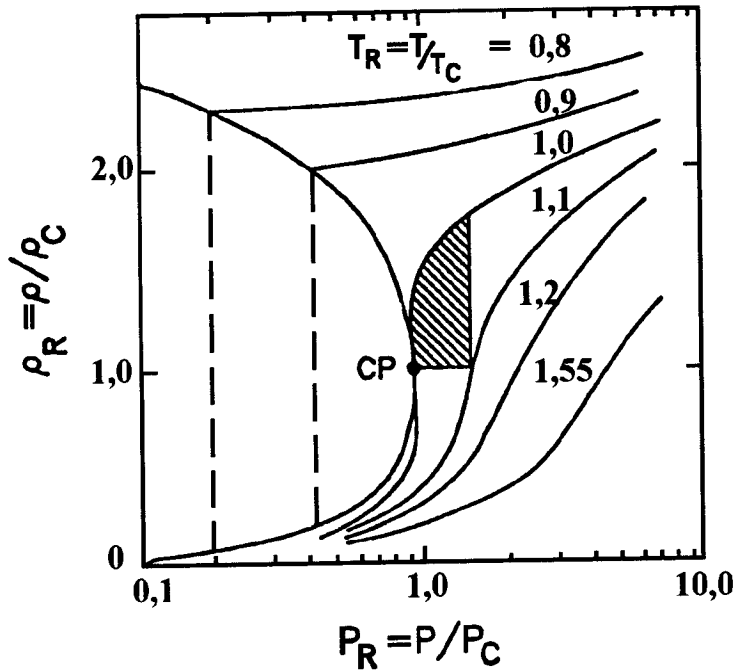


FIGURA 2.2: Diagrama de fases de um componente puro na proximidade do ponto crítico (BRENNECKE & ECKERT, 1989).

Pode ser observado na FIGURA 2.2 que uma pequena mudança na pressão resulta numa grande variação na densidade do solvente e, conseqüentemente, do seu poder de solubilização (BRENNECKE & ECKERT, 1989).

Existe uma grande variedade de solventes que apresentam o comportamento acima representado quando pressurizados (FORNARI *et al.*, 1990 e DORHN & BRUNNER, 1995), dentre estes, muitos são gases ou líquidos. Alguns solventes supercríticos típicos estão listados na TABELA 2.1 (McHUGH & KRUKONIS, 1986).

TABELA 2.1: Condições críticas para vários solventes supercríticos

solventes	temperatura crítica	pressão crítica
	(°C)	(atm)
dióxido de carbono	31,1	72,8
etano	32,3	48,2
etileno	9,3	49,7
propano	96,7	41,9
propileno	91,9	45,6
ciclohexano	280,3	40,2
isopropanol	235,2	47,0
benzeno	289,0	48,3
tolueno	318,6	40,6
p-xileno	343,1	34,7
clorotrifluormetano	28,9	38,7
triclorofluormetano	198,1	43,5
amônia	132,5	111,3
água	374,2	217,6

O melhor solvente para ser utilizado nos processos de extração à alta pressão é aquele que consegue solubilizar o soluto presente em um substrato e que não promova alterações químicas na matriz sólida ou no soluto (McHUGH & KRUKONIS, 1986).

MELO (1994) comenta que a escolha do solvente é uma decisão bastante criteriosa, indicando os itens abaixo como decisivos neste processo, como segue:

- fatores que caracterizam a separação;
- fatores que afetam o funcionamento do equipamento de extração;
- fatores econômicos.

O dióxido de carbono tem se apresentado como um solvente bastante apropriado por apresentar condições críticas amenas (T_c e P_c), que são características bastante úteis na indústria de alimentos. Além disso, é atóxico, inerte, tem custo baixo e é encontrado em abundância e com alta pureza. Apresenta ainda como propriedades físicas: alta volatilidade, alta difusividade, baixa viscosidade e pequena entalpia de vaporização (McHUGH & KRUKONIS, 1986 e BRUNNER, 1994).

FORNARI *et al.* (1990) e DORHN & BRUNNER (1995) indicaram entre 1978 e 1993, a grande tendência do uso do dióxido de carbono como solvente, classificando inúmeros

sistemas que o utilizaram na extração com fluidos supercríticos, conforme aparece na TABELA 2.2.

TABELA 2.2: Número de referências usando o dióxido de carbono em sistemas à alta pressão

sistemas	FORNARI <i>et al.</i> (1990) ³⁾	DORHN & BRUNNER (1995) ⁴⁾
binário ¹⁾	98	391
binário ²⁾	13	34
ternário	40	121 ⁵⁾ 45 ⁶⁾
multicomponente	5	43

1) Dióxido de carbono CO₂ usado como solvente, ou seja, sistemas CO₂ + X; 2) Dióxido de carbono usado como soluto, ou seja, sistemas Y + CO₂; 3) Período 1978-1987; 4) Período 1988-1993; 5) Dióxido de carbono usado como solvente, ou seja, sistemas CO₂ + X + Z; 6) Dióxido de carbono usado como soluto, ou seja, sistemas Y + CO₂ + Z.

2.2. Óleos essenciais

Baseado na *Technical for the Flavour Industry*^{*}, óleo essencial é uma substância volátil que é extraída por técnicas específicas de plantas aromáticas de uma mesma variedade e espécie botânica. Também pode-se defini-lo como misturas de compostos orgânicos, na maioria hidrocarbonetos acíclicos, cíclicos, derivados oxigenados e alguns contendo nitrogênio ou enxofre na molécula.

Os compostos isolados de óleos essenciais de diversas plantas e animais podem ser divididos em: terpenos, derivados de benzeno, hidrocarbonetos de cadeias retas e miscelânea destes.

O método empregado na extração de componentes de óleo essencial indicará a qualidade do óleo produzido. Dentre os processos mais empregados estão: prensagem a frio, extração com arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com fluidos supercríticos, que tem recebido muita atenção nos últimos anos (BULLEY *et al.*, 1984; LEE *et al.*, 1986; GERMER, 1989; FERREIRA, 1991; QUEIROZ, 1993; MONTEIRO, 1995; RODRIGUES, 1996; dentre outros).

Os óleos essenciais são usados em muitas indústrias para conferir aromas e odores especiais a inúmeros produtos, tais como: perfumes, cosméticos, sabonetes, desodorantes, condimentos

* Adotada pela Organização Mundial de Saúde, segundo a referência do Centro de Comércio Internacional. *Los mercados de algunos aceites esenciales y oleorresinas*, Ginebra: UNCTAD-GATT, 1974. 321p.

e doces. Alguns produtos têm propriedades farmacológicas e são utilizados como bactericidas, sedativos, expectorantes, estimulantes dentre outros (BICK, 1986).

Na indústria alimentícia os óleos essenciais estão ligados ao seu uso como matéria-prima na composição de uma vasta quantidade de aromatizantes. No QUADRO 1 estão listados alguns usos específicos (BICK, 1986).

QUADRO 1: Óleos essenciais de maior consumo pela indústria de alimentos (BICK, 1986)

laranja, lima, limão, tangerina	sorvetes, licores, balas, caramelos e similares, biscoitos doces, bombons, pós para refresco, refrescos e refrigerantes
<i>menta arvensis</i> , <i>menta piperita</i> , <i>menta spicata</i>	gomas de mascar, balas, caramelos e similares, licores
amêndoas	biscoitos, doces, bombons
anis	balas, caramelos e similares, biscoitos, doces, bombos, licores
canela	balas, caramelos e similares, biscoitos, temperos, embutidos
cravo	balas, caramelos e similares, picles, salgadinhos, embutidos
noz-moscada	biscoitos, doces, bombons, salgadinhos, temperos, embutidos
óleos essenciais de especiarias de maior uso em embutidos, molhos, temperos e sopas: alho, canela, cardomomo, cebola, coentro, cominho, cravo, gengibre, louro, manjerona, noz-moscada, orégano, pimenta, salsão, dentre outros.	

No comércio mundial existem entre 80 e 90 óleos essenciais desconsiderando-se as variedades, como por exemplo, Citronela Ceilão e Citronela Java, ou óleos cítricos de diversas procedências (KIEFER, 1986).

Graças à grande diversidade de sua flora, o Brasil concorre com um número considerável de óleos essenciais no mercado. Estes são produzidos a partir de: gramíneas (citronela e capim-

limão); plantas de folhas largas (patchouly e hortelã); cascas de frutas cítricas (lima, laranja, tangerina, mandarina, bergamota e pomelo); madeiras de árvores (cabriúva, copaíba, pau-rosa, canela e sassafrás); folhas de árvores (*Eucalipitus citrodora*, *Eucalipitus staigerina* e *Eucalipitus globulus*); frutos (cravo); raízes (vetiver) e sementes (KIEFER, 1986).

2.3. Solubilidade em solventes supercríticos

Quando se coloca em contato duas fases de composições diferentes, pode ocorrer a transferência de massa de componentes de uma fase para a outra. Esta é a base física das operações de transferência de massa. Se estas fases ficarem em contato durante um intervalo de tempo suficiente, acabam por atingir um estado de equilíbrio, algumas vezes denominado de solubilidade.

É nesta diferença na composição das fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou uma diferença na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam algumas operações unitárias, tais como: destilação, adsorção, absorção, dessorção, separação por membranas, extração sólido-líquido, extração líquido-líquido e, também, os processos de extração envolvendo fluidos supercríticos.

McHUGH & KRUKONIS (1986) e BRUNNER (1994) mostram a potencialidade considerável desta tecnologia. Constatando-se, mesmo assim, que ainda há uma carência de dados relativos à solubilidade e a taxa de transferência de massa na literatura, dificultando o desenvolvimento deste processo em escala industrial.

O conhecimento da solubilidade de componentes de baixa volatilidade em solventes supercríticos é de extremo interesse na extração com fluido pressurizado, como por exemplo no isolamento e purificação de fármacos (TSAI & TSAI, 1995). É neste sentido que os dados de solubilidade de produtos naturais em solventes pressurizados são de essencial importância, estando ainda pouco disponíveis.

Há métodos disponíveis para estimar os dados de solubilidade e transferência de massa, capazes de prever a natureza qualitativa do comportamento soluto-solvente supercrítico, entretanto estes não se apresentam precisos no aspecto quantitativo (GURDIAL & FOSTER, 1991). SHENG *et al.* (1992) associam esta dificuldade à grande diferença de tamanho e às interações moleculares entre o soluto e o solvente.

Assim, até que um formalismo termodinâmico esteja desenvolvido para permitir a predição e a determinação dos dados de equilíbrio de fases em fluidos pressurizados, necessita-se de extensivos ensaios experimentais em laboratório (GURDIAL & FOSTER, 1991).

A solubilidade de um soluto, em geral, é função da densidade do solvente. Para um solvente líquido, perto do estado crítico, a densidade aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, sendo fortemente dependente desta variável e apresentando pequena variação em relação à pressão. Acima da temperatura crítica a densidade tanto é dependente da temperatura como da pressão, aumentando com o aumento da pressão e diminuindo com o aumento da temperatura, conforme descreve MARENTIS (1988) citado por FERREIRA (1996).

Uma das maneiras de interpretar a variação da solubilidade com a densidade é à luz da Teoria do Parâmetro de Solubilidade. Esta teoria prevê que a solubilidade máxima de um dado soluto é atingida quando os parâmetros de solubilidade do soluto e do solvente se igualam (ESQUÍVEL, 1994).

Qualquer variação de pressão que aumente a densidade do solvente supercrítico aumenta o seu poder de solvatação, a solubilidade de um dado soluto e também o número de compostos solúveis. A FIGURA 2.3 mostra a variação da densidade do dióxido de carbono com a pressão para várias temperaturas.

O efeito da temperatura na solubilidade de um soluto num fluido pressurizado, depende de três fatores:

- a densidade do solvente;
- a pressão de vapor do soluto;
- o ponto de fusão do soluto.

Assim, a variação da solubilidade com a temperatura é consequência da conjunção dos três fatores, sendo principais os efeitos da densidade e da pressão de vapor (para as faixas de pressão e temperatura comumente utilizados na extração supercrítica). Cada fator faz variar separadamente e de modo inverso a solubilidade (o aumento da temperatura diminui a densidade do solvente e aumenta a volatilidade do soluto). Este fenômeno pode ser melhor entendido no exemplo seguinte, FIGURA 2.4, descrito por McHUGH & KRUKONIS (1986).

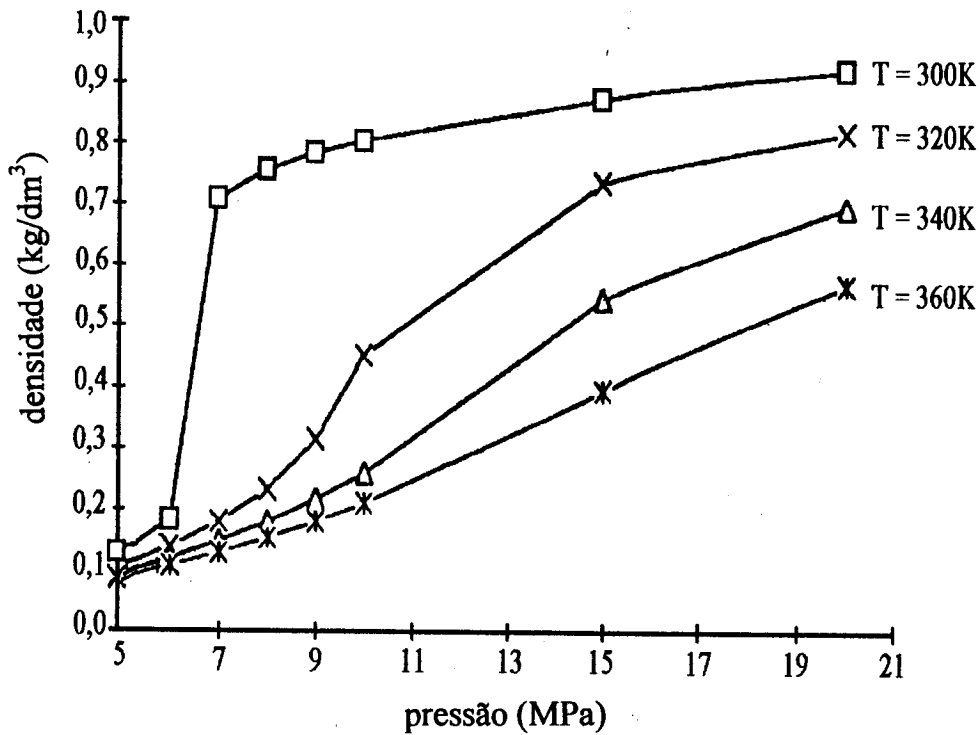


FIGURA 2.3: Variação da densidade do CO₂ com a pressão (ANGUS, 1976)

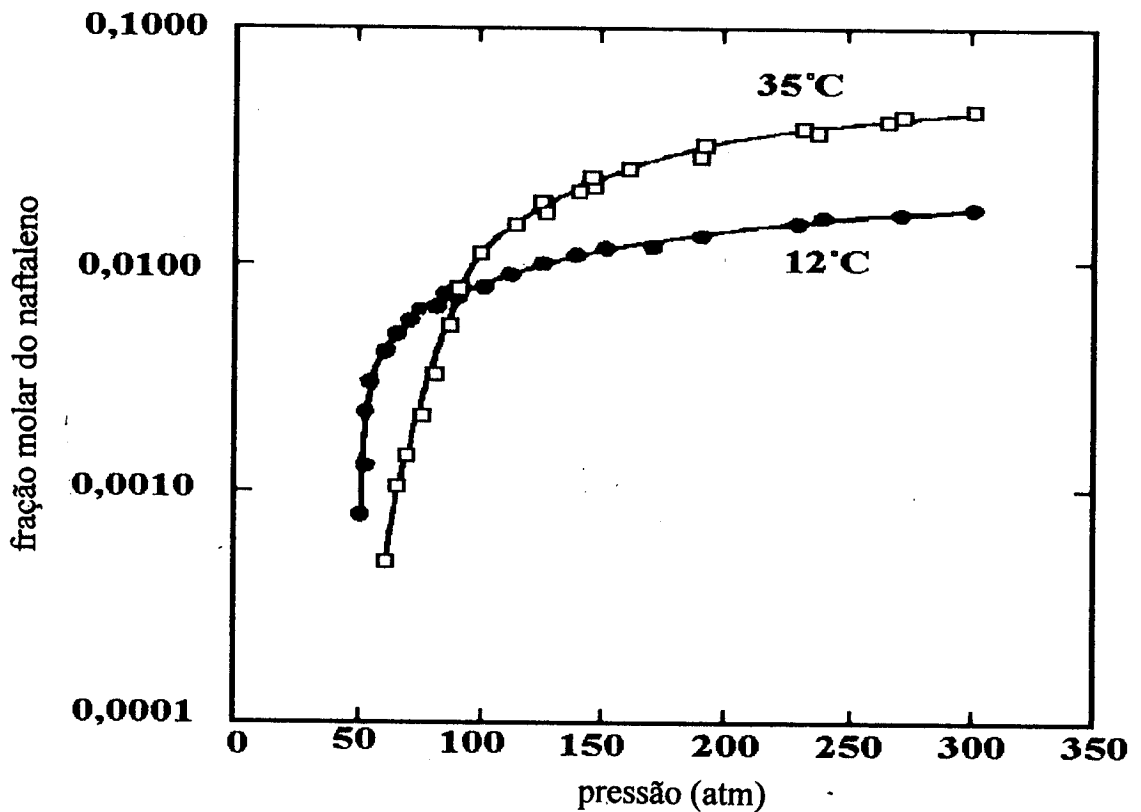


FIGURA 2.4: Comportamento da solubilidade do naftaleno sólido em etileno supercrítico (McHUGH & KRUKONIS, 1986)

Nesta figura pode-se observar o grande espectro de solvatação, característica de fluidos supercríticos. Na temperatura de 12°C ($T_R = 1,01$) a solubilidade do naftaleno sólido em etileno supercrítico aumenta drasticamente quando a pressão é elevada a 50 atm ou mais. Em pressões menores que esta, a solubilidade do naftaleno é extremamente baixa, como seria esperado para a solubilidade de um sólido em um gás. A pressões muito maiores que 90 atm, a solubilidade do naftaleno em etileno atinge um valor limite em torno de 1,5 mol%. O comportamento da solubilidade ao longo desta isoterma pode ser interpretado por consideração da isoterma de temperatura reduzida igual a 1,0, mostrada na FIGURA 2.2. É importante notar que a isoterma a 12°C tem a mesma forma característica da isoterma de densidade reduzida 1,0.

Quando se observa a isoterma a 35°C ($T_R = 1,09$) na FIGURA 2.4, pode-se notar que o comportamento da solubilidade não é tão sensível para a região de pressão próxima de 50 atm, como para a isoterma a 12°C. Entretanto, a pressões maiores que 100 atm, onde o etileno exibe uma densidade semelhante a líquidos, a isoterma a 35°C atinge um valor limite de solubilidade (aproximadamente 5 mol%).

A pressões maiores que 150 atm ($P_R = 3$), a variação da densidade do etileno supercrítico nas isotermas de 12°C ($T_R = 1,01$) e de 35°C ($T_R = 1,09$) não é muito grande (ver FIGURA 2.4). O cruzamento das isotermas a 12°C ($T_R = 1,01$) e a 35°C ($T_R = 1,09$) representa o fenômeno da retrogradação. A influência da temperatura na solubilidade é determinada pela combinação dos efeitos de densidade do solvente e pressão de vapor do soluto. Para pressões acima de 100 atm no sistema naftaleno-etileno, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a pressões menores, o efeito do aumento da temperatura provoca a diminuição da solubilidade. Esta pressão delimita a região de retrogradação. Este comportamento ocorre porque acima de 100 atm, a densidade do etileno é insensível à variação da temperatura e o efeito dominante é a pressão de vapor do naftaleno que aumenta com a temperatura, aumentando assim a solubilidade. A pressões menores que 100 atm o efeito da densidade é superior ao da pressão de vapor, pois a densidade é sensível à temperatura, ou seja, a diminuição de densidade (com o aumento da temperatura) domina e a solubilidade cai. Esses dados de solubilidade evidenciam os dois fatores que afetam a solubilidade dos sólidos nos fluidos supercríticos: a densidade do fluido supercrítico e a pressão de sublimação do sólido.

2.4. Métodos para determinação experimental da solubilidade

O objetivo da medida de equilíbrio de fases é determinar os valores das variáveis intensivas: temperatura, pressão e composição de equilíbrio de todas as fases sob condições de equilíbrio termodinâmico.

Vários autores têm classificado os métodos experimentais para estudo do equilíbrio de fases, com ênfase principal aos trabalhos apresentados por McHUGH & KRUKONIS (1986), FORNARI *et al.* (1990), BRUNO (1991), BRUNNER (1994) e DORHN & BRUNNER (1995). De maneira bastante generalizada, os métodos experimentais para a investigação do equilíbrio de fases à alta pressão podem ser divididos em duas classes, dependendo de como a composição é determinada: métodos sintéticos (ou indiretos) e métodos analíticos (ou por amostragem direta).

Os métodos sintéticos baseiam-se no preparo de uma mistura de composição conhecida e na observação das fases na célula de equilíbrio, ou seja, a amostragem não é necessária. Já os métodos analíticos envolvem a determinação das composições das fases coexistentes. Isto pode ser realizado por amostragem de cada uma das fases e pela análise fora da célula de equilíbrio a uma pressão normal ou pelo uso de métodos físico-químicos de análise dentro da própria célula de equilíbrio, como por exemplo os métodos espectrométricos.

No primeiro caso, a dificuldade principal para utilização do método reside na síntese das misturas e no segundo, na escolha dos métodos de análise. McHUGH & KRUKONIS (1986) apresentaram uma série de vantagens e desvantagens associadas ao uso desses métodos.

Por razões técnico-experimentais deu-se maior ênfase ao método analítico-dinâmico. Neste método, a fase condensada permanece na célula de equilíbrio, enquanto a fase gasosa flui através da célula. Durante o tempo de residência da fase gasosa na célula, uma concentração de equilíbrio é estabelecida na fase gasosa, bem como na fase condensada, só então amostras são coletadas e analisadas.

De maneira bastante simplificada, o método de medida de solubilidade pelo método analítico-dinâmico segue o esquema apresentado na FIGURA 2.5. O solvente fluido é alimentado em um compressor na pressão do cilindro. Em seguida, há um tanque de equilíbrio, que minimiza pulsações na pressão causadas pelo compressor. Ao ser atingida a pressão desejada, o fluido

então passa por uma célula de extração termostatzada. O extrator contém o soluto, no caso de sólidos pode ser o próprio recheio da coluna e para solutos líquidos este pode estar adsorvido em outro material sólido (inerte) ou ainda distribuído em múltiplas camadas. O fluido dissolve, ou melhor, solubiliza o soluto na célula extratora, e é expandido através de uma válvula micrométrica aquecida, onde o soluto precipita da solução. O soluto é então coletado, e é determinado por métodos gravimétricos ou por alguma outra técnica analítica. O volume do solvente descomprimido que deixa a seção de coleta é medido usando um totalizador de fluxo, seja “wet” ou “dry” “testmeter” ou por anemômetro integrado, ou por medida da taxa de fluxo, anotando-se o tempo em que a coleta foi realizada.

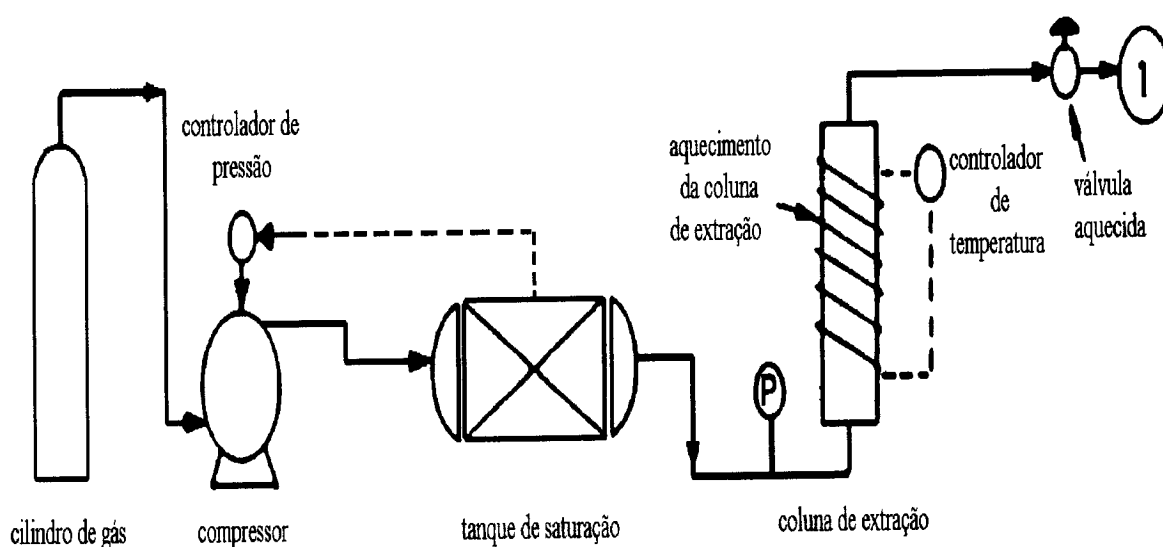


FIGURA 2.5: Diagrama esquemático do método analítico-dinâmico (BRUNO, 1991)

Poucas modificações têm sido encontradas na literatura, com relação ao esquema generalizado (FIGURA 2.5), no que diz respeito ao tipo de célula de equilíbrio usada, sistema de coleta de amostras e método de análise empregado, como listado nas TABELAS 2.3 e 2.4.

Em geral, os processos de medida de solubilidade pelo método analítico-dinâmico utilizam um leito fixo de partículas que consiste de um arranjo de partículas dispostas em determinado espaço e forma, no qual o fluido passa, sem arrastá-las. Dessa forma, favorece o aumento da área efetiva de contato entre o soluto e a fase fluida, prevenindo o arraste do soluto, além de evitar a compactação do soluto (no caso onde este seja sólido).

Este tipo de configuração fornece condições ótimas para vários processos de operação de sistemas multifásicos, bastante comuns nas indústrias química e alimentícia, incluindo:

absorção, reações catalíticas, combustões, gaseificação, pirólise, secagem, sublimação, trocas iônicas etc.

Para processos de extração em leito fixo, a informação necessária para a resolução das equações de balanço de massa é a solubilidade da mistura no solvente. A transferência de massa por unidade de tempo é expressa pela equação (2.1):

$$N = kc (y - y^*) \quad (2.1)$$

onde:

$(y - y^*)$: é o gradiente para operações de transferência de massa em que há contato entre fases, sendo a diferença de concentração do soluto no seio da fase fluida e a que é percebida na interface entre as fases fluida e gasosa (mol/m^3);

kc : é o coeficiente convectivo de transferência de massa ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$).

Para o projeto de processos é também importante o conhecimento da solubilidade de componentes de óleo essencial, ou seja, a solubilidade da mistura dos componentes no dióxido de carbono líquido. A maioria dos constituintes dos óleos essenciais são líquidos a condições ambientes ($20\text{-}30^\circ\text{C}$ e 100 kPa), por isso o equilíbrio de fases pode ser considerado como o equilíbrio líquido-líquido entre a fase óleo e a fase solvente (MEIRELES & NIKOLOV, 1994).

Para óleos essenciais e vegetais o processo de extração será provavelmente conduzido em um extrator de leito fixo, em que é necessário o conhecimento da solubilidade em função da pressão e da temperatura de operação, ou seja:

$$Y^* = f(T, P, x_i) \quad (2.2)$$

em que Y^* é a solubilidade (concentração molar relativa), T é a temperatura, P a pressão, e x_i a fração molar do óleo dissolvido no material sólido.

Vários autores têm publicado valores de solubilidades em fluidos pressurizados para uma série de solutos (FORNARI *et al.*, 1990 e DORHN & BRUNNER, 1995). Alguns, dentre eles, têm conduzido seus experimentos diretamente com o leito formado pelo produto *in natura* (BULLEY *et al.*, 1984; LEE *et al.*, 1986; GERMER, 1989; FERREIRA, 1991; QUEIROZ, 1993 e FERREIRA, 1996).

TABELA 2.3: Descrição das células de equilíbrio e suas dimensões utilizadas para determinação da solubilidade pelo método analítico-dinâmico

referência	descrição das colunas	dimensão
van LEER & PAULAITIS (1980)	duas colunas em série (primeira: leito empacotado + solvente; segunda: equilíbrio)	n.i. ¹⁾
KURNIK <i>et al.</i> (1981)	coluna única	1,8 cm d.i. ²⁾ ; 30 cm comp. ³⁾ .
BULLEY <i>et al.</i> (1984)	coluna única	10 cm ³
KRUKONIS & KURNIK (1985)	coluna única	1,8 cm d.i.; 30 cm comp.
CHIMOWITZ & PENNISI (1986)	coluna única	1,75 cm d.i.; 30,5 cm comp.
KRAMER & THODOS (1988)	coluna única	1,31 cm d.i.; 20,32 cm comp.
SCHAEFFER <i>et al.</i> (1988)	coluna única	n.i.
DI GIACOMO <i>et al.</i> (1989)	duas colunas	8 cm comp.; 100 cm ³
DIMITRELIS & PRAUSNITZ (1989)	coluna única	n. i.
KRAMER & THODOS (1989)	coluna única	1,31 cm d.i.; 20,32 cm comp.
OHGAKI <i>et al.</i> (1989)	coluna única	200 cm ³
GURDIAL & FOSTER (1991)	três colunas (duas delas sem visor e uma com visor)	20 cm comp.; 9,5 cm ³ (colunas sem visor)
IWAI <i>et al.</i> (1991)	duas colunas em série	3 cm d.i.; 45 cm comp.; 315 cm ³
LI <i>et al.</i> (1991)	coluna única	4,5 cm d.i.; 31 cm comp.
SUZUKI <i>et al.</i> (1991)	coluna única (com visores)	300 cm ³
YUN <i>et al.</i> (1991)	quatro colunas de equilíbrio e uma outra com visor	n.i.

1) nenhuma informação é citada à respeito; 2) diâmetro interno; 3) comprimento

TABELA 2.3: (continuação) Descrição das células de equilíbrio e dimensão utilizadas para determinação da solubilidade pelo método analítico-dinâmico

referência	descrição das colunas	dimensão
LIONG <i>et al.</i> (1992)	duas células (uma com e outra sem visor)	1,9 cm d.i.; 20 cm comp.
MAHESHWARI <i>et al.</i> (1992) ⁴	coluna única	1 cm d.i.; 20 cm comp.
	três colunas	50 cm ³ em série (duas delas) + 8 cm ³ (outra coluna)
YAU & TSAI (1992)	coluna única	1,93 cm d.i.; 30 cm comp.
IWAI <i>et al.</i> (1993)	duas colunas em série	3 cm d.i.; 45 cm comp.; 315 cm ³
RICHTER & SOVOVÁ (1993)	colunas de equilíbrio variáveis entre 1 e 3	12 cm ³
YAU & TSAI (1993)	coluna única	1,93 cm d.i.; 30 cm comp.
MACNAUGHTON & FOSTER (1994)	coluna única	n.i.
YAU & TSAI (1994a)	coluna única	1,93 cm d.i.; 30 cm comp.
YAU & TSAI (1994b)	coluna única	1,93 cm d.i.; 30 cm comp.
MACNAUGHTON <i>et al.</i> (1995)	coluna única	n.i.
SUOQI <i>et al.</i> (1995)	duas colunas (uma pré-coluna e outra pressurizada)	0,46 cm d.i.; 15 cm comp.
TSAI & TSAI (1995)	duas colunas em série	1,93 cm d.i.; 30 cm comp.

4) MAHESHWARI *et al.* (1992) utilizou dois arranjos distintos para efetuar suas medidas de solubilidade

TABELA 2.4: Descrição dos sistemas de coleta e análise utilizados para determinação da solubilidade pelo método analítico-dinâmico

referência	sistema de coleta	método de análise
van LEER & PAULAITIS (1980)	coletor resfriado	gravimétrica (n.i. ¹⁾)
KURNIK <i>et al.</i> (1981)	dois tubos em U resfriados em sequência	gravimétrica (± 5 mg) ²⁾
BULLEY <i>et al.</i> (1984)	on line	detector de ionização
KRUKONIS & KURNIK (1985)	tubos em U	gravimétrica (n.i.)
CHIMOWITZ & PENNISI (1986)	tubos em U	gravimétrica (± 1 mg)
LEE <i>et al.</i> (1986)	tubo coletor	gravimétrica (n.i.)
KRAMER & THODOS (1988)	tubos coletores resfriados	gravimétrica (n.i.)
SCHAEFFER <i>et al.</i> (1988)	tubo coletor resfriado	gravimétrica ($\pm 0,1$ mg) cromatográfica
DI GIACOMO <i>et al.</i> (1989)	tubo coletor resfriado	cromatográfica
DIMITRELIS & PRAUSNITZ (1989)	tubos coletores on line	gravimétrica (n.i.) cromatográfica
KRAMER & THODOS (1989)	tubos coletores	gravimétrica (n.i.)
OHGAKI <i>et al.</i> (1989)	tubo coletor resfriado	gravimétrica ($\pm 1\%$)
GURDIAL & FOSTER (1991)	filtro de 2 μ m	gravimétrica ($\pm 0,5$ mg)
IWAI <i>et al.</i> (1991)	tubo em U resfriado	gravimétrica (n.i.)
LI <i>et al.</i> (1991)	dois tubos coletores resfriados em U	gravimétrica (± 1 mg) espectrométrica

1) nenhuma informação é citada à respeito; 2) precisão da medida de massa utilizada

TABELA 2.4: (continuação) Descrição dos sistemas de coleta e análise utilizados para determinação da solubilidade pelo método analítico-dinâmico

referência	sistema de coleta	método de análise
SUZUKI <i>et al.</i> (1991)	tubo coletor	cromatográfica
YUN <i>et al.</i> (1991)	filtro de 2 μm	gravimétrica ($\pm 0,05$ mg)
LIONG <i>et al.</i> (1992)	tubo coletor	gravimétrica ($\pm 0,1$ mg)
MAHESHWARI <i>et al.</i> (1992)	tubo coletor resfriado	gravimétrica
YAU & TSAI (1992)	tubos coletores resfriados	gravimétrica (n.i.)
IWAI <i>et al.</i> (1993)	tubo em U resfriado	gravimétrica (n.i.)
RICHTER & SOVOVÁ (1993)	tubo coletor	gravimétrica (n.i.)
YAU & TSAI (1993)	tubos coletores resfriados	gravimétrica (n.i.)
MACNAUGHTON & FOSTER (1994)	filtro de 5 μm	gravimétrica ($\pm 0,2$ mg)
YAU & TSAI (1994a)	tubos coletores resfriados	gravimétrica ($\pm 0,1$ mg)
YAU & TSAI (1994b)	dois frascos coletores em série resfriados	gravimétrica ($\pm 0,1$ %)
MACNAUGHTON <i>et al.</i> (1995)	massa acumulada na válvula e no filtro	gravimétrica ($\pm 0,2$ mg)
SUOQI <i>et al.</i> (1995)	on line	cromatográfica
TSAI & TSAI (1995)	dois coletores em série resfriados	gravimétrica ($\pm 0,1$ mg)

BULLEY *et al.* (1984) e LEE *et al.* (1986) observaram em processos de extração de óleo de canola com CO_2 à alta pressão que a solubilidade do soluto não é função da quantidade de material presente na matriz sólida, evidenciando que o sólido se comporta como uma matriz inerte, sem interações com o soluto. O inconveniente nesses casos é que não se pode controlar a composição da mistura extraída e, como a matriz sólida não é totalmente inerte ao soluto em estudo, certo grau de retenção preferencial pode ser evidenciado, alterando os valores da concentração de equilíbrio encontrados.

Talvez por essa razão, a maioria dos dados de solubilidade encontrados na literatura foram obtidos com o uso de um leito totalmente inerte, das mais variadas procedências e materiais, como pode ser constatado na TABELA 2.5.

Em colunas empacotadas que operam com fluxo de gás em líquidos, vários fenômenos hidrodinâmicos importantes ocorrem, que para operações envolvendo gases pressurizados ainda não estão bem definidos, modificando assim, a transferência de massa (afetando a medida de solubilidade), devido à superfície miniaturizada, à geometria complexa e às interações multicomponentes entre as fases, como indicado na FIGURA 2.6.

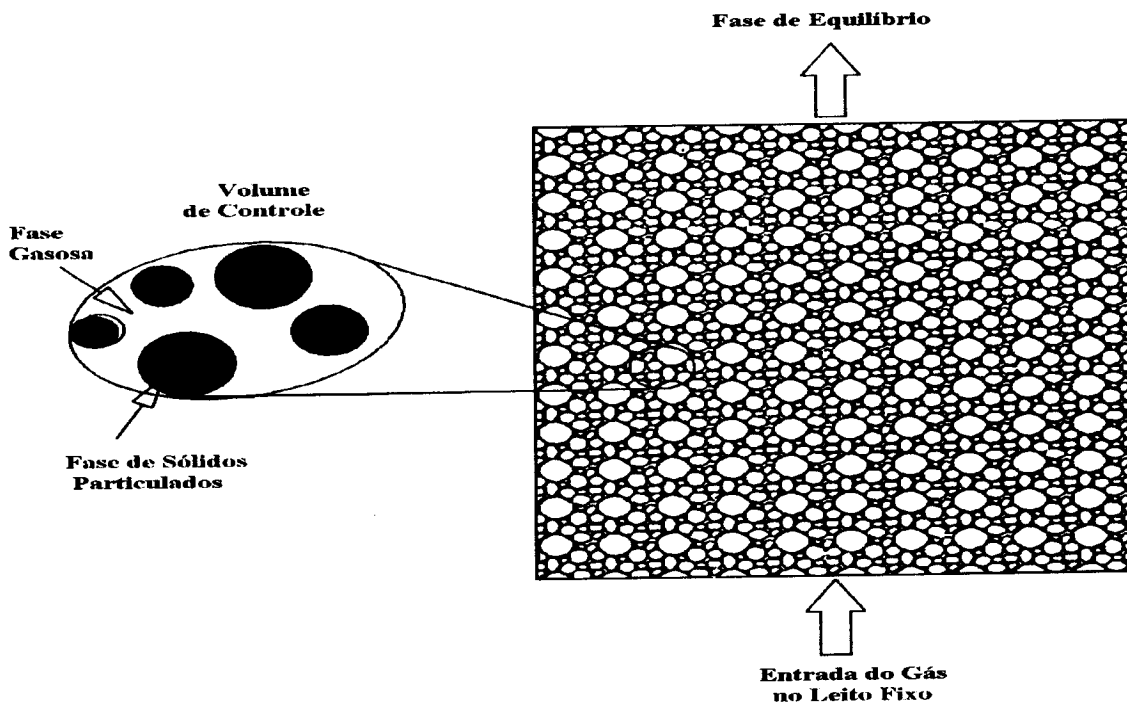


FIGURA 2.6: Região de leito-fluidização mostrando um volume de controle (BOGERE, 1996)

Então, através de informações contidas na literatura, identificou-se como condições interferentes na medida de solubilidade a vazão de solvente e o tempo de contato prévio entre as fases.

Com relação à vazão do solvente utilizada na medida de solubilidade, uma grande quantidade de informações estão disponíveis na literatura, como sumarizados na TABELA 2.6. Entretanto, observou-se que estes valores são menores que os valores típicos de vazão para obtenção das condições de equilíbrio estabelecidos por DEBENEDETTI & REID (1986) e KURNIK *et al.* (1981).

Já o tempo de contato prévio entre as fases soluto e solvente, poucas informações estão disponíveis na literatura, não havendo nenhum tipo de uniformidade nas informações obtidas, como segue abaixo.

KRAMER & THODOS (1988) estudando a solubilidade do 1-octadecanol e do ácido esteárico em dióxido de carbono à 318, 328 e 338 K e numa faixa de pressão entre 35-60 bar, relatam apenas que após a pressão desejada ser atingida, o sistema é colocado para estabilizar e que este procedimento dura em torno de 20-30 minutos.

DI GIACOMO (1989) afirma que o sistema é deixado em equilíbrio por no mínimo 12 horas, na determinação da solubilidade do d-limoneno e do citral em dióxido de carbono numa faixa operacional compreendida entre 308,2-323,2 K e 3,0-11,0 MPa.

DIMITRELIS & PRAUSNITZ (1989) na determinação da solubilidade do n-octadecano, fenatreno e misturas equimolares entre estes solutos, relatam que uma corrida experimental típica dura em torno de 1 a 2 dias e que amostras devem ser tomadas a cada meia-hora, em duas temperaturas (390 e 420 K) numa faixa de pressão compreendida entre 35-60 bar.

Diferentemente do tempo estabelecido pelos demais autores, GURDIAL & FOSTER (1991) colocam o sistema para atingir a temperatura e a pressão desejadas por 30 minutos antes do começo da operação contínua, na medida da solubilidade do ácido o-hidroxibenzóico numa faixa de pressão entre 80-205 bar e temperaturas entre 35-55°C.

TABELA 2.5: Tipo de material utilizado como recheio de colunas em leito fixo, usado para medida de solubilidade à alta pressão

referência	tipo de recheio utilizado	dimensão
van LEER & PAULAITIS (1980)	esferas de vidro	n.i. ¹⁾
KURNIK <i>et al.</i> (1981)	lã de quartzo	n.i.
KRUKONIS & KURNIK (1985)	lã de vidro	n.i.
CHIMOWITZ & PENNISI (1986)	esferas de vidro	0,3 cm
KRAMER & THODOS (1988)	lã de vidro	n.i.
SCHAEFFER <i>et al.</i> (1988)	esferas de vidro	n.i.
DI GIACOMO <i>et al.</i> (1989)	material inerte ²⁾	n.i.
DIMITRELIS & PRAUSNITZ (1989)	suporte de coluna Chromosorb-P	60/80 mesh
KRAMER & THODOS (1989)	lã de vidro	n.i.
OHGAKI <i>et al.</i> (1989)	esferas de aço inoxidável	n.i.
GURDIAL & FOSTER (1991)	lã de vidro	n.i.
IWAI <i>et al.</i> (1991)	esferas de vidro	n.i.
LI <i>et al.</i> (1991)	lã de vidro	n.i.
YUN <i>et al.</i> (1991)	lã de vidro	n.i.
LIONG <i>et al.</i> (1992)	papel de filtro	n.i.
	esferas de vidro	0,2 cm
MAHESHWARI <i>et al.</i> (1992)	lã de vidro	n.i.
YAU & TSAI (1992)	esferas de aço inoxidável	0,2 cm
IWAI <i>et al.</i> (1993)	esferas de vidro	n.i.
NADAIS & BERNARDO-GIL (1993)	estrutura de empacotamento Sulzer CY	3 cm
RICHTER & SOVOVÁ (1993)	esferas de vidro	0,1 cm

1) nenhuma informação é citada à respeito; 2) não faz citação do material utilizado

TABELA 2.5: (continuação) Tipo de material utilizado como recheio de colunas em leito fixo, usado para medida de solubilidade à alta pressão

referência	tipo de recheio utilizado	dimensão
YAU & TSAI (1993)	esferas de aço inoxidável	0,2 cm
MACNAUGHTON & FOSTER (1994)	lã de vidro	n.i.
YAU & TSAI (1994a)	esferas de aço inoxidável	0,2 cm
YAU & TSAI (1994b)	esferas de aço inoxidável	0,2 cm
MACNAUGHTON <i>et al.</i> (1995)	lã de vidro	n.i.
SUOQI <i>et al.</i> (1995)	alumina	160-200 mesh
	partículas de sílica	20-30 μm
TSAI & TSAI (1995)	esferas de aço inoxidável	0,2 cm

YUN *et al.* (1991) estudando a solubilidade do colesterol (40-60°C e 100-250 bar) citam, de maneira bastante vaga que para compostos de baixa solubilidade, o tempo requerido deve ser suficientemente longo.

Já MAHESHWARI *et al.* (1992) na determinação da solubilidade de ácidos graxos (ácidos mirístico, esteárico, oléico, linoléico, laurico, palmítico) em faixas de temperatura e pressão compreendidas entre 308-333K e 13,7-41,4 MPa, respectivamente, tomam posicionamento semelhante ao adotado por GURDIAL & FOSTER (1991) no qual o sistema é pressurizado e deixado em equilíbrio por no mínimo meia-hora antes do começo de fluxo contínuo de solvente.

Dentre todas as informações, a mais interessante foi relatada por YAU & TSAI (1994a) estudando a solubilidade do 1-eicosanol e do ácido eicosanóico (308,2-328,0 K até 212,6 bar) que verificaram em testes feitos à mesma temperatura e pressão que as medidas de solubilidade não são afetadas pelo tempo de contato entre o solvente pressurizado e o soluto.

TABELA 2.6: Vazão utilizada para medida de solubilidade de solutos em solvente supercrítico

referência	sistema (soluto + dióxido de carbono)	temperatura (K)	pressão (bar)	vazão (l/min)
van LEER & PAULAITIS (1980)	p-clorofenol 2,4-diclorofenol	309,2	80-250	até 0,50
	fenol	309,2	80=250	até 0,50
KURNIK <i>et al.</i> (1981)	2,3 dimetilnaftaleno 2,6-dimetilnaftaleno fenatreno ácido benzóico hexacloroetano	308-338	80-280	0,60-2,16
KRUKONIS & KURNIK (1985)	2,3-dimetilnaftaleno 2,6-dimetilnaftaleno fenatreno ácido benzóico	308-338	80-280	3,00
CHIMOWITZ & PENNISI (1986)	1,10-decanediol	318 323 328	205,3-307,1 138,2-305,9 133,7-307,3	0,57-1,45
	ácido benzóico/1,10-decanediol	308 318	163,8-306,4 163,8-307,1	0,57-1,45
KRAMER & THODOS (1988)	1-hexadecanol	318 328 338	140-416	0,06-0,07
	ácido palmítico	318 328 338	140-575	0,06-0,07
SCHAEFFER <i>et al.</i> (1988)	monocrotalina	308,15-328,15	88,6-274,1	menor que 0,35
DI GIACOMO <i>et al.</i> (1989)	d-limoneno citrál d-limoneno/citrál	308,2-323,2	30-110	0,28
DIMITRELIS & PRAUSNITZ (1989)	n-octadecano fenatreno n-octadecano/fenatreno	390 420	35-60	n.i. ¹⁾
	1-octadecanol ácido esteárico	318 328 338	140-467	0,06-0,07
OHGAKI <i>et al.</i> (1989)	ácido palmítico	298 313	79,8-166,0	0,04-0,10
	tripalmitina	298 313	86,0-182,0	0,06-0,07
	α -tocoferol	298 313	100,2-182,5	0,04-0,10

1) nenhuma informação é citada à respeito

TABELA 2.6: (continuação) Vazão utilizada para medida de solubilidade de solutos em solvente supercrítico

referência	sistema (soluto + dióxido de carbono)	temperatura (K)	pressão (bar)	vazão (l/min)
GURDIAL & FOSTER (1991)	ácido-o-hidroxibenzóico	308-328	80-205	0,20-0,40
IWAI <i>et al.</i> (1991)	ácido mirístico	308	81-228	0,20-1,00
	ácido palmítico	308	99-206	0,20-1,00
	cetil-álcool	308	89-218	0,20-1,00
LI <i>et al.</i> (1991)	teobromina cafeína	313	80-300	0,10-0,40
		333		
		353		
		368		
SUZUKI <i>et al.</i> (1991)	etanol	313	até 110	0,007
	1-propanol	333		
	2-propanol			
	1-butanol			
YUN <i>et al.</i> (1991)	colesterol	313-333	100-250	0,33-0,67
LIONG <i>et al.</i> (1992)	ácido oléico	313-373	90-250	0,0001-0,0003
	ácido eicosatrienóico			
	ácido araquidônico			
	ácido cis-4,7,10,13,16,19-docosahexanóico			
MAHESHWARI <i>et al.</i> (1992)	ácido mirístico	313-333	137-276	0,22
	ácido esteárico			
	ácido oléico			
	ácido linoléico	308-328	138-415	0,22
	ácido láurico			
	ácido mirístico			
	ácido esteárico			
YAU & TSAI (1992)	1-hexadecanol	308-328	50-205	n.i.
	1-octadecanol	302-338	50-205	n.i.
IWAI <i>et al.</i> (1993)	ácido octadecanóico	308	237	0,32-0,55
	1-octadecanol			
	1-eicosanol			
RICHTER & SOVOVÁ (1993)	α -pineno cis-verbenol	313-328	50-120	0,02

TABELA 2.6: (continuação) Vazão utilizada para medida de solubilidade de solutos em solvente supercrítico

referência	sistema (soluto + dióxido de carbono)	temperatura (K)	pressão (bar)	vazão (l/min)
YAU & TSAI (1993)	n-tetracosano n-octacosano n-dotriacontano n-hexatriacontano	308,2-338,2	até 208,9	n.i.
MACNAUGHTON & FOSTER (1994)	1,1-bis(4-clorofenil)- 2,2,2-tricloroetano (DDT) ácido 2,4- diclorofenoxi acético (2,4 D)	313 323 333	104-208	n.i.
YAU & TSAI (1994a)	1-eicosanol ácido eicosanóico	308,2-328,2	até 212,6	0,2-0,6
YAU & TSAI (1994b)	D(-)frutose D(+)glucose	308,2-348,2	40,6-214,0	n.i.
MACNAUGHTON <i>et al.</i> (1995)	metoxicloro endrina lindano	313,1 331,1	100-200	n.i.
SUOQI <i>et al.</i> (1995)	naftaleno bifenil fenatreno	308-338	80-120	0,025-0,035
TSAI & TSAI (1995)	isômeros de ácido metilbenzóico	313,2-333,2	acima de 246	0,2-0,6

Além das referências apresentadas neste capítulo, há outros trabalhos na literatura envolvendo a determinação da solubilidade em solventes pressurizados (FORNARI *et al.*, 1990) e DORHN & BRUNNER (1994). No entanto, como o interesse deste trabalho está fundamentado nos métodos de determinação da solubilidade em equipamentos de fluxo contínuo, apenas alguns trabalhos foram selecionados por fornecerem alguma contribuição.

Capítulo 3:

Desenvolvimento Experimental

3.1. Determinações experimentais

3.1.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais empregados para a obtenção de uma metodologia para medida da solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado.

O projeto definitivo do equipamento, que permite operações entre 6 e 50°C e pressões até 90 bar, só foi alcançado após alterações realizadas num equipamento já existente no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP), alterações estas que serão apresentadas posteriormente.

As várias instalações utilizadas apresentam esquematicamente três partes distintas, que são: armazenamento de gás, célula de equilíbrio e coleta de amostra. De maneira bastante generalizada, estas são compostas de: cilindro de armazenamento do gás, coluna de equilíbrio, frasco separador e um sistema de medida da vazão do solvente.

3.1.2. Testes preliminares - Montagem do equipamento

A primeira montagem experimental utilizada neste trabalho proveio de uma unidade já existente no Laboratório de Separações Físicas (UNICAMP/FEA/DEA) utilizada por RODRIGUES (1996) na sua tentativa de medir experimentalmente a solubilidade de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) em dióxido de carbono pressurizado.

O esquema experimental apresentado na FIGURA 3.1 consiste dos seguintes componentes (RODRIGUES, 1996):

- **RESERVATÓRIO DE ARMAZENAMENTO DE GÁS:** Cilindro sinfonado de aço inoxidável com capacidade de 25 kg de gás, provido de uma válvula tipo agulha (DETROIT, série 750), na qual o dióxido de carbono foi acondicionado (fornecido pela LIQUID CARBONIC à 70 bar e 298 K com 99% de pureza). Algumas vezes, na tentativa de se estabilizar a pressão do gás (dióxido de carbono líquido), a temperatura do cilindro foi ajustada através de uma fita aquecedora (FISATON, modelo 5) controlada por um regulador automático de temperatura (DYN-SENSE, modelo 2156-40, série 17768).

- **RESERVATÓRIO TERMOSTATIZADO:** Cilindro sinfonado de aço inoxidável, com capacidade de 200 cm³, encamisado e conectado a um banho termostatizado (TECNAL, modelo 080 TE 084) permitindo que a temperatura do solvente fosse mantida constante. Conectado a este reservatório havia um manômetro tipo Bourdon (TERBRASMA, calibrado para 100 kgf/cm² e precisão de $\pm 0,5$ kgf/cm²).
- **COLUNA EXTRATORA:** Coluna tubo duplo em aço inoxidável com 0,60 m de comprimento, $2,16 \times 10^{-2}$ m de diâmetro e $2,8 \times 10^{-3}$ m de espessura da parede. Um banho termostatizado estava conectado à coluna (TECNAL, modelo 080 TE 084). As extremidades foram rosqueadas de forma a receber os fechos da célula, que são vedados com anéis de teflon. Há ainda telas de 200 mesh de abertura interna, na entrada e na saída da célula evitando passagens de pequenas partículas para as tubulações e válvulas. Na saída desta coluna, ainda havia um manômetro do tipo Bourdon (RECORD, calibrado para 250 kgf/cm² e precisão de $\pm 0,25$ kgf/cm²). O interior da coluna foi preenchido com microesferas de vidro formando o seu recheio.
- **RESERVATÓRIO DE EXPANSÃO:** Cilindro de aço inoxidável, que dispõe de uma serpentina com diâmetro interno de ¼ de polegada e comprimento de 6 m, imersa em um banho termostatizado (VEB MLM PRUFGERÄTE-WERSE, Medingen Setz Freital - TGL I - tipo 04 série 13892526).
- **VÁLVULA MICROMÉTRICA:** Válvula tipo agulha (FORTS, modelo W-1287-1).
- **SISTEMA DE COLETA:** Consiste em um recipiente contendo um banho de gelo, onde frascos de vidro com capacidade de 10 cm³ ficavam imergidos. Cada frasco foi conectado a um sistema de vedação (rolha de silicone), de onde através de duas saídas, as amostras foram coletadas. O gás fluía através de uma abertura na rolha de conexão ao tubo, restando no mesmo apenas a amostra coletada. Ao sair do tubo, o gás foi conduzido a uma tubulação flexível de borracha de diâmetro interno de 0,3 cm que fazia conexão ao medidor de vazão.
- **MEDIDOR DE VAZÃO:** Dispositivo que mede o deslocamento de películas de sabão, denominado bolhometro, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Este dispositivo consiste em uma bureta de 100 ml provida de um dosador na sua base (preenchido com uma solução de detergente comercial

na razão 0,2 v/v), estando a sua entrada interligada a uma tubulação, de onde o dióxido de carbono provinha do sistema de coleta.

O equipamento ainda dispunha de outros acessórios, tais como: válvulas tipo agulha (DETROIT, série 700), e instrumentos como: barômetro (FISCHER, tipo 104, modelo 5907), termômetros (INCOTEM, com escala de 0-100°C e precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$), cronômetros (TECHNOS 1/100 segundos).

3.1.3. Modificações realizadas na instalação original

Testes preliminares realizados com o equipamento apresentado na Seção 3.1.2, indicaram que algumas alterações no esquema original seriam necessárias. A FIGURA 3.2 apresenta o esquema experimental de tais modificações. Além das substituições eventuais de algumas conexões, por fadiga mecânica das mesmas, as alterações mais significativas foram resumidas a duas:

- Substituição da válvula micrométrica, uma vez que a válvula anterior não permitia tomar medidas precisas, pois não apresentava uma graduação de escala que facilitasse a disposição de uma vazão pré-determinada. Esta última foi substituída por uma outra válvula micrométrica (WHITEY, série 22) provida de escala (micrômetro).
- Alteração no medidor de vazão, que originalmente consistia em um medidor de fluxo gasoso em deslocamento de sabão. Tal equipamento foi substituído por um medidor de vazão digital (SIERRA INSTRUMENTS 820) protegido por um filtro de 60 μm , acoplado à linha de operação evitando assim quaisquer danos aos mecanismos do medidor.

Outra modificação efetuada na instalação experimental foi devida à substituição do reservatório de expansão, que anteriormente usava uma serpentina do mesmo diâmetro da tubulação (aquecida por um banho termostatizado), por um trocador de calor de tubo duplo (no qual o tubo interno apresenta o mesmo diâmetro das linhas de operação). Tal modificação no projeto experimental está apresentada nas FIGURAS 3.3 e 3.4.

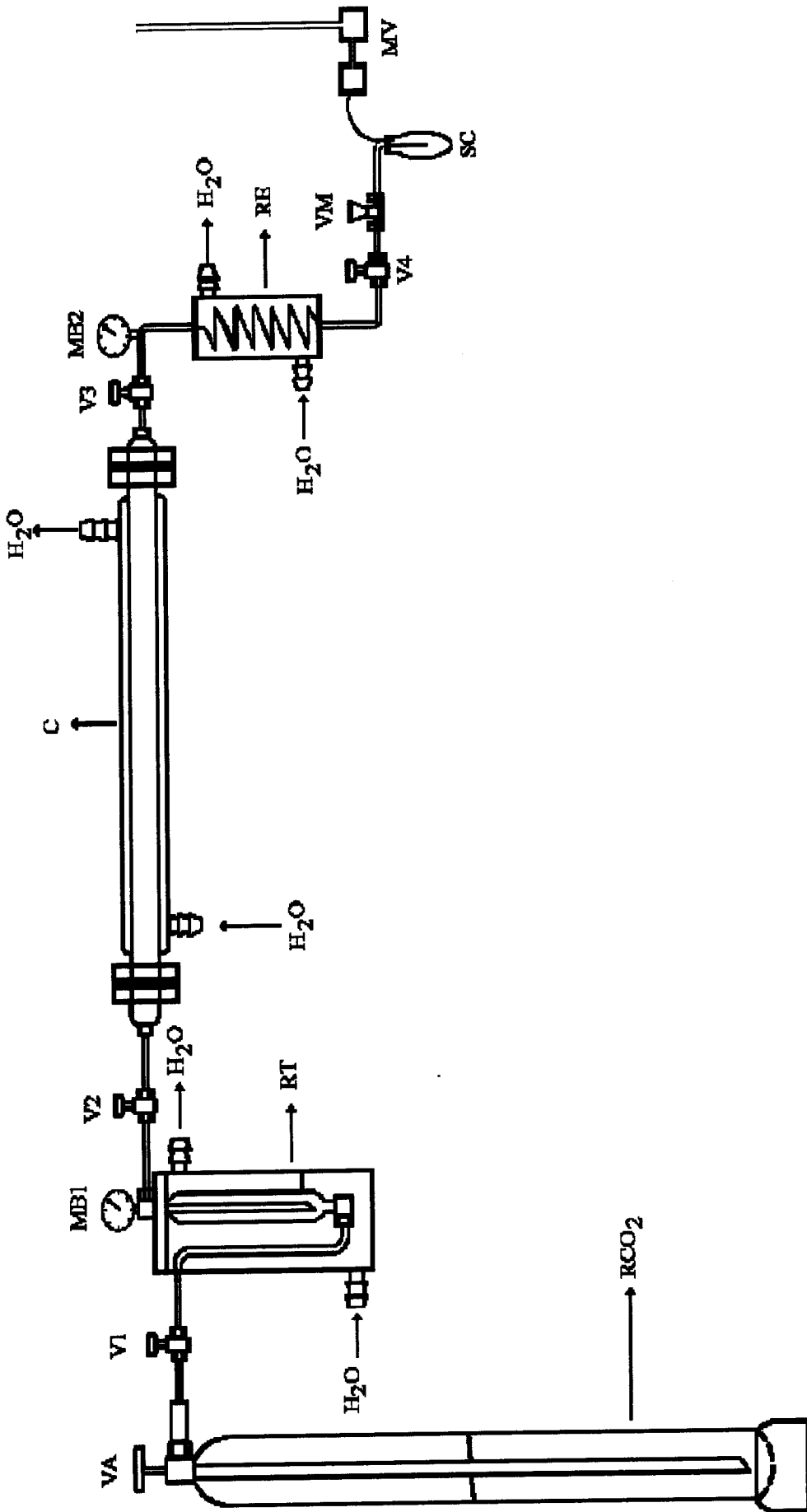


FIGURA 3.1: Unidade experimental utilizada nos ensaios preliminares, de acordo com proposta estabelecida por RODRIGUES (1996) (Legenda: RCO₂ - reservatório de armazenamento do dióxido de carbono; VA, V1, V2, V3, V4 - válvula (tipo agulha); MB1, MB2 - manômetro de Bourdon; RT - reservatório termostatzado; C - coluna extratora; RE - reservatório de expansão; VM - válvula micrométrica; SC - sistema coletor de amostra; MV - sistema de medição de vazão (bolhômetro)).

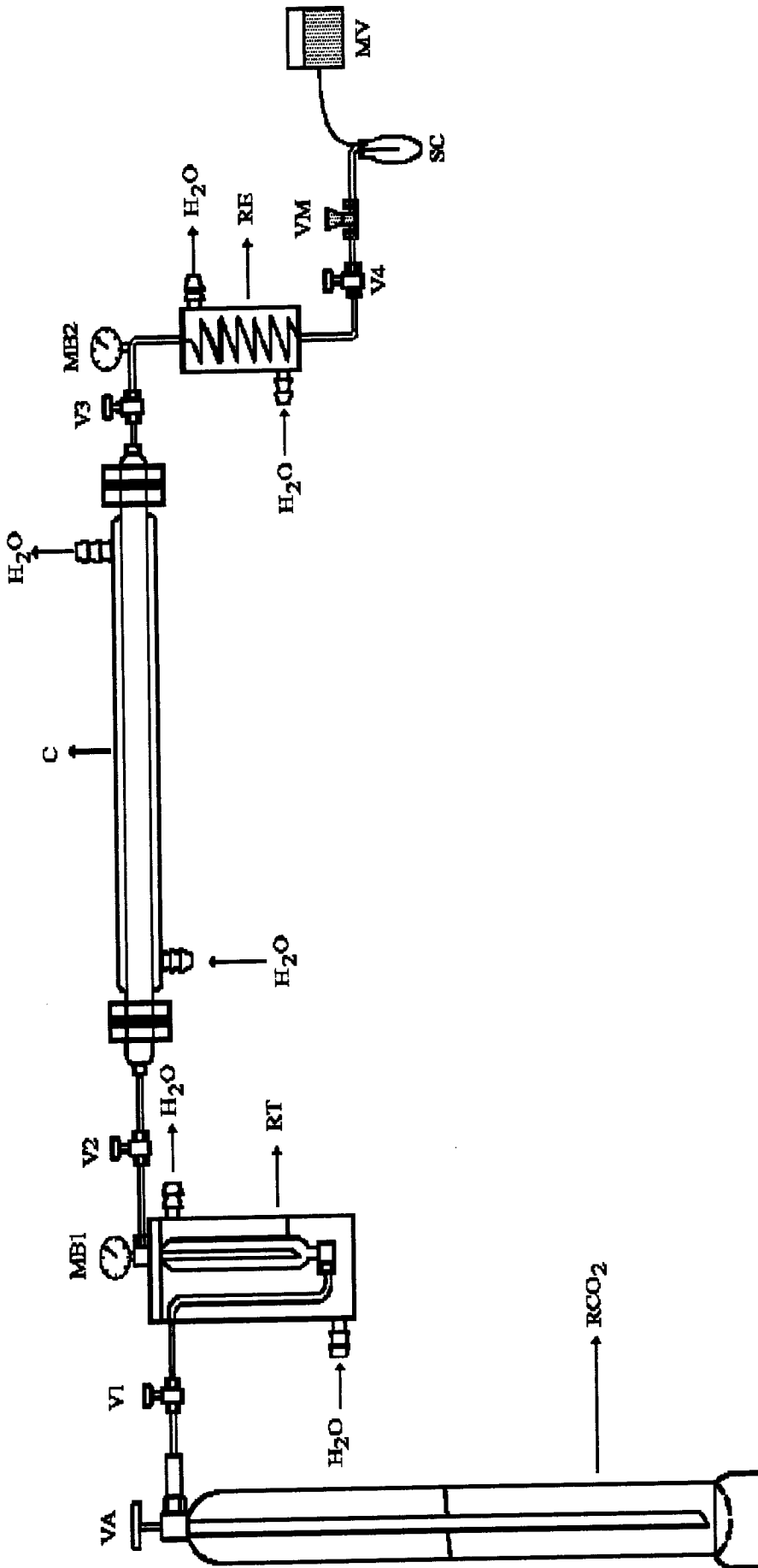


FIGURA 3.2: Unidade experimental modificada

(Legenda: RCO₂ - reservatório de armazenamento do dióxido de carbono; VA, V1, V2, V3, V4 - válvula (tipo agulha); MB1, MB2 - manômetro de Bourdon; RT - reservatório termostaticado; C - coluna extratora; RE - reservatório de expansão; VM - válvula micrométrica (graduada); SC - sistema coletor de amostra; MV - sistema de medição digital de vazão).

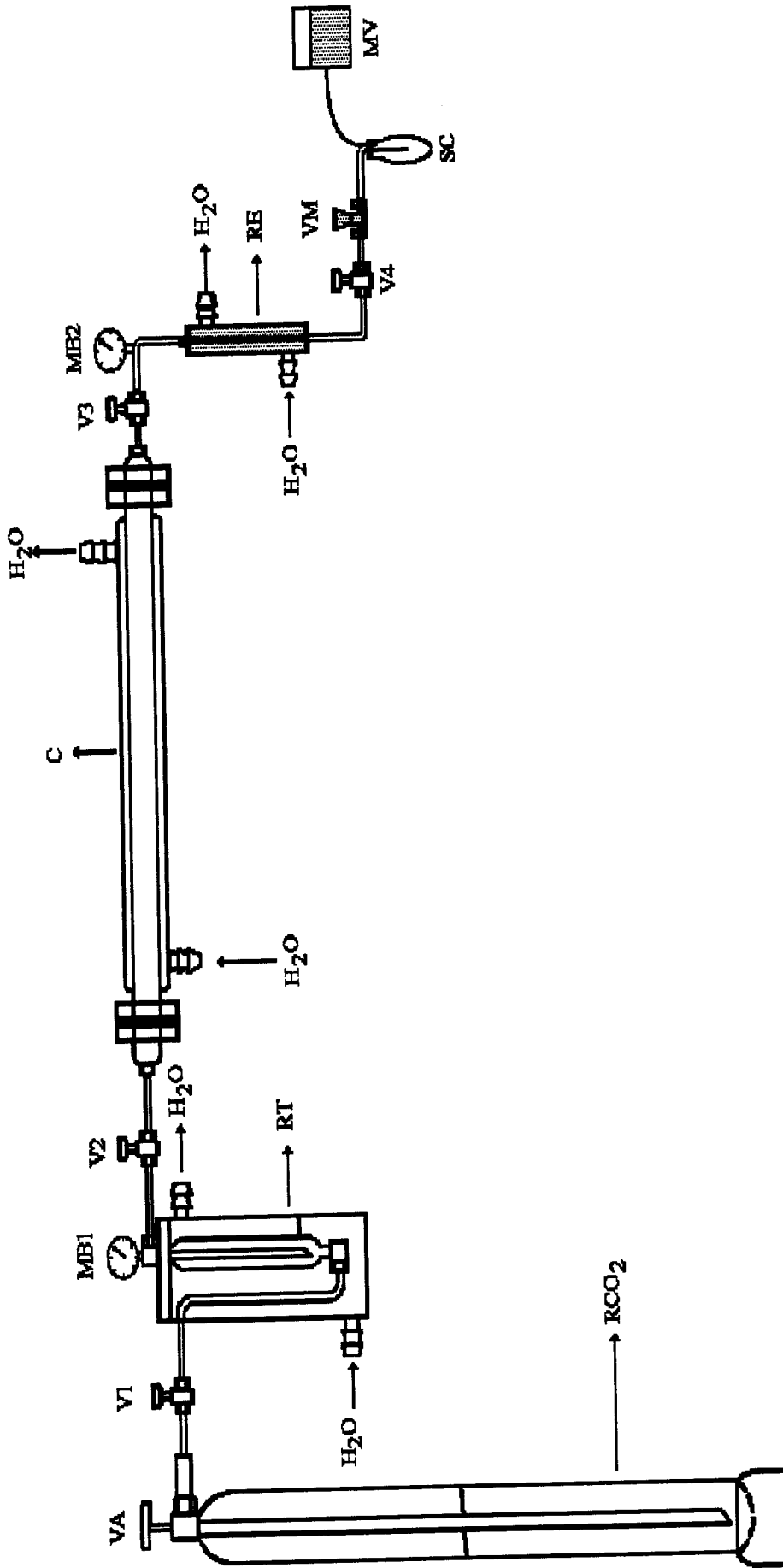


FIGURA 3.3: Segunda unidade experimental utilizada

(Legenda: RCO₂ - reservatório de armazenamento do dióxido de carbono; VA, V1, V2, V3, V4 - válvula (tipo agulha); MB1, MB2 - manômetro de Bourdon; RT - reservatório termostatzado; C - coluna extratora; RE - reservatório de expansão (tubo duplo); VM - válvula micrométrica (graduada); SC - sistema coletor de amostra; MV - sistema de medição digital de vazão).

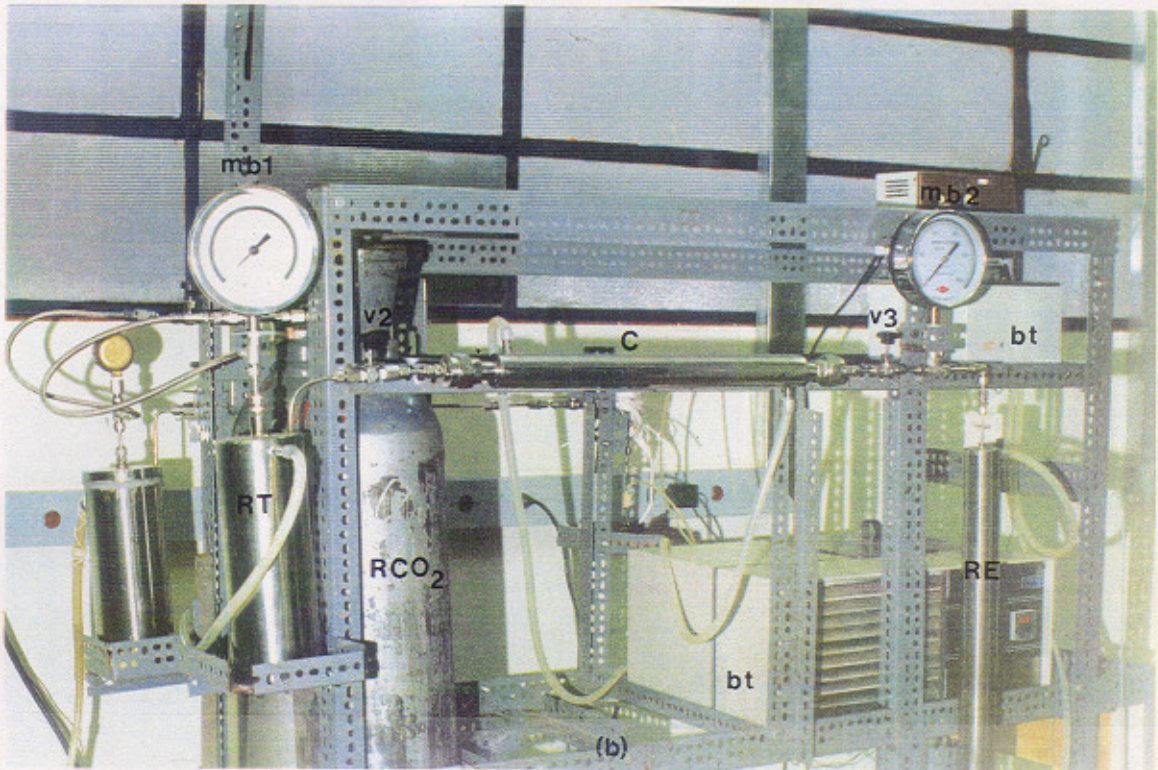
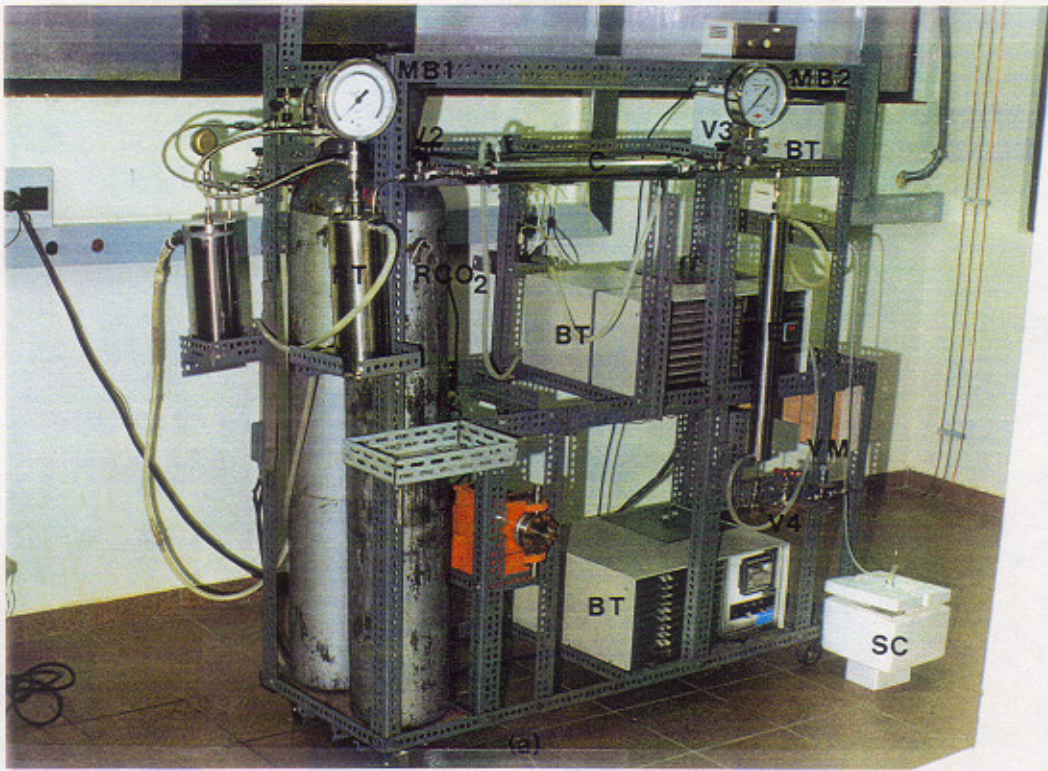


Figura 3.4: Apresentação do equipamento utilizado para determinação da solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado (a - visão geral do equipamento; b- visão detalhada da coluna extratora)
 (Legenda: RCO₂ - reservatório de armazenamento do dióxido de carbono; VA, V1, V2, V3, V4 - válvula (tipo agulha); MB1, MB2 - manômetro de Bourdon; RT - reservatório termostaticado; C- coluna extratora; RE - reservatório de expansão; VM - válvula micrométrica (graduada); SC - sistema coletor de amostra; BT - banho termostaticado)

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Introdução

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a operação do equipamento de extração supercrítica apresentado nas FIGURAS 3.1 a 3.4.

3.2.2. Montagem da coluna

Este procedimento teve início com a lavagem de toda a parte interna da instalação usando como solventes de limpeza a acetona e o álcool etílico com posterior passagem de CO₂. Para isso, a coluna extratora foi retirada da linha de extração e substituída por um tubo de diâmetro igual aos tubos da linha de extração e de mesmo comprimento da coluna. O tubo foi preenchido pelos solventes de limpeza (um por vez), fazendo passar posteriormente o CO₂ em fluxo contínuo por aproximadamente 30 minutos. Esta operação foi repetida por no mínimo quatro vezes, deixando em seguida fluir apenas o gás carbônico por 40 minutos antes do começo da montagem propriamente dita da célula.

Atenção especial foi dada à limpeza da coluna, que começava pelo esvaziamento do leito e lavagem com detergente comercial, e posteriormente acetona e álcool etílico.

O leito de esferas foi colocado numa bandeja de alumínio, submetido a uma lavagem com acetona e álcool etílico, levado a uma estufa (50°C) por aproximadamente 4 horas, e então deixado à temperatura ambiente para resfriamento.

Em seguida, foi realizada a montagem do leito fixo, sendo iniciada pelo alojamento de uma das luvas em uma das extremidades da coluna extratora com posterior acoplamento de um anel de teflon e uma tela de 200 mesh. Foi utilizada uma massa conhecida de microesferas para o preenchimento da coluna. Foram realizados três tipos de ensaios: o primeiro tipo com granulometrias de 32 e 48 mesh; o segundo tipo de 48 mesh e num terceiro tipo de 175 e 325 mesh. O procedimento de empacotamento da coluna com microesferas de vidro foi repetido várias vezes até que a sua reprodutibilidade fosse superior a 98%. ZOTIN & FREIRE (1986) citados por ROGRIGUES (1996) denominam este tipo de empacotamento de leito denso, verificando que o mesmo não apresenta grandes variações na quantidade de massa que forma o leito.

As microesferas de vidro foram introduzidas na coluna com auxílio de um funil de plástico, permitindo a compactação do leito a partir de agitação manual e por leves impactos no lado externo da coluna extratora.

Um chumaço de algodão foi colocado numa região vazia no topo da coluna extratora, anterior ao fecho da mesma. Posteriormente, uma determinada massa de componente de óleo essencial foi depositada sobre o algodão. Diversos valores de massa foram utilizados nos vários experimentos, sendo determinadas a partir da avaliação de uma variável denominada γ , que representa a razão sólidos solúveis/sólidos inertes, ou seja, as massas de componente de óleo essencial e microesferas de vidro, respectivamente. O termo “sólidos inertes” representava uma massa de 330,00 g, 360,00 g e 160,00 g ($\pm 0,05$ g) para o leito formado com microesferas de 32-48 mesh, 48 mesh e 175-325 mesh, respectivamente.

Em seguida, a linha de operação foi montada e os banhos termostatizados ligados até que a temperatura de operação do sistema fosse atingida. Este período de estabilização de temperatura foi em torno de 1 ½ hora.

Após esta etapa de estabilização de temperatura, foram abertas as válvulas V1 e V2 (com a válvula V3 ainda fechada) e deixado o sistema nestas condições por um tempo suficiente para que o seu equilíbrio pudesse ser atingido. No presente caso, o estudo também foi centrado na determinação do tempo mínimo necessário à obtenção do equilíbrio, conforme propõe BULLEY *et al.* (1984). A variável tempo será discutida no Capítulo 4.

Concluído este procedimento, e após regulagem da pressão de operação, as válvulas V3 e V4 foram abertas e as amostras coletadas em intervalos de tempo pré-definidos (variando entre 5 e 30 minutos). Para cada amostra foram medidas as suas massas e respectivas vazões de CO₂. Nos ensaios preliminares e em alguns ensaios experimentais este intervalo foi de 5 minutos. Posteriormente, foram identificados alguns problemas ocasionados por essa amostragem e este intervalo de tempo foi alterado para 30 minutos.

Estas medidas permitiram o cálculo da quantidade de material coletado (componente de óleo essencial) em função da massa de solvente consumida ou do tempo de ensaio. O material coletado (em frascos de vidro) permite a realização de análises posteriores, como por exemplo: cromatografia gasosa, índice de refração e viscosidade.

Para a coleta das amostras, a válvula micrométrica (VM) foi aberta e os frascos coletores (imersos em banho de gelo) trocados por outros, já previamente pesados em balança analítica (SARTORIUS modelo 200 S, precisão de $\pm 0,0001$ g).

A medida de vazão foi realizada, primeiramente, com o auxílio de um bolhômetro, sendo substituído posteriormente por um medidor digital de fluxo. Em alguns experimentos, um arranjo serial destes medidores (digital-bolhômetro, nesta ordem) foi utilizado. Esta medida de vazão permite calcular a quantidade de CO_2 consumida durante os ensaios. Os resultados[#] foram anotados e uma média foi calculada como sendo a vazão representativa daquela coleta.

3.2.3. Determinação da solubilidade

O método analítico-dinâmico foi empregado na determinação dos valores de solubilidade [Y^* (massa de soluto/ massa de solvente)] para os binários de operação (pressão e temperatura). Neste método, a fase condensada permanece na célula de equilíbrio, enquanto que a fase gasosa flui através da célula durante o seu tempo de residência. Daí, estabelecidas as concentrações de equilíbrio nas fases gasosa e condensada, as amostras são coletadas e analisadas (BRUNNER, 1994).

A análise numérica dos dados de solubilidade foi feita a partir de gráficos, nos quais a massa total de óleo foi plotada em função da massa total de CO_2 que fluiu durante a amostragem. As curvas resultantes, algumas vezes denominadas curvas de esgotamento, foram tratadas por regressão linear utilizando a ferramenta computacional Microcal ORIGIN[®] versão 3.5, e os dados experimentais tomados até que uma taxa constante dada pela inclinação da reta das curvas experimentais fosse atingida.

Os dados de equilíbrio ou valores de solubilidade foram determinados considerando-se a etapa de taxa constante de extração (TCE) das curvas experimentais. Segundo RODRIGUES (1996), as curvas de esgotamento obtidas apresentam três etapas, onde cada uma destas pode ser representada por uma reta e que a segunda destas representa a região de determinação da solubilidade.

[#] A leitura de vazão foi tomada de um equipamento digital que fornece valores instantâneos na forma ICO_2/min

Os dados de solubilidade foram obtidos pela variação do conjunto das variáveis hidrodinâmicas, até que as mesmas não afetassem os valores obtidos de solubilidade. Dentre estas variáveis, encontram-se: vazão de solvente, porosidade do leito e massa total de óleo utilizada na coluna extratora. Assim, de posse desses ensaios, foi possível estabelecer uma metodologia para determinação experimental da solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado.

3.3. Análises

3.3.1. Introdução

Neste trabalho, foram avaliadas algumas características do leito fixo, bem como da matéria-prima utilizada para os ensaios. Assim, para caracterização do leito particulado foram analisadas a vazão do solvente, a densidade real e aparente do leito e também a porosidade do mesmo. Para a matéria-prima (componente de óleo essencial) foram analisadas a viscosidade, a densidade, o índice de refração e cromatografia gasosa. Ainda foi analisado o tempo de residência do dióxido de carbono no interior da coluna extratora.

3.3.2. Vazão do solvente

Nos ensaios preliminares, a vazão foi determinada através do deslocamento da coluna de líquido (película de detergente líquido) que era impulsionado pelo solvente (dióxido de carbono) após a etapa de despressurização, ou seja, após passar pela válvula micrométrica. Daí, com os valores de pressão e temperatura ambiente e utilizando a equação dos gases ideais (aplicável a baixas pressões, de 1 atm ou menos), a vazão foi determinada a partir da equação (3.1).

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{amb}} \cdot V \cdot PM}{T_{\text{amb}} \cdot R \cdot t_{\text{desl}}}, \quad (3.1)$$

onde:

Q_{CO_2} - vazão média do solvente na saída do tubo coletor (g CO_2/min);

P_{amb} - pressão ambiente (atm);

V - volume de sabão deslocado pelo solvente (l);

T_{amb} - temperatura ambiente (K);

PM - peso molecular do gás carbônico (g/mol);

R - constante dos gases ideais [(atm l)/(mol K)]

t_{desl} - tempo médio para deslocamento da película de sabão (min).

A vazão de cada coleta foi calculada como sendo a média aritmética de n medidas efetuadas no decorrer de cada amostragem. A massa total de CO₂ consumido em cada coleta foi calculada multiplicando-se a vazão (explicitada em g/min) pelo tempo (pré-definido) decorrido em cada amostragem.

Após a instalação do medidor digital de vazão, esta passou a ser lida diretamente do visor do medidor (l/min). A instalação serial dos medidores de vazão se deu em função da dificuldade associada à leitura das medidas no medidor digital, visto que o mesmo apresentou uma grande sensibilidade nos primeiros minutos de coleta de dados.

3.3.3. Densidade real do leite

A densidade real do leite foi determinada através de um método denominado picnometria em gás Hélio, com auxílio de um densímetro (MICROMERITICS, modelo Multivolume pycnometer 1305), de uma balança analítica (QUIMIS, modelo SA-210, precisão de $\pm 0,0001$ g) e de um pesa-filtro de aço inoxidável.

As amostras foram colocadas no pesa-filtro (previamente limpo e tarado) e a massa medida em balança analítica. Em seguida foram colocadas na câmara do picnômetro com auxílio de uma pinça, sendo este último fechado e alimentado com gás Hélio. Este procedimento foi repetido por, no mínimo, 5 vezes com o objetivo de retirar todo o ar presente nesta câmara. Então, os valores inicial e final de pressão foram anotados para posterior cálculo da densidade, como apresentado a seguir.

O cálculo da densidade foi feita com base na Lei Geral dos Gases Ideais, que é regida pela equação (3.2).

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (3.2)$$

Numa transformação isovolumétrica, a equação (3.2) pode ser reescrita como:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{P_1 - P_2}{P_2} = \frac{V_2 - V_1}{V_1}, \quad (3.3)$$

onde V_1 é o volume do gás na câmara, como é mostrado na FIGURA 3.5, ou seja, $V_1 = V_{\text{célula}} - V_{\text{amostra}}$.

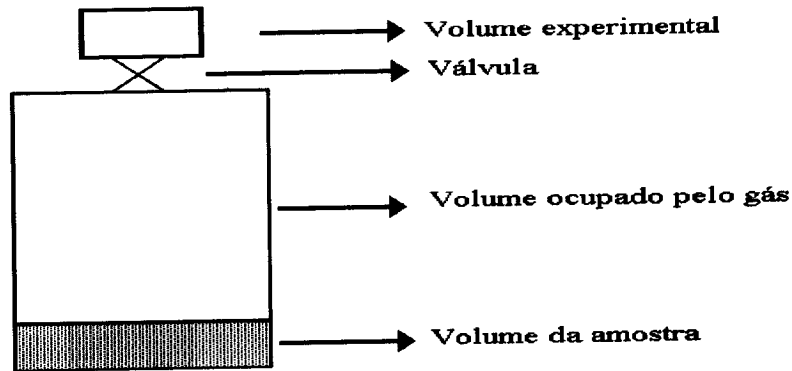


FIGURA 3.5: Célula do picnômetro

Quando a válvula de entrada da célula picnométrica foi aberta, o gás que ocupava a câmara distribuía-se por todo o sistema, ocupando o volume não ocupado pela amostra, sendo medida a pressão do sistema, aqui denominada P_1 . Uma outra câmara conectada através de uma válvula foi aberta e o gás passou a ocupar um volume denominado V_2 . Daí, foi medida a nova pressão do sistema, denominada P_2 . O volume V_2 é a somatória do volume V_1 mais o volume experimental, ou seja, $V_2 = V_1 + V_{\text{exp}}$. Desse modo a equação (3.3) pode ser reescrita como:

$$V_{\text{amostra}} = V_{\text{célula}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\left[\frac{P_1}{P_2} - 1 \right]} \quad (3.4)$$

logo, a densidade real da amostra será dada por:

$$d_r = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (3.5)$$

3.3.4. Densidade aparente

A densidade aparente das microesferas de vidro foi determinada utilizando uma proveta de 50 cm^3 , previamente pesada e enchida com as esferas até a marca superior. Posteriormente, após uma nova pesagem, a massa da amostra foi determinada. A proveta foi colocada num agitador

por aproximadamente 5 minutos para o acondicionamento do material e, logo após, foi medido o volume ocupado pela amostra. Desta maneira, a densidade foi calculada como:

$$d_a = \frac{m_{\text{esferas}} \text{ (g)}}{V_{\text{final}} \text{ (ml)}} \quad (3.6)$$

3.3.5. Porosidade

A porosidade média do leito de sólidos foi determinada através dos valores das densidades real e aparente do sólido, usando o método proposto por BUCKEK & GERALD (1986) citado por FERREIRA (1991), utilizando a equação (3.7):

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{d_a}{d_r} \right), \quad (3.7)$$

onde:

ε - porosidade média do leito de sólidos

d_a - densidade aparente do sólido

d_r - densidade real do sólido

3.3.6. Viscosidade

A viscosidade dos componentes de óleo essencial foi determinada com auxílio de um viscosímetro (Cannon Fenske - tamanho 50), mostrado na FIGURA 3.6, cuja constante é de 0,004 centistokes/segundos.

Primeiramente, o viscosímetro foi limpo com detergente comercial, acetona, álcool e água destilada, um por vez e nesta ordem.

Para carregar o viscosímetro, o instrumento foi invertido e sucção foi aplicada no tubo G, imergindo o tubo A no líquido amostral até que o mesmo atingisse a marca E. Posteriormente, o viscosímetro foi colocado na posição vertical, preso num suporte e imergido num banho termostaticado, até que o equilíbrio térmico fosse atingido.

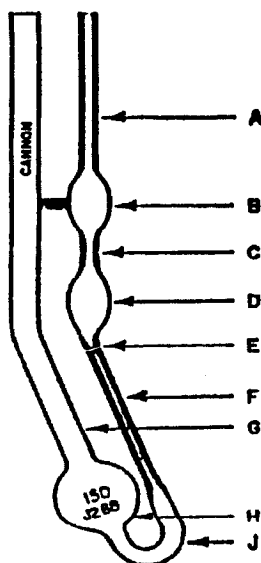


Figura 3.6. Viscosímetro Cannon-Fenske

Para realizar a medida da viscosidade, foi aplicada uma sucção no tubo A até que o líquido ultrapassasse a marca acima do ponto C. Daí, foi medido o intervalo de tempo decorrido para que o líquido escoasse do ponto C ao ponto E. Este procedimento foi repetido por no mínimo três vezes, e a viscosidade cinemática calculada em centistokes, multiplicando-se o tempo de fluxo (em segundos) pela constante do viscosímetro.

3.3.7. Densidade do óleo essencial

A densidade do componente de óleo essencial foi medida num densímetro (DENSITY METER PAAR, modelo DMA-35), numa temperatura de referência de 25°C, por leitura direta no próprio equipamento.

3.3.8. Índice de refração

O índice de refração foi medido diretamente de um refratômetro (Polskie Zakłady Optyczne - Warszawa RL3, série 22848/90), sendo a leitura realizada após a mesma atingir a temperatura de referência (25°C).

3.3.9. Cromatografia

A composição do óleo essencial foi determinada pela análise do tempo de retenção dos componentes do óleo essencial em coluna cromatográfica, num cromatógrafo gasoso (VARIAN, modelo 3400). A identificação foi conduzida num cromatógrafo gasoso, acoplado a espectrometro de massas (HP, modelo 5890/5970). Em ambas análises, foram usadas as seguintes condições:

- coluna capilar DB-WAX (30 m x 0,25 μm)
- programação: 50-300°C
- 4°C/min por 60 min ou 10°C/min por 30 min
- fluxo de ar/H₂ (1/10)
- detector de ionização de chama
- temperatura do injetor: 200°C
- temperatura do detector: 300°C
- atenuação: 4

As análises cromatográficas foram feitas com amostras de 0,2 microlitros coletadas diretamente dos tubos.

3.3.10. Tempo de residência

O tempo de residência do dióxido de carbono no interior da coluna extratora foi calculado pela equação (3.8), por consideração que o escoamento seja pistonar (“plug flow”).

$$t_r = \frac{H}{\varepsilon v_{\text{int}}} \quad (3.8)$$

$$v_{\text{int}} = \frac{v_s}{\varepsilon} \quad (3.9)$$

$$v_s = \frac{Q}{A_r} \quad (3.10)$$

onde:

t_r - tempo de residência (s)

H - comprimento do leito (m)

ε - porosidade do leito

v_{int} - velocidade intersticial (m/s)

v_s - velocidade superficial do gás (m/s)

Q - vazão de operação (m^3/s)

A_r - área da seção reta da coluna extratora (m^2)

rearranjando as equações (3.8), (3.9) e (3.10) e dados $H = 0,60$ m e $A_r = 3,67 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. O tempo de residência (em função da vazão) pode ser escrito como:

$$t_r = H \frac{A_r}{Q} \Rightarrow t_r = \frac{2,20 \times 10^{-4}}{Q} \quad (3.11)$$

Estes foram os materiais e métodos adotados para o desenvolvimento de uma metodologia de medida da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado à alta pressão. Nos próximos capítulos serão apresentados os resultados e as discussões dos resultados obtidos, a metodologia proposta, além das conclusões.

Capítulo 4:

Resultados e Discussões

4.1. Introdução

Com os procedimentos experimentais descritos no Capítulo 3, foram determinadas faixas operacionais de porosidade, da massa de óleo usada na coluna, da vazão do solvente e tempo de contato prévio entre as fases que não afetassem a medida de equilíbrio, ou seja, que a solubilidade do sistema dióxido de carbono-componente de óleo essencial não fosse função das condições hidrodinâmicas do processo.

O ponto de partida deste trabalho foram as condições estabelecidas por RODRIGUES (1996). Posteriormente, estas faixas de operação foram ampliadas, sendo levadas em consideração as limitações do equipamento utilizado (temperatura, pressão, sistema de medida de vazão, sistema de coleta de amostra entre outras).

No total foram realizadas 50 ensaios experimentais para a determinação de uma metodologia de medida de solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado. Desses, apenas 26 experimentos foram aproveitados (seis destes preliminares), uma vez que os demais apresentaram alguns problemas, como por exemplo: entupimento de válvulas e tubulações, vazamento na linha operacional (problema mais frequente), contaminação das amostras pelo fluido de limpeza, queda de energia elétrica dentre outros.

Os ensaios experimentais são descritos no decorrer deste capítulo, de modo a apresentar a evolução do equipamento utilizado, bem como dos procedimentos experimentais empregados. Os resultados estão sintetizados sob a forma de tabelas e gráficos.

4.2. A escolha do padrão

A maior parte da bibliografia consultada mostra que as metodologias propostas para medida de solubilidade de solutos à alta pressão têm sido testadas, preliminarmente, a partir de dados do sistema naftaleno-dióxido de carbono, como pode ser verificado pela análise do ANEXO 1.

Neste trabalho, foi escolhido como padrão para verificação da reprodutibilidade e eficiência da metodologia proposta, dados de solubilidade de sistemas componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono (α -pineno em testes preliminares e d-limoneno para testes padrões). Dados para estes sistemas já foram reportados por outros autores (vide ANEXOS 3 e 4). O α -pineno foi estudado por RICHTER & SOVOVÁ (1993). Quanto ao d-limoneno, mais amplamente

estudado, encontram-se dados de solubilidade à alta pressão em: MATOS & AZEVEDO (1989), DI GIACOMO *et al.* (1989) e AZEVEDO *et al.* (1988) citados por DOHRN & BRUNNER (1995).

A escolha de componentes de óleos essenciais como padrões foi devida a três fatores determinantes: disponibilidade de dados de equilíbrio à alta pressão, disponibilidade de material e estado de agregação do material, uma vez que os padrões adotados por outros autores são todos sólidos à temperatura ambiente, assim seria necessário a determinação do posicionamento do material na coluna extratora, o que geraria mais uma variável a ser determinada neste trabalho.

O α -pineno foi fornecido pela ALDRICH e o d-limoneno pela CUTRALE com purezas superiores a 99% (m/m) e 95% (m/m), respectivamente. Como teste adicional, ambas as espécies foram submetidas a cromatografia gasosa, tendo revelado teores de pureza de 99,32% (m/m) e 94,69% (m/m), respectivamente, como pode ser verificado nas FIGURAS 4.1 e 4.2. A identificação dos contaminantes do d-limoneno foi determinada com auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrometro de massas (vide Seção 3.3.9). Tendo revelado a presença de: α -pineno, sabineno, mirceno, linalol e α -terpineol, totalizando, aproximadamente, 5%.

O ANEXO 2 fornece outras informações a respeito do α -pineno e do d-limoneno.

4.3. Caracterização do leito de partículas

Com os procedimentos descritos nas Seções 3.3.3, 3.3.4 e 3.3.5, foi caracterizado o leito de partículas utilizado nos diversos ensaios experimentais. A TABELA 4.1 apresenta os valores de densidade real (d_r), densidade aparente (d_a) e porosidade (ϵ) para os diversos leitos fixos utilizados.

Os resultados da TABELA 4.1 indicam uma ampla faixa de porosidade utilizada neste estudo. Infelizmente, não foi possível fazer uso de toda essa gama de variação, uma vez que apenas dois experimentos foram realizados utilizando a granulometria de 170-325 mesh, numa fase bastante avançada do trabalho, face a não disponibilidade de um outro lote de microesferas de vidro em quantidade suficiente para empacotamento da coluna extratora.

TABELA 4.1: Densidade real, densidade aparente e porosidade do leito de partículas

granulometria da partícula (mesh)	$d_a \times 10^{-3}$ (kg/m ³) ($\pm 0,01$)	$d_r \times 10^{-3}$ (kg/m ³) ($\pm 0,01$) ¹⁾	ϵ ($\pm 0,01$)
+32 e +48 (50%/50%)	1,53	2,36	0,35
-32+48	1,54	2,39	0,36
-170+325	1,52	2,32	0,34

1) Análises realizadas no Instituto de Química/UNICAMP no Laboratório de Química Aplicada

4.4. Caracterização dos componentes de óleos essenciais

Para caracterização dos componentes dos óleos essenciais utilizados neste trabalho, foram realizadas algumas análises, descritas na Seção 3.3. As FIGURAS 4.1 e 4.2 apresentam os cromatogramas para o α -pineno e d-limoneno, usando as condições cromatográficas apresentadas na Seção 3.3.9. Os resultados dos ensaios de viscosidade, densidade e índice de refração estão apresentados na TABELA 4.2, conforme procedimentos descritos nas Seções 3.3.6, 3.3.7, 3.3.8, respectivamente.

TABELA 4.2. Viscosidade, densidade e índice de refração do α -pineno e d-limoneno

análises	α -pineno	d-limoneno
viscosidade (centistokes) ($\pm 0,002$) ¹⁾	-	1,196 à 16°C 0,988 à 35°C
densidade (g/ml) ($\pm 0,002$) ²⁾	0,854 à 25°C	0,842 à 25°C
índice de refração ($\pm 0,0001$)	1,4652	1,4715

1) Análise não efetuada para o α -pineno

2) Análise realizada pelo Instituto de Química/UNICAMP no Laboratório de Química Aplicada

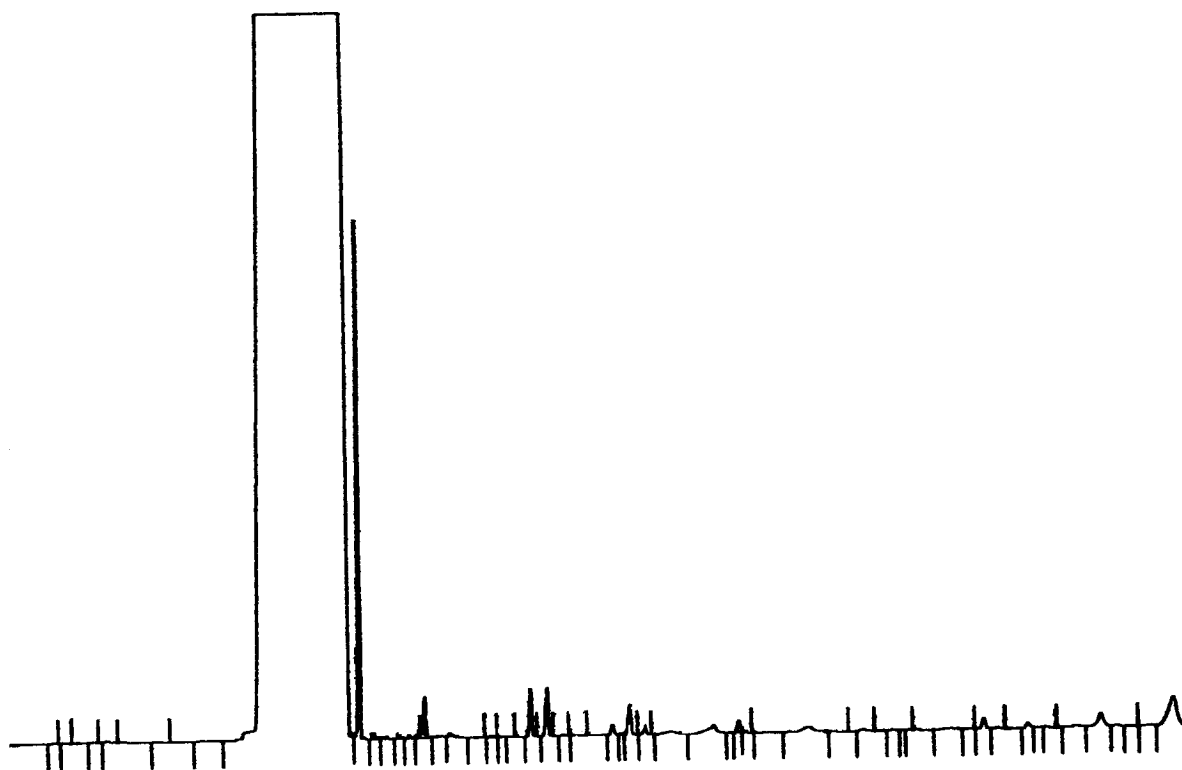


FIGURA 4.1: Cromatograma do α -pineno utilizando as condições descritas na Seção 3.3.9.

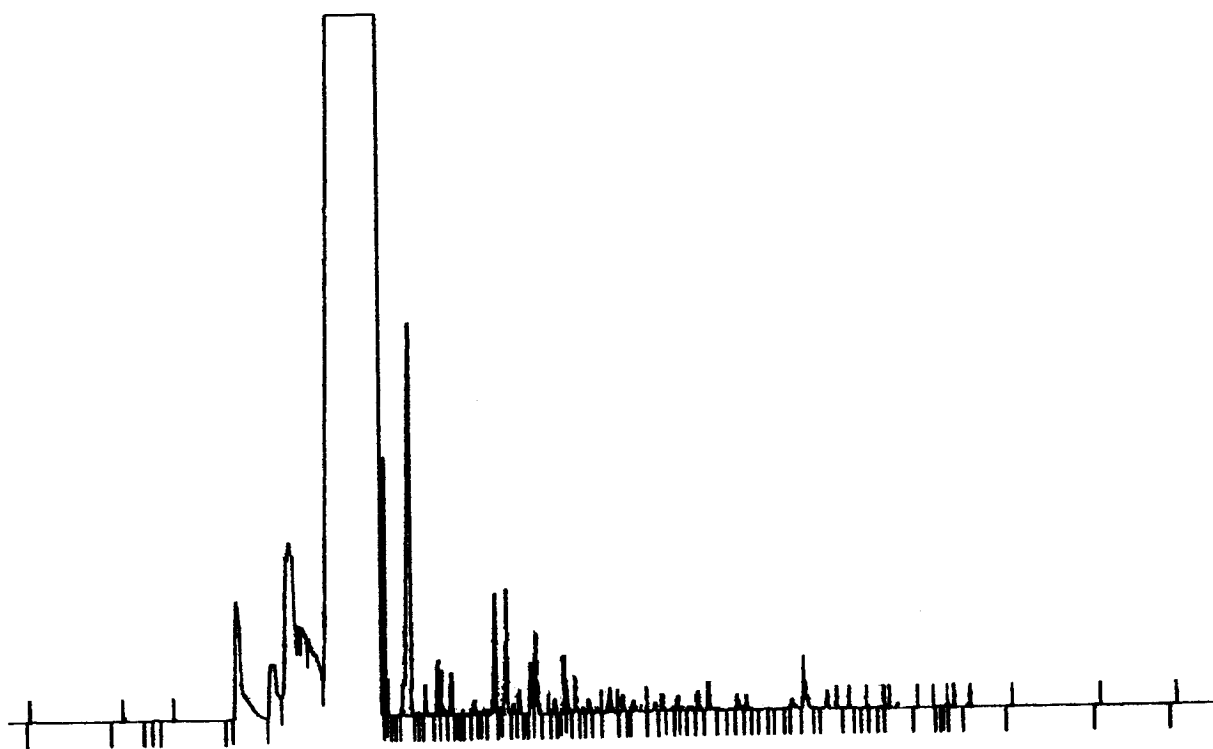


FIGURA 4.2: Cromatograma do d-limoneno utilizando as condições descritas na Seção 3.3.9.

4.5. Ensaio preliminares

O conjunto parcial dos resultados obtidos será apresentado, analisado e discutido nesta e nas próximas seções. A totalidade dos dados está apresentada no APÊNDICE A. Nos gráficos apresentados, os triângulos e as linhas tracejadas representam, respectivamente, os pontos experimentais e a regressão linear dos pontos experimentais selecionados para representar a medida de solubilidade. Em cada uma das figuras são apresentadas (sob a forma de legenda) as condições operacionais adotadas nos experimentos. São elas: a pressão (P), a temperatura (T), o tempo de contato prévio entre as fases (t), a granulometria do leito empacotado utilizado (R), a razão de sólidos solúveis/sólidos totais (γ) e a vazão média (Q_m).

Experimentos iniciais foram realizados no equipamento proposto por RODRIGUES (1996), vide FIGURA 3.1, de acordo com o procedimento experimental apresentado na Seção 3.2, com um tempo de coleta de amostra de aproximadamente 60 minutos. O sistema estudado foi α -pineno-dióxido de carbono. As curvas de esgotamento obtidas para estes ensaios estão apresentadas a seguir.

Foram selecionadas três curvas de esgotamento (FIGURAS 4.3, 4.4 e 4.5), onde foi observado que o comportamento das curvas apresentadas estava de acordo com o descrito por RODRIGUES (1996). Ainda foram realizados outros três experimentos que, por descontrolado da vazão, foram tomados em relação ao tempo, APÊNDICE A (TABELAS A4, A5 e A6).

A TABELA 4.3 apresenta os resultados obtidos nos testes preliminares. Por comparação com os dados apresentados por RICHTER & SOVOVÁ (1993), vide ANEXO 3, foi observado que os valores obtidos nestes testes foram cerca de 90 vezes maior, indicando que o sistema não atingiu o estado de equilíbrio, muito provavelmente devido ao arraste de óleo essencial não efetivamente solubilizado.

TABELA 4.3: Resultados de solubilidade obtidos nos ensaios preliminares

ensaio (referência)	T (°C) ($\pm 0,25$)	P (bar) ($\pm 0,5$)	$Y^*_{\text{medido}}{}^1$ (g óleo/gCO ₂)
0307	16	61	0,3117 \pm 0,0219
0208	16	64	0,3938 \pm 0,0256
0407	16	62	0,3852 \pm 0,0447

1) Y^*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros.

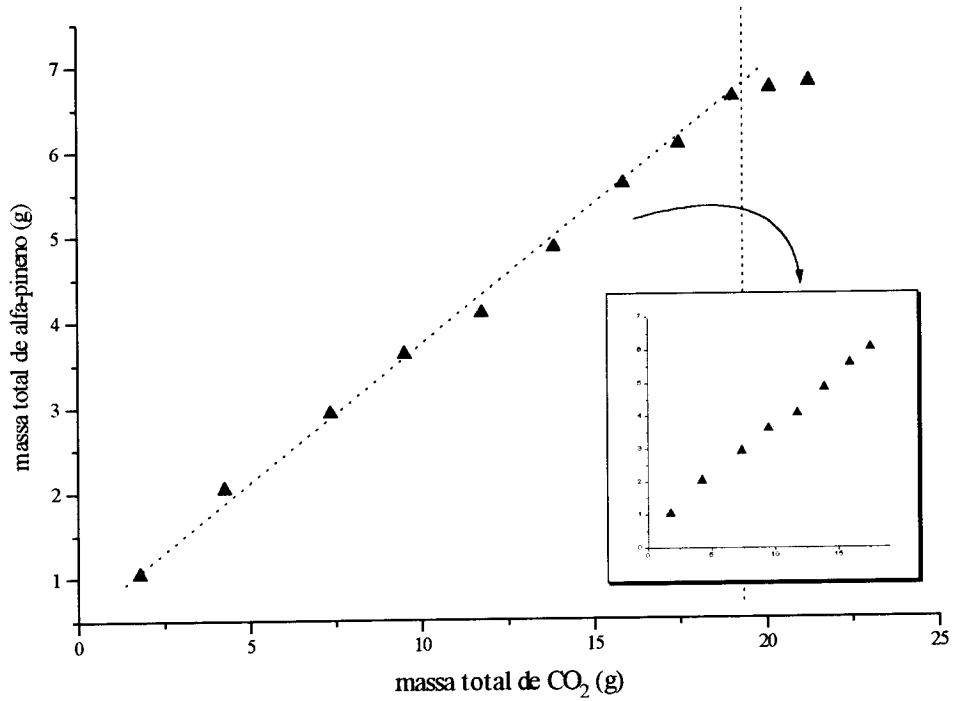


FIGURA 4.3: Ensaio preliminar de solubilidade (REF0307)

P = 61 bar; T = 16°C; t = 0 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,351$; $Q_m = 0,39 \text{ gCO}_2/\text{min}$

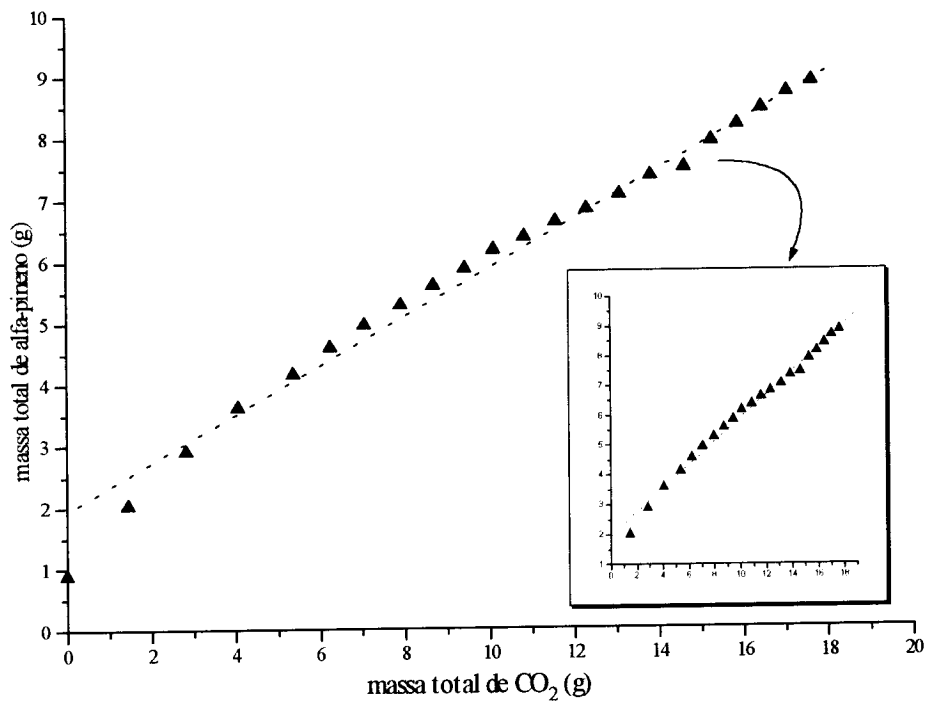


FIGURA 4.4: Ensaio preliminar de solubilidade (REF0208)

P = 64 bar; T = 16°C; t = 0 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,0476$; $Q_m = 0,17 \text{ gCO}_2/\text{min}$

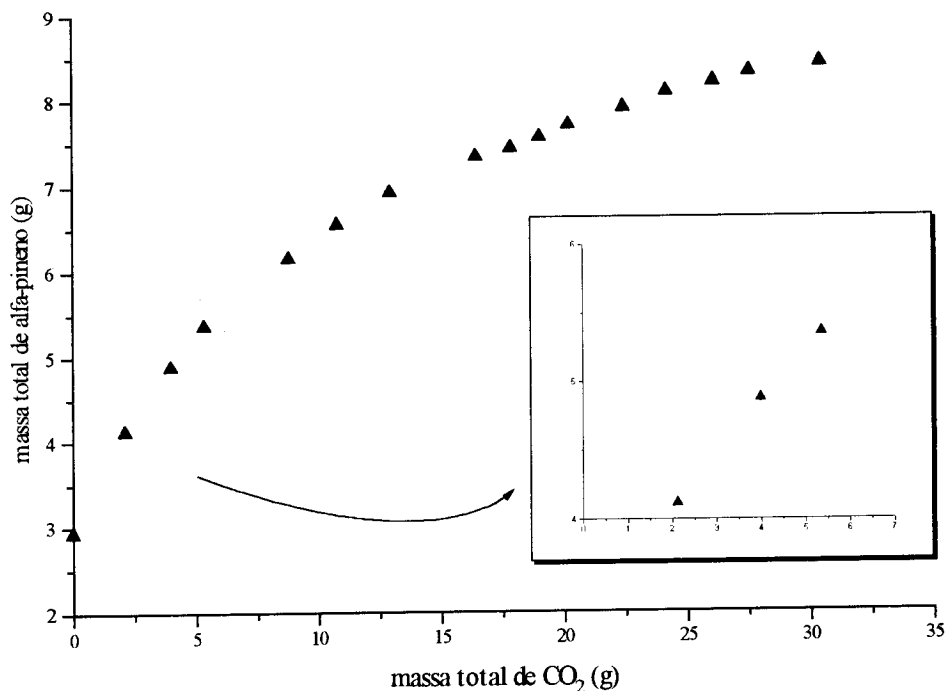


FIGURA 4.5: Ensaio preliminar de solubilidade (REF0407)

$P = 62$ bar; $T = 16^{\circ}\text{C}$; $t = 0$ h; $R = 32\text{-}48$ mesh; $\gamma = 0,0451$; $Q_m = 0,2268$ gCO₂/min

Baseado nos resultados obtidos nos ensaios preliminares, conclui-se que estes serviram apenas como teste das técnicas experimentais utilizadas, tais como: empacotamento do leito de microesferas, coleta de amostras, medida de vazão dentre outras.

Dois foram os fatores mais importantes na realização dos testes preliminares. Primeiramente, a indicação da ineficiência da válvula micrométrica (FORTS, modelo W-1287-1) usada originalmente na instalação experimental, vide FIGURA 3.1, sendo substituída posteriormente por uma outra válvula (WHITEY, série 22). Outro fator foi a substituição do bolhometro por um medidor digital de vazão (SIERRA, série 820), uma vez que o bolhometro não apresentava condições de operação para ensaios de medida de solubilidade, devido a faixa de vazões utilizadas neste tipo de medida ser baixa, como pode ser verificado pela análise da TABELA 2.6. Ainda assim, em alguns experimentos foi usada uma instalação serial, por causa das dificuldades associadas às tomadas de dados de vazão ocasionadas pela sensibilidade do medidor digital.

A partir dos testes iniciais também optou-se por empacotar o leito com apenas um tipo de microesferas de vidro (48 mesh) para evitar formação de canais preferenciais em consequência

de uma mistura inadequada das microesferas de 32 e 48 mesh usadas nos experimentos preliminares.

4.6. Novos testes experimentais

Novos experimentos foram realizados, agora utilizando o sistema d-limoneno-dióxido de carbono como elemento padrão. Foram adotados os mesmos procedimentos experimentais (vide Seção 3.2) usados nos experimentos preliminares e com um tempo total de coleta de aproximadamente 80 minutos. Para tal, foi usada a instalação experimental modificada representada na FIGURA 3.2.

A FIGURA 4.6, que é apresentada a seguir, corresponde a um dos primeiros ensaios realizados com o d-limoneno. A análise da curva de esgotamento mostra um comportamento similar àquele encontrado para o α -pineno.

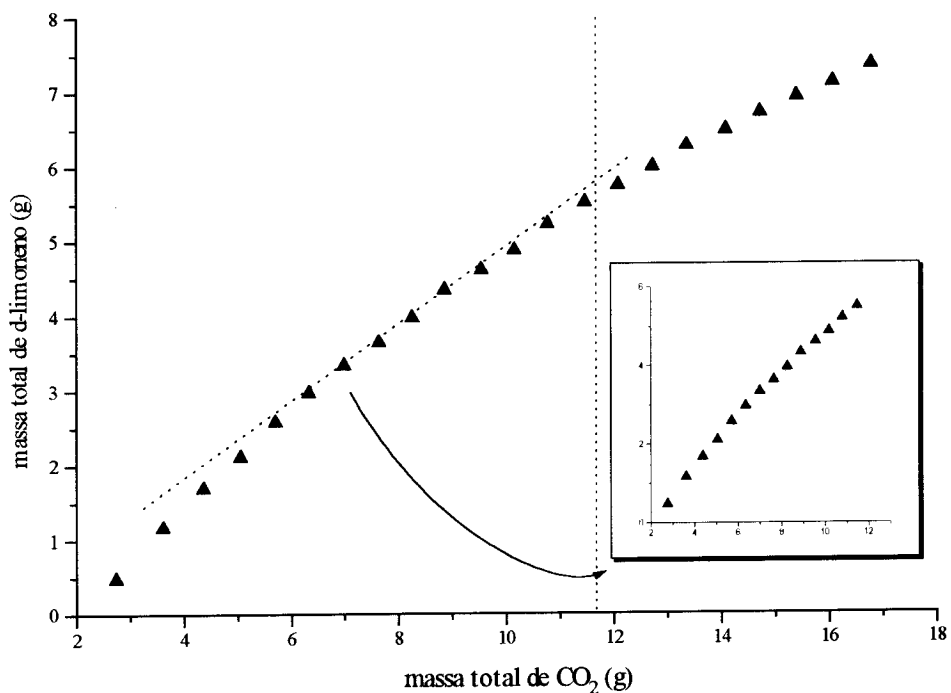


FIGURA 4.6: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0409)

$P = 59$ bar; $T = 16^{\circ}\text{C}$; $t = 1$ h; $R = 48$ mesh; $\gamma = 0,051$; $Q_m = 0,147$ gCO₂/min

Os valores correspondentes a quatro ensaios realizados com o d-limoneno seguindo condições de operação similares às apresentadas na FIGURA 4.6 são mostrados na TABELA 4.4.

No ANEXO 4 são apresentadas cinco isotermas de valores de solubilidade experimental para o d-limoneno obtidas por DI GIACOMO *et al.*(1989) e MATOS & AZEVEDO (1989). Comparando-se com os resultados da TABELA 4.4 e tomando-se o valor obtido para uma pressão de 61,4 bar e uma temperatura de 22,7°C (0,03257 g d-limoneno/g CO₂) observa-se que os resultados apresentados na TABELA 4.4 têm um desvio maior que 80 vezes.

TABELA 4.4: Resultados dos primeiros ensaios realizados para a medida de solubilidade do d-limoneno

ensaio (referência)	T (°C) (± 0,25)	P (bar) (± 0,5)	Y* _{medido} ¹⁾ (g óleo/gCO ₂)
1008	16	59	0,6283 ± 0,0423
1508	16	60	0,5562 ± 0,0548
1708	16	61	0,5312 ± 0,0660
0409	16	59	0,5661 ± 0,0442

1) Y*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros

Estes resultados ainda indicam uma condição de não-equilíbrio, e que muito provavelmente esteja sendo medida uma condição de arraste do componente de óleo essencial pelo dióxido de carbono, e esses foram atribuídos à massa de componente de óleo essencial disponível na coluna extratora. Deste modo, para avaliar a influência da quantidade de componente de óleo essencial na medida de solubilidade, foram realizados cinco experimentos fazendo uma variação proporcional de massa através da avaliação da variável γ . As FIGURAS 4.7, 4.8 e 4.9 representam três das curvas de esgotamento obtidas. Os dois primeiros ensaios foram realizados à 16°C (REF0509 e REF0709), nos demais ensaios foi adotada uma isoterma de 35°C para que se pudesse fazer comparações com as isotermas encontradas na literatura.

A TABELA 4.5, que é apresentada a seguir, corresponde aos ensaios realizados para verificação da influência da quantidade de óleo presente inicialmente na coluna extratora.

TABELA 4.5: Resultados dos ensaios realizados para a medida de solubilidade do d-limoneno com variação da massa de óleo disponível na coluna extratora

ensaio (referência)	T (°C) (± 0,25)	P (bar) (± 0,5)	Y* _{medido} ¹⁾ (g óleo/gCO ₂)
0509	16	59	0,2328 ± 0,0186
0709	16	60	1,3335 ± 0,1710
0909	35	59	0,00451 ± 0,0003

1) Y*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros

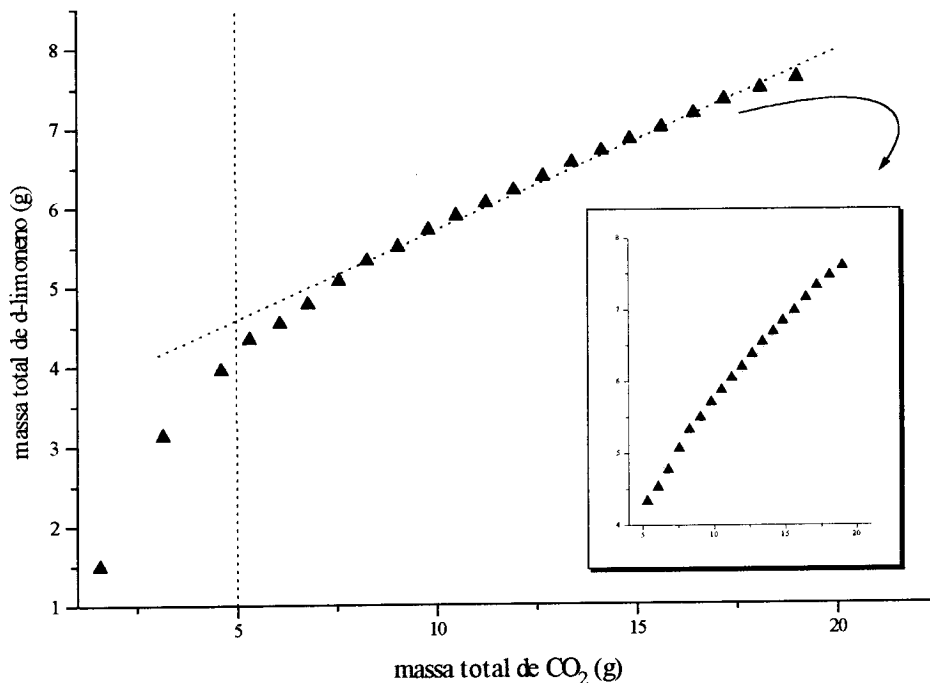


FIGURA 4.7: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0509)

$P = 59 \text{ bar}$; $T = 16^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$; $R = 48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,051$; $Q_m = 0,174 \text{ gCO}_2/\text{min}$

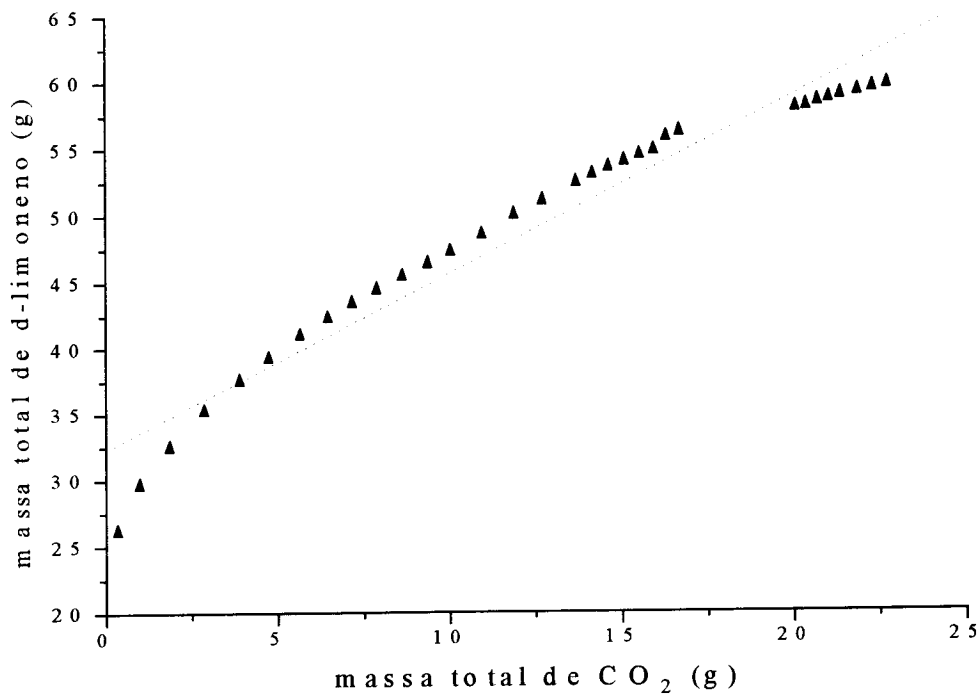


FIGURA 4.8: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0709)

$P = 60 \text{ bar}$; $T = 16^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$; $R = 48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,2$; $Q_m = 0,25 \text{ gCO}_2/\text{min}$

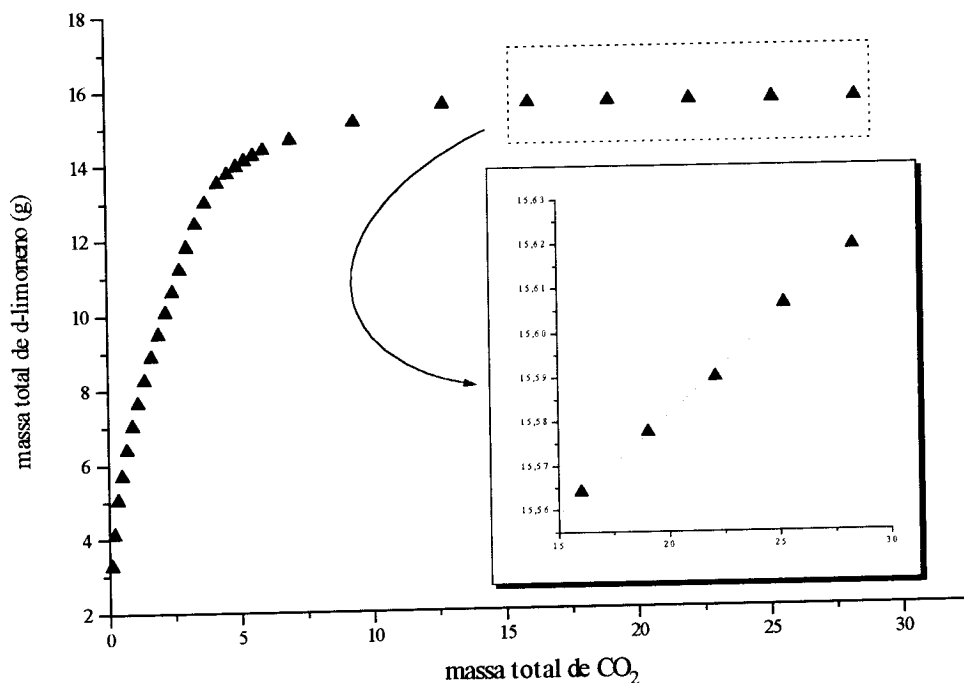


FIGURA 4.9: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0909)

$P = 59 \text{ bar}$; $T = 35^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$; $R = 48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,11$; $Q_m = 0,125 \text{ gCO}_2/\text{min}$

Os dois primeiros experimentos descritos na TABELA 4.5 tiveram uma duração média de 80 minutos, como realizado nos experimentos anteriores. A análise dos resultados indicaram que quanto maior a quantidade de massa disponível na coluna extratora maior a obstrução do escoamento do dióxido de carbono, uma vez que a massa de substância excedente tendia a se depositar no final da coluna (anterior à válvula V3), como pode ser verificado pela análise da quantidade de massa coletada na primeira amostragem (1,4855 g; 26,1468 g e 2,2115 g para massa de componentes de óleos essenciais disponível na coluna de 18,36; 72,00 e 39,60 g, respectivamente).

No experimento de referência 0909, apresentado na FIGURA 4.9, ocorreu um fato bastante interessante. Por razões adversas, a corrida experimental extrapolou a primeira hora e meia de ensaio e foi observado que a massa coletada nas últimas amostragens foi bastante inferior às obtidas anteriormente, e que este valor se aproximava suficientemente dos dados de solubilidade reportados na literatura (SANT'ANA & MEIRELES, 1995). Como, até então, acreditava-se que a segunda taxa de extração constante estava situada próxima a 40 minutos de corrida experimental, conforme descreve RODRIGUES (1996), seria possível que os dados coletados estivessem situados numa terceira taxa de "extração", denominada decrescente. Para melhor avaliar esse "fenômeno" outros ensaios foram realizados com variação da massa de

óleo inicialmente contida na coluna, sendo detectado que para todos os testes foi atingida esta faixa de “valores de solubilidade” em tempos inversamente proporcionais à massa de componente de óleo essencial utilizada, como por exemplo: 1 ½ hora para 20 g de componente de óleo essencial disponível na coluna extratora, ou seja, $\gamma = 0,055$. Também foi identificado que o sistema não sofria distúrbios (alterações de vazão, de amostras coletadas etc), como observados em menores tempos de coleta. Este “fenômeno” foi atribuído à saturação da coluna de expansão utilizada, uma vez que a mesma dispunha de mais de seis metros de comprimento de serpentina, e que muito provavelmente estivesse havendo obstrução da passagem da mistura componente de óleo essencial-dióxido de carbono.

Dessa forma, para certificar que os valores obtidos fossem reportados a “medidas de solubilidade” e não à deposição de material no decorrer da serpentina, foi projetado um trocador de calor de tubo duplo para substituir o sistema de expansão (FIGURAS 3.3 e 3.4).

Novos testes foram realizados, usando a instalação experimental modificada (FIGURA 3.3 e 3.4), e foi identificado que para coletas superiores à 1 ½ hora, as massas coletadas só foram perceptíveis em balança analítica ($\pm 0,0001$ g) para cada intervalo de amostragem (até então cinco minutos). Como a massa de soluto coletada foi de 10 mg, apresentando um erro potencial devido à pesagem, tempos maiores de coleta foram incorporados na tentativa de reduzir o erro experimental nos experimentos subsequentes.

4.7. Ensaios de solubilidade do d-limoneno

Novos experimentos foram realizados adotando os novos procedimentos experimentais indicados na seção anterior. As FIGURAS 4.10 a 4.14 representam as curvas de esgotamento obtidas. A TABELA 4.6 que é mostrada a seguir apresenta os resultados obtidos nestes ensaios.

TABELA 4.6: Medida da solubilidade do d-limoneno

ensaio (referência)	T (°C) ($\pm 0,25$)	P (bar) ($\pm 0,5$)	$Y^*_{\text{medido}}{}^1$ (g óleo/gCO ₂)
501	35	50	0,0017 \pm 0,0001
601	35	60	0,0028 \pm 0,0001
SOL1	35	65 ²⁾	0,0031 \pm 0,0001
SOL2	35	65 ²⁾	0,0035 \pm 0,0001
701	35	70	0,0036 \pm 0,0001

1) Y^*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros
2) valor medido em duplicata

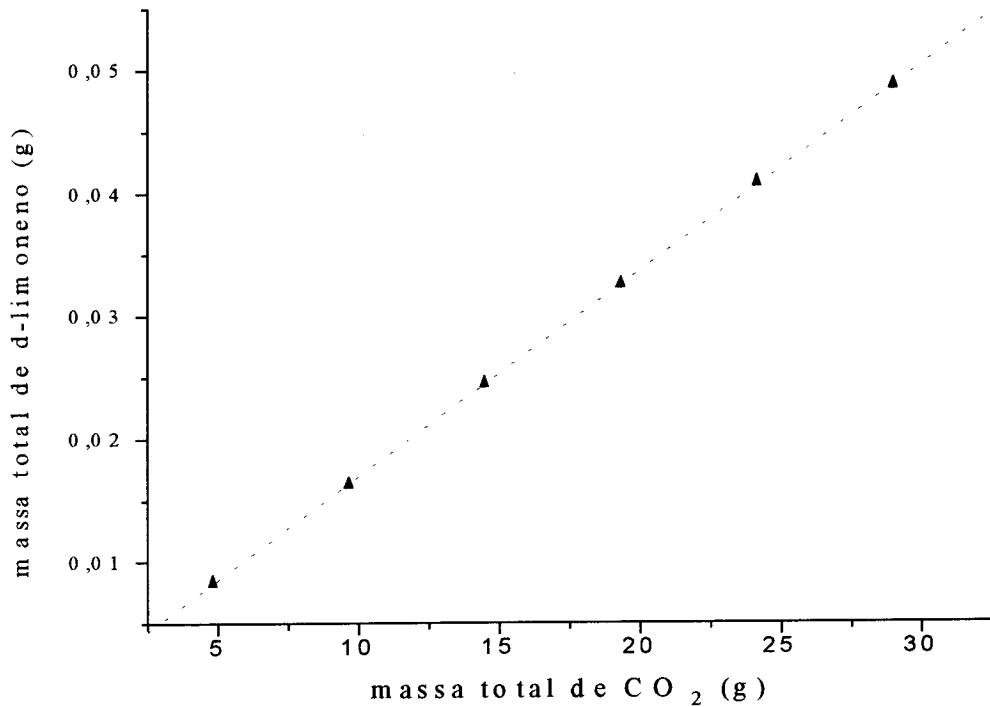


FIGURA 4.10: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF501)

$P = 50$ bar; $T = 35^{\circ}\text{C}$; $t = 2$ h; $R = 48$ mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,161$ gCO₂/min

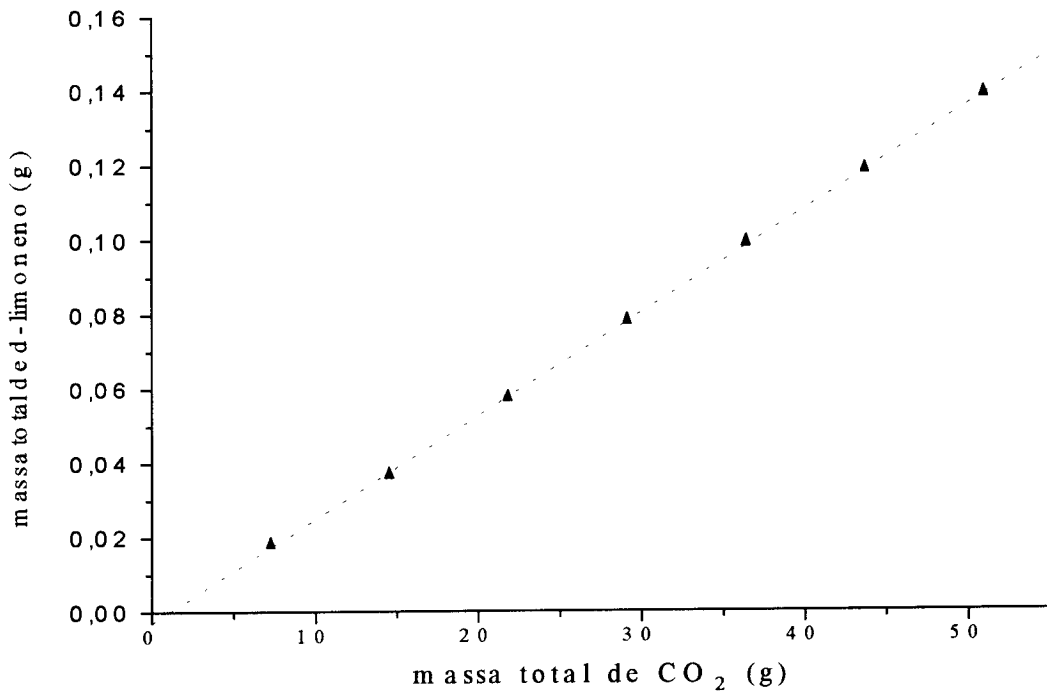


FIGURA 4.11: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF601)

$P = 60$ bar; $T = 35^{\circ}\text{C}$; $t = 2$ h; $R = 48$ mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,182$ gCO₂/min

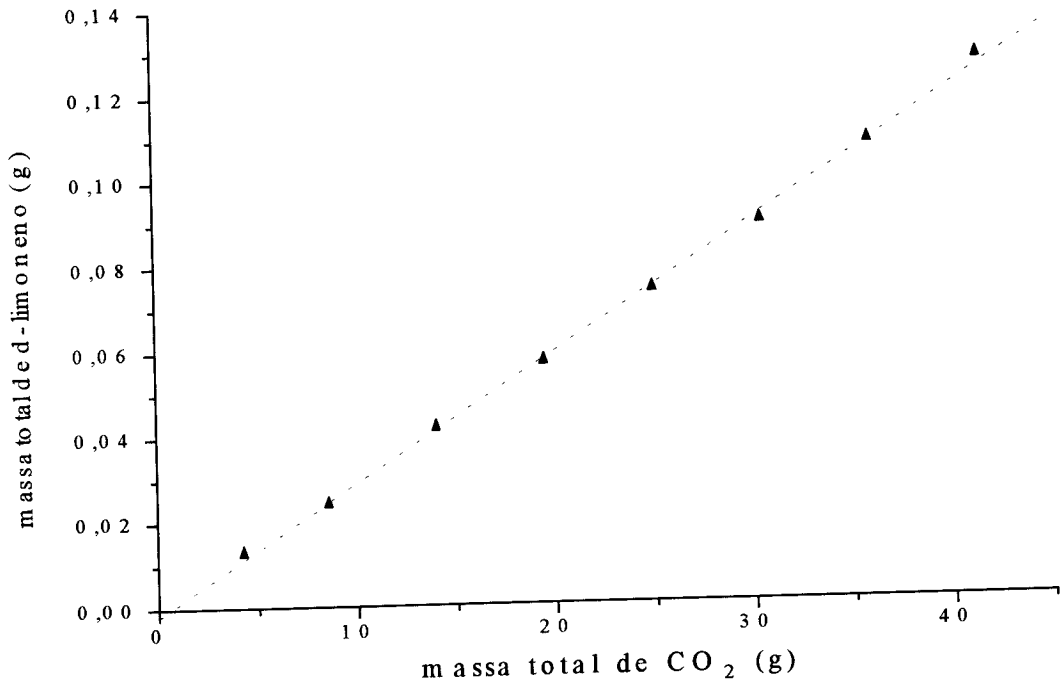


FIGURA 4.12: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REFSOL1)
 P = 65 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,1341 \text{ gCO}_2/\text{min}$

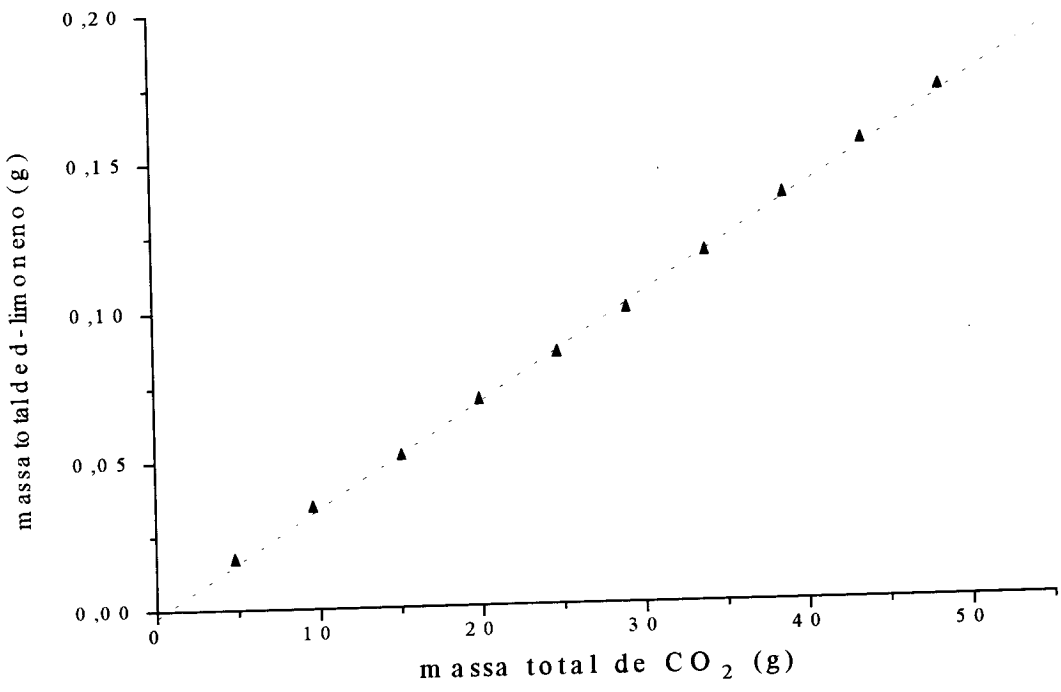


FIGURA 4.13: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF0SOL2)
 P = 65 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,053$; $Q_m = 0,1341 \text{ gCO}_2/\text{min}$

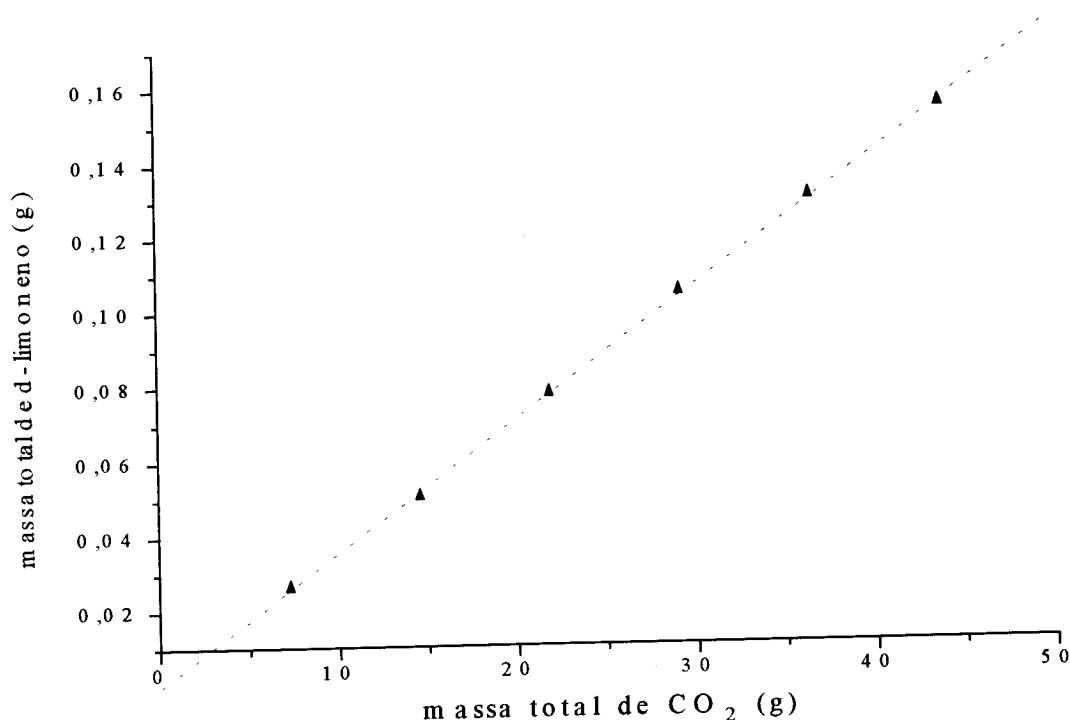


FIGURA 4.14: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF701)
 $P = 70 \text{ bar}$; $T = 35^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$; $R = 48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,061$; $Q_m = 0,182 \text{ gCO}_2/\text{min}$

Para assegurar que o equilíbrio dentro da coluna foi atingido, medidas foram tomadas a diferentes taxas de vazão numa faixa de 0,04 à 0,35 l/min (0,07 à 0,63 g/min à 35°C), mostrando que para valores de até 0,25 l/min (0,45 g/min à 35 °C) os dados obtidos (solubilidade) foram independentes da vazão do CO₂. Acima de 0,25 l/min (0,45 g/min à 35 °C) foi observado uma grande variação nos valores obtidos, indicando que, provavelmente, estivesse havendo “arraste” de componente de óleo essencial pelo dióxido de carbono. A FIGURA 4.15 e a TABELA 4.7 mostram este teste à 65 bar e 35°C.

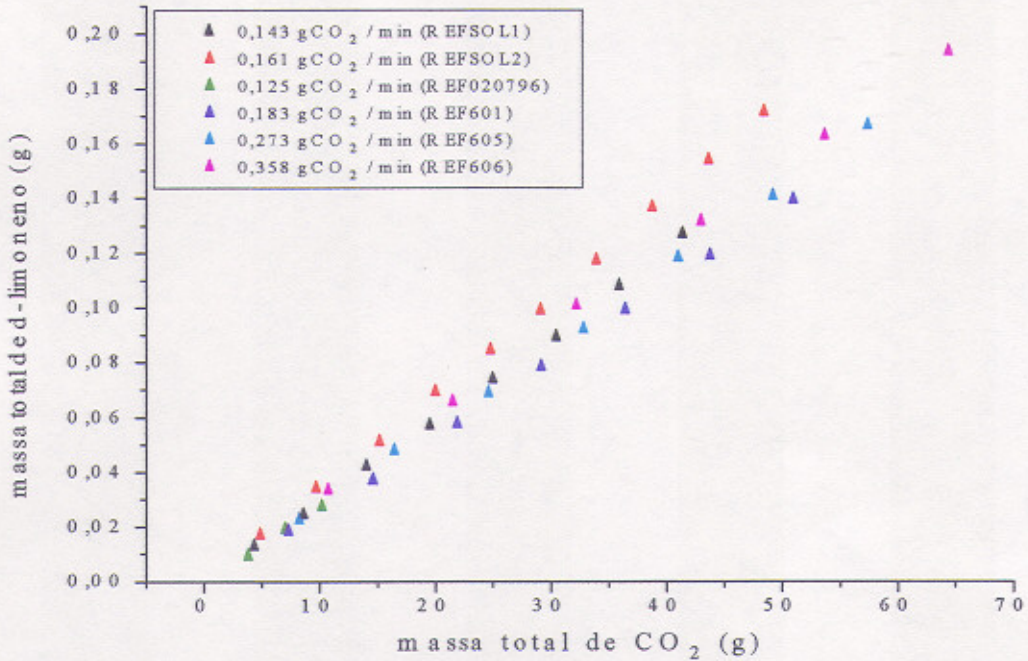


FIGURA 4.15: Ensaio de solubilidade do d-limoneno a várias taxas de vazão de dióxido de carbono ($P = 65$ bar e $T = 35^{\circ}\text{C}$)

TABELA 4.7: Medida da solubilidade do d-limoneno a várias taxas de vazão de solvente

ensaio (referência)	T ($^{\circ}\text{C}$) ($\pm 0,25$)	P (bar) ($\pm 0,5$)	$Y^*_{\text{medido}}{}^1$ (g óleo/g CO_2)
SOL1	35	65	$0,0031 \pm 0,0001$
SOL2	35	65	$0,0035 \pm 0,0001$
020796	35	65	$0,0028 \pm 0,0003$
601	35	65	$0,0028 \pm 0,0001$
605	35	65	$0,0029 \pm 0,0001$
606	35	65	$0,0030 \pm 0,0001$

1) Y^*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros

Na tentativa de melhorar os resultados obtidos, foi variado o tempo de contato prévio entre o dióxido de carbono e o componente de óleo essencial (vide FIGURAS 4.16, 4.17 e 4.18 e TABELA 4.7), e os resultados indicaram que o tempo de contato prévio entre as fases gasosa e líquida não altera a medida de solubilidade, conforme propuseram YAU & TSAI (1994a). Este resultado mostra-se bastante importante para medidas experimentais de solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono, uma vez que cada corrida experimental tem uma duração média de três dias; necessários para desmontagem e limpeza do equipamento; remontagem do equipamento e realizações de medidas.

Este resultado pode ser explicado através da análise da TABELA 4.8 onde estão calculados o tempo de residência do dióxido de carbono na coluna extratora para a faixa de vazões utilizada neste trabalho (vide Seção 3.3.10). Pode ser observado que o tempo de residência do solvente na coluna é muito pequeno (na faixa de vazões utilizada), variando entre 53,7 a 275,0 s, bastante inferior ao tempo necessário para que se comece a coleta de dados de solubilidade (1 ½ hora). Muito provavelmente o tempo de contato prévio entre as fases seja importante para que possa haver uma distribuição “mais uniforme” do óleo essencial no interior da coluna extratora (mesmo sabendo que o material excedente se localize no final da coluna).

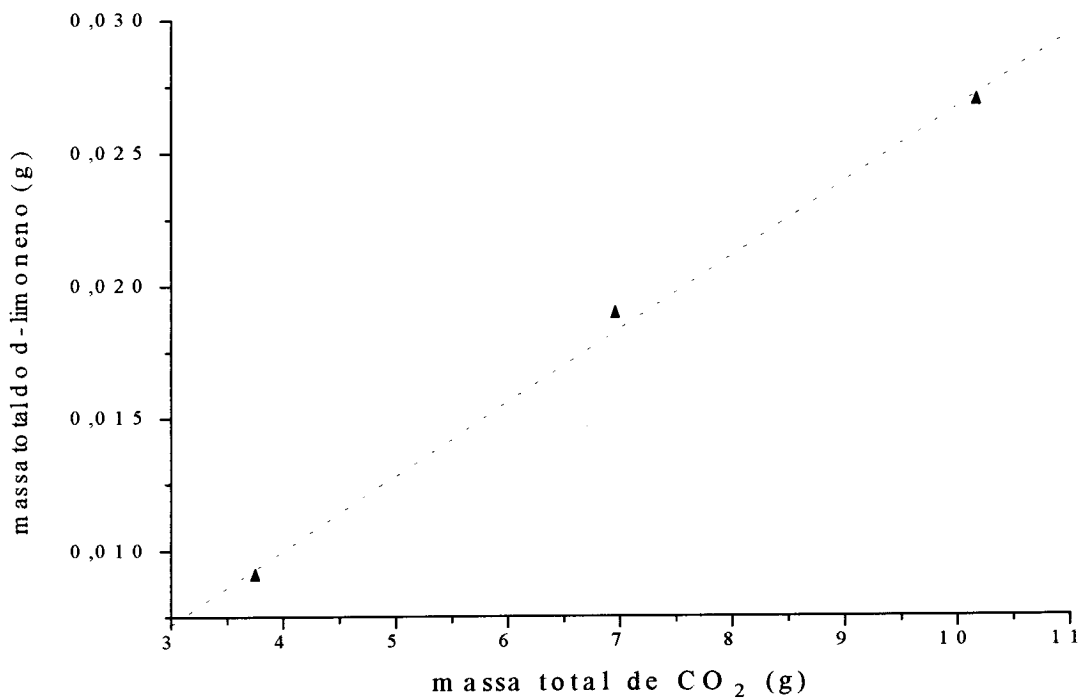


FIGURA 4.16: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF020796)

P = 65 bar; T = 35°C; t = 0 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,053$; $Q_m = 0,125 \text{ gCO}_2/\text{min}$

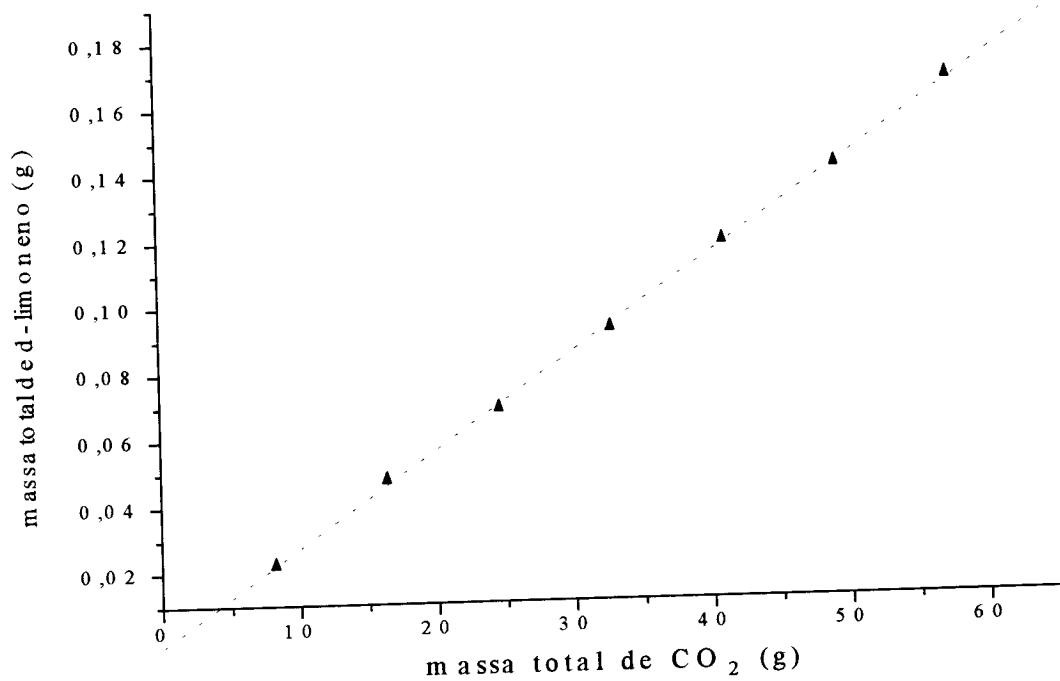


FIGURA 4.17: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF605)
 $P = 65 \text{ bar}$; $T = 35^\circ\text{C}$; $t = 6 \text{ h}$; $R = 48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,064$; $Q_m = 0,273 \text{ gCO}_2/\text{min}$

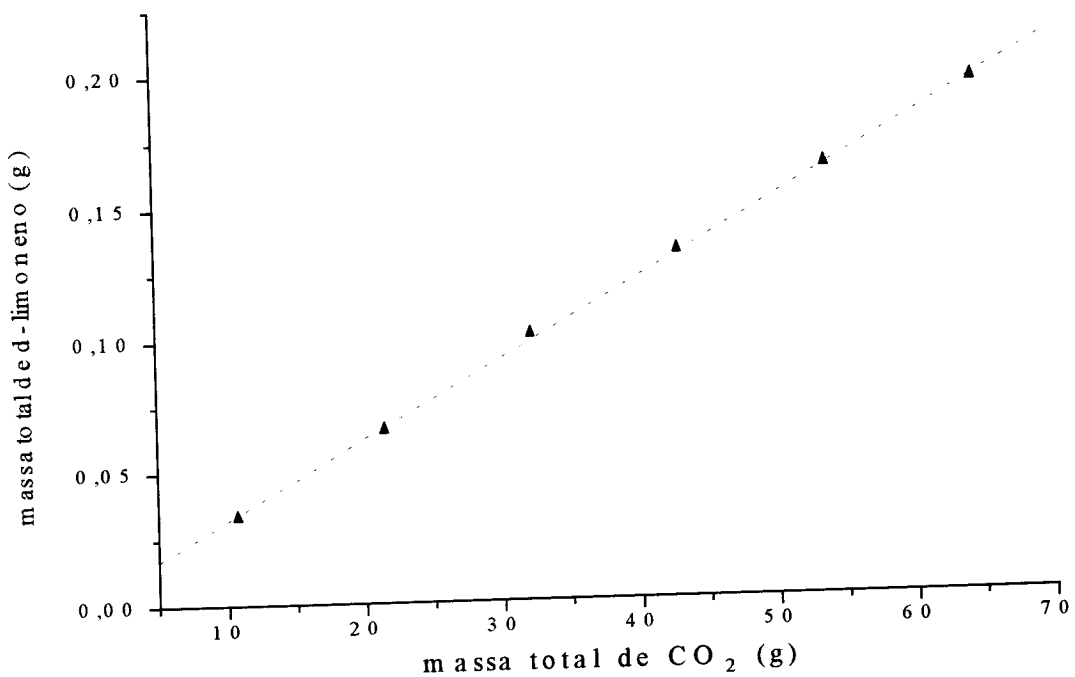


FIGURA 4.18: Ensaio de solubilidade usando o d-limoneno (REF606)
 $P = 65 \text{ bar}$; $T = 35^\circ\text{C}$; $t = 6 \text{ h}$; $R = 48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,062$; $Q_m = 0,358 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA 4.8: Tempo de residência do dióxido de carbono (35°C) na coluna extratora na faixa de vazões utilizada

vazão (l/min)	vazão (m ³ /s)	tempo de residência (s)
0,05	8,0 x 10 ⁻⁷	275,0
0,10	1,6 x 10 ⁻⁶	137,5
0,15	2,5 x 10 ⁻⁶	88,0
0,20	3,3 x 10 ⁻⁶	66,7
0,25	4,1 x 10 ⁻⁶	53,7

Para verificar se estava ocorrendo solubilização de algum dos componentes presentes na mistura denominada componente de óleo essencial (cuja pureza é de 94,89%), bem como para certificar que não havia contaminação pelos solventes de limpeza, foram coletadas, em todos os ensaios realizados, amostras do componentes de óleos essenciais para análise por cromatografia gasosa[#]. A primeira amostra coletada, uma amostra intermediária e a última foram as amostras escolhidas para a análise de cromatografia gasosa. Na FIGURA 4.19 é apresentada uma dessas análises onde pode ser observado que não há degradação do óleo durante o ensaio, assim não havendo “solubilização preferencial”, permanecendo o mesmo cromatograma característico do componente de óleo essencial utilizado como padrão, como pode ser verificado por comparação ao cromatograma apresentado na FIGURA 4.2.

A compilação dos dados de solubilidade obtidos é apresentada na TABELA 4.9.

TABELA 4.9: Dados de solubilidade para o d-limoneno determinados neste trabalho

ensaio (referência)	T (°C) (± 0,25)	P (bar) (± 0,5)	Y* _{medido} ¹⁾ (g óleo/gCO ₂)
501	35	50	0,0017 ± 0,0001
601	35	60	0,0028 ± 0,0001
MÉDIO ²⁾	35	65	0,0031 ± 0,0001
701	35	70	0,0036 ± 0,0001

1) Y*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros
2) valor médio dos experimentos realizados a várias vazões

A FIGURA 4.20 compara as medidas experimentais de solubilidade do d-limoneno obtidas neste trabalho com aqueles reportados por DI GIACOMO *et al.* (1989) e MATOS & AZEVEDO (1989).

Os resultados das demais análises efetuadas, não apresentadas nesta Dissertação, estão disponíveis no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI/FEA/UNICAMP)

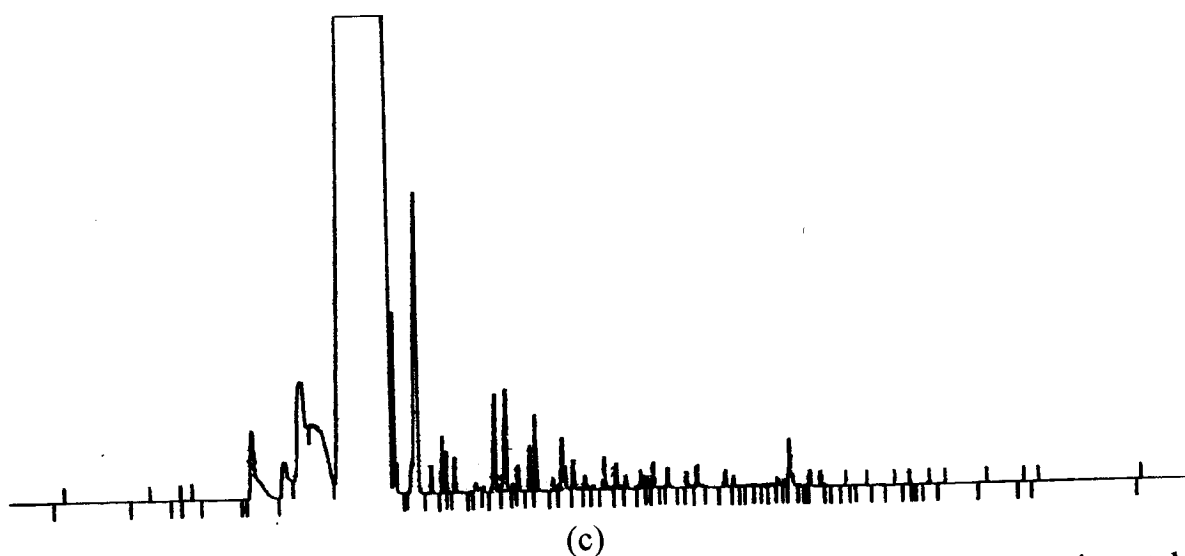
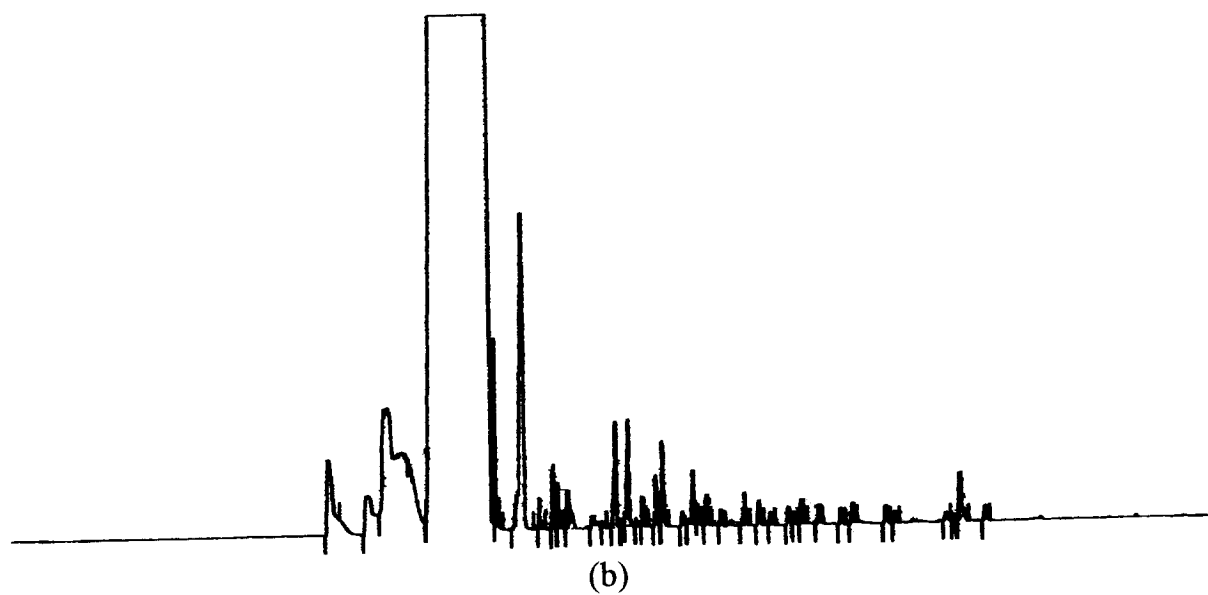
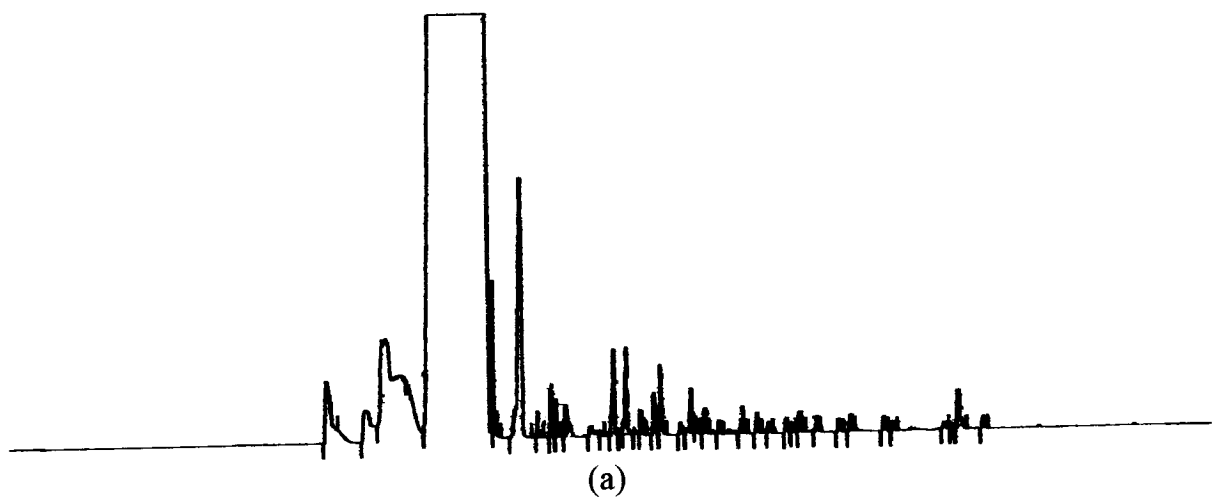


FIGURA 4.19: Testes típicos de cromatografia realizados em cada ensaio experimental, segundo as condições cromatográficas estabelecidas na Seção 3.3.9 (a) primeira amostra coletada, (b) amostra intermediária, (c) última amostra coletada

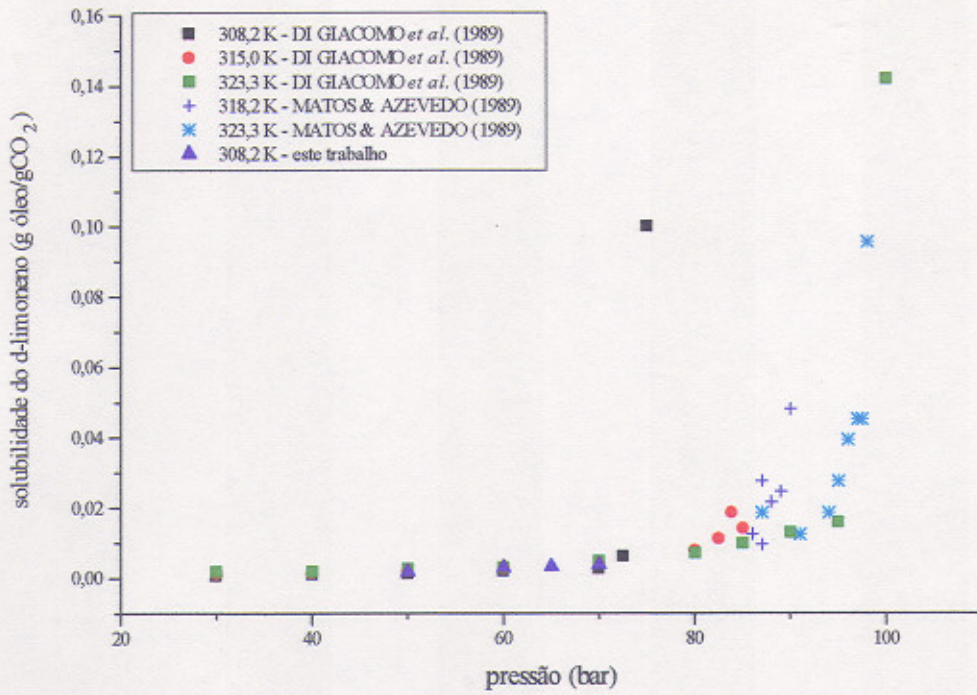


FIGURA 4.20: Comparação dos dados reportados na literatura e os valores determinados neste trabalho

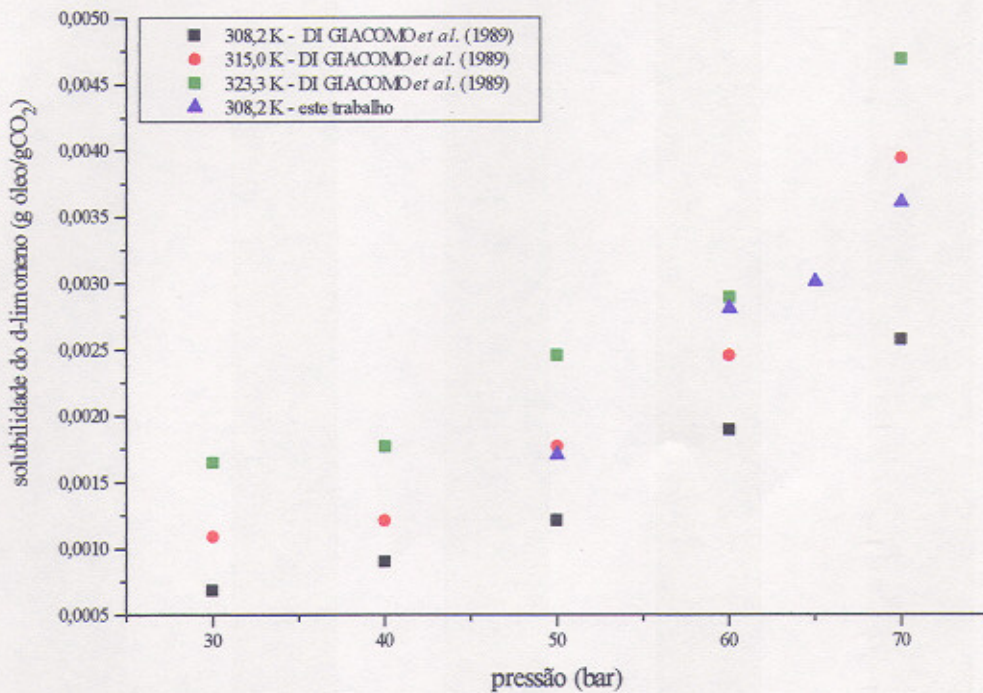


FIGURA 4.21: Comparação dos dados reportados na literatura e os valores determinados neste trabalho numa faixa de pressão entre 30 e 70 bar

Através da análise das FIGURAS 4.20 e 4.21, foi observado que os resultados encontrados neste trabalho são sistematicamente maiores que os reportados na literatura. Estas diferenças são provavelmente causadas pelas dificuldades experimentais inerentes da técnica de fluxo contínuo. Também podem estar relacionadas a:

- impureza do soluto, que segundo DOBBS *et al.* (1987) e BAMBERGER & ERICKSON (1988) citados por MAHESHWARI *et al.* (1992), podem atuar como “peneiras moleculares” variando a solubilidade da molécula de interesse, uma vez que em nenhuma das referências consultadas são encontrados valores das propriedades físicas das substâncias utilizadas;
- alteração da temperatura após a célula de equilíbrio aumentando ou diminuindo os valores medidos de solubilidade;
- diferentes técnicas utilizadas para obtenção dos dados de solubilidade, como por exemplo: a técnica utilizada por MATOS & AZEVEDO (1989) para coleta de amostras criava um desvio na pressão do sistema durante a amostragem, que podem ter uma influência considerável na medida da solubilidade.

O máximo desvio foi em torno de 12% entre medidas, apresentando um desvio médio de 35% quando comparados com trabalhos da literatura. A irregularidade dos resultados obtidos provêm de erros individuais do equipamento que contribuíram para o erro total (por exemplo: pressão, temperatura, vazão, massa coletada), mesmo estes sendo de níveis bastante menores. Este percentual de variação é devido a aleatoriedade dos erros experimentais associados com as dificuldades experimentais encontradas na operacionalização do equipamento.

4.8. Comparação de metodologias de medida de solubilidade

Foi determinada experimentalmente a solubilidade do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) seguindo a metodologia proposta neste trabalho e àquela proposta por GERMER (1989), FERREIRA (1996) e RODRIGUES (1996) que usaram o próprio material para empacotamento do leito.

O lote de cravo-da-índia utilizado neste trabalho corresponde ao mesmo lote utilizado por RODRIGUES (1996). Isto pode ser verificado por comparação dos cromatogramas obtidos

neste trabalho e àqueles obtidos por RODRIGUES (1996). A FIGURA 4.22 apresenta o cromatograma do óleo cravo-da-índia usando as condições cromatográficas apresentadas na Seção 3.3.9.

O óleo de cravo-da-índia usado para medida de solubilidade pelo método proposto neste trabalho foi obtido por extração com dióxido de carbono pressurizado nas mesmas condições operacionais (pressão, temperatura, vazão de CO₂) utilizadas para medida de solubilidade.

No ANEXO 6 está apresentada uma composição média do óleo de cravo-da-índia obtido por extração subcrítica com dióxido de carbono (66 bar e 16°C). RODRIGUES (1996) observou que a composição do óleo não apresenta diferenças significativas, apresentando os mesmos compostos em proporções relativamente constante para tempos de extração próximos à 1 hora.

A granulometria do leito *in natura* utilizada para empacotamento da coluna extratora foi a mesma para o método proposto neste trabalho. A TABELA 4.10 apresenta os resultados dos ensaios de densidade real do leito de cravo-da-índia antes da extração e depois da medida experimental (começo e final da coluna extratora), conforme procedimento descrito na Seção 3.3.3.

TABELA 4.10: Densidade real do leito de cravo-da-índia (granulometria 48 mesh)

leito	$d_r \times 10^{-3} \text{ (kg/m}^3\text{)} (\pm 0,01)^{1)}$
<i>in natura</i>	1,31
começo da coluna	1,38
fim da coluna	1,33

1) Análises realizadas no Instituto de Química/UNICAMP no Laboratório de Química Aplicada

Os resultados da TABELA 4.10 indicam que não ocorre compressibilidade do leito durante as medidas de solubilidade em leito *in natura*.

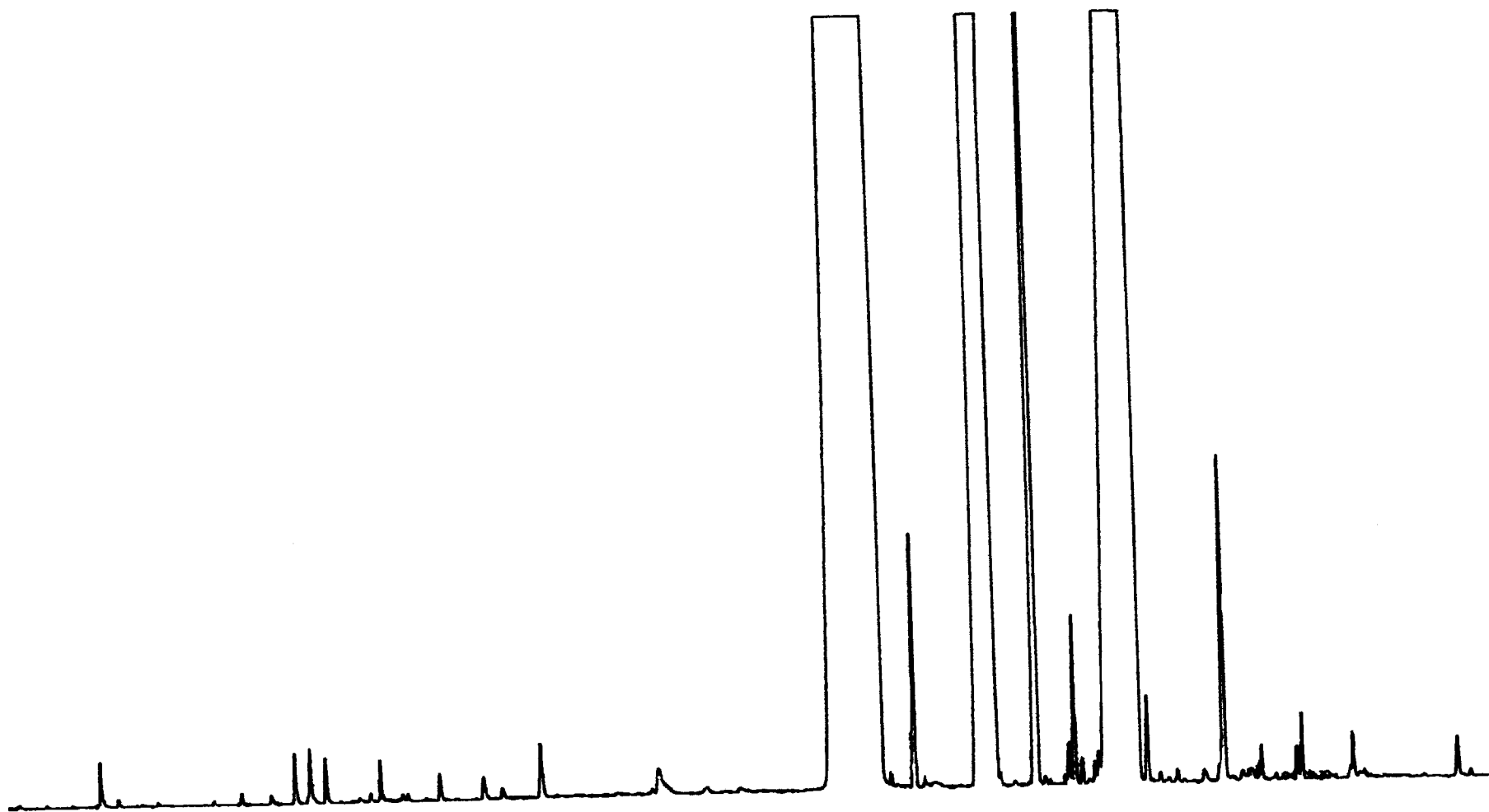


FIGURA 4.22: Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia utilizando as condições cromatográficas descritas na Seção 3.3.9

A TABELA 4.11 apresenta os resultados obtidos nos testes de comparação de metodologias de medida de solubilidade (APÊNDICE A, TABELAS A22 a A26).

TABELA 4.11: Comparação dos resultados de solubilidade por dois métodos distintos

ensaios	T (°C) (± 0,25)	P (bar) (± 0,5)	Y* _{medido} ¹⁾ (g óleo/gCO ₂)
leito inerte	16	66	0,070 ± 0,003
leito <i>in natura</i>			0,26 ± 0,02 ²⁾
leito inerte	16	70	0,090 ± 0,002
leito <i>in natura</i>			0,37 ± 0,03 ²⁾
leito inerte	16	72	0,112 ± 0,001
leito <i>in natura</i>			-

1) Y*_{medido} - razão mássica relativa, com respectiva propagação de erros.
2) Houve contaminação da amostra pelos solventes de limpeza

A análise dos resultados obtidos nestes ensaios ficou prejudicada devido à contaminação pelo álcool utilizado como solvente de limpeza, detectado através de análise cromatográfica. O ponto de contaminação, muito provavelmente, estava localizado antes da coluna extratora, uma vez que a porcentagem de álcool contaminante foi constante durante todo o ensaio (0,8%). A FIGURA 4.23 apresenta um cronograma típico de contaminação, em que o primeiro pico corresponde ao tempo de retenção (1,54 min) do álcool na coluna cromatográfica.

A partir da análise da TABELA 4.11 foi observado que os valores de solubilidade determinados com o leito *in natura* foram maiores que os valores de solubilidade usando o leito inerte. Estes resultados são contraditórios quando comparados aos resultados obtidos por BRUNNER (1994) que estudando a extração da cafeína observou que a solubilidade da cafeína pura em dióxido de carbono é de 4000 ppm e da cafeína presente no grão de café é de 200 ppm nas mesmas condições de extração.

O resultado esperado da avaliação das metodologias de medida de solubilidade seria que os valores de solubilidade usando o leito inerte fossem maiores que a mesma medida usando um leito *in natura*, uma vez que os mecanismos interferentes na transferência de massa usando um leito inerte são menos importantes que os mecanismos atuantes no uso do leito *in natura*, sobretudo a adsorção do óleo pelas partículas do cravo-da-índia, devido à interação óleo-partícula-solvente.

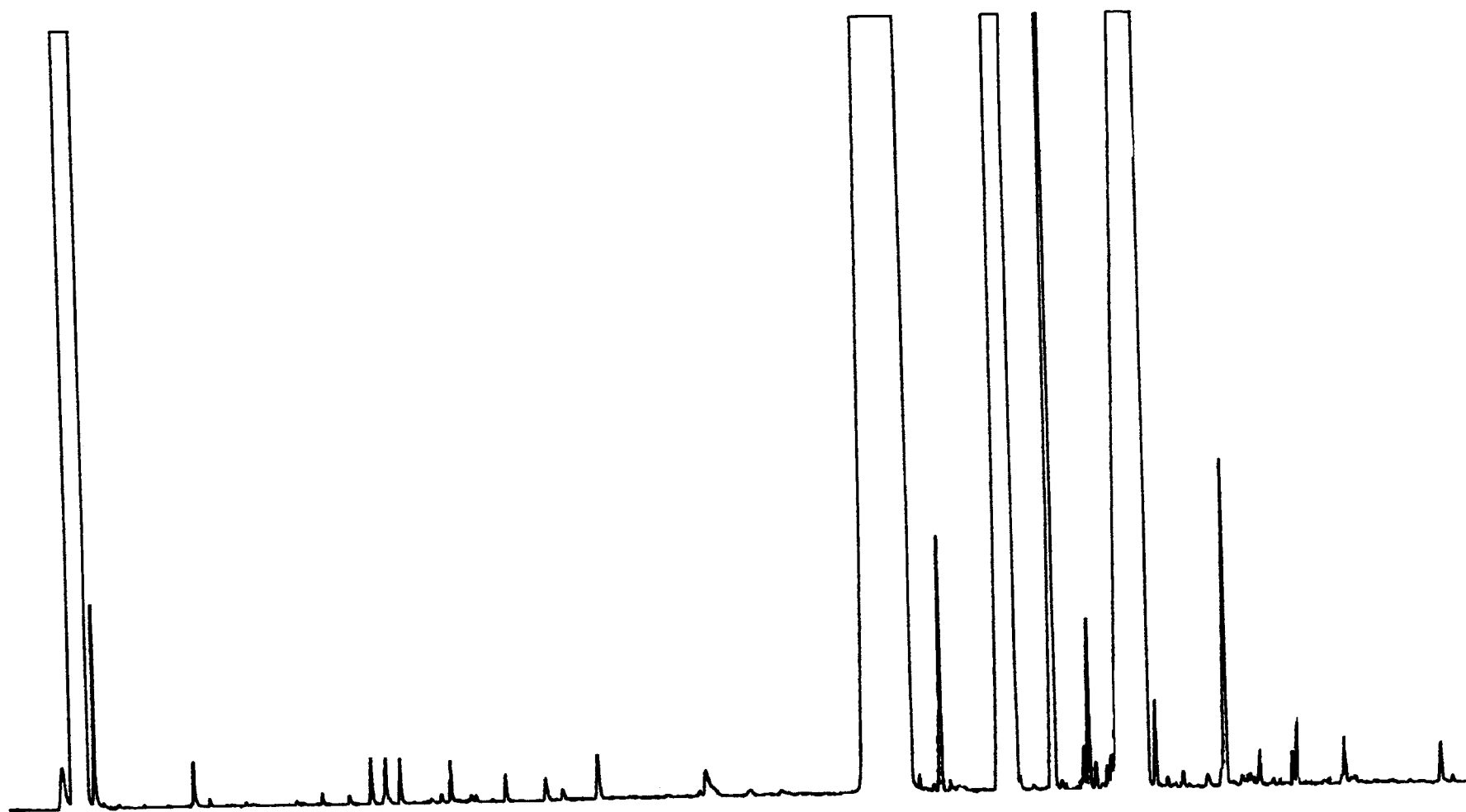


FIGURA 4.23: Cromatograma do óleo essencial cravo-da-índia (contaminado por álcool) utilizando as condições cromatográficas descritas na Seção 3.3.9

Também foi observado que os valores de solubilidade reportados pela metodologia proposta neste trabalho são da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por GERMER (1989) e por RODRIGUES (1996), apresentados no ANEXO 5. Situando-se entre os valores medidos por GERMER (1989) e RODRIGUES (1996), sem levar em consideração as diferentes matérias-primas utilizada por GERMER (1989) que não permitiram uma melhor comparação dos resultados.

Capítulo 5:
Metodologia Proposta

5.1. Introdução

De posse dos testes realizados no equipamento utilizado, bem como dos vários procedimentos experimentais adotados, propõe-se a metodologia experimental abaixo descrita para determinação da solubilidade de componentes de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado.

5.2. Metodologia proposta

- Lavar toda a parte interna da instalação experimental (com auxílio de uma tubulação de mesmo comprimento da coluna extratora), apresentada na FIGURAS 3.3 e 3.4, com os solventes de limpeza (álcool e acetona), cada etapa deve ser repetida duas vezes por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, faz-se passar dióxido de carbono por aproximadamente 4 horas. Lavar com cuidado a coluna extratora com os mesmos solventes de limpeza;
- Colocar a coluna extratora na posição vertical e recheiá-la com, aproximadamente, 360,00 g ($\pm 0,05$ g) de microesferas de vidro (48 mesh) com auxílio de um funil. A compactação do leito deve ser realizada por agitação manual e por leves impactos no lado externo da coluna extratora;
- Introduzir na extremidade superior da coluna extratora um chumaço de algodão, de aproximadamente 1,00 g ($\pm 0,05$ g), e umedecê-lo com uma massa de 18 a 25 g de componentes de óleos essenciais;
- Montar a linha de operação e ligar os banhos termostáticos para estabilização da temperatura. A pressão de operação deve ser regulada por ajuste de uma fita de aquecimento envolta no cilindro de gás;
- Preparar o banho de gelo para coleta de amostras e ligar o medidor digital de vazão;
- Abrir as válvulas V1 e V2 (com a válvula V3 ainda fechada) para homogeneização do material líquido ao longo da coluna extratora;

- Abrir as válvulas V3 e V4 e coletar amostras a cada 30 minutos (este tempo pode ser prolongado para minimizar os erros na análise gravimétrica);
- Regular a vazão do dióxido de carbono entre 0,04 e 0,25 l/min (0,07 e 0,45 g/min);
- A primeira amostra coletada (30 minutos de corrida experimental), uma amostra intermediária e a última amostra devem ser analisadas por cromatografia gasosa para verificar se que não há contaminação pelos solventes de limpeza ou solubilização preferencial de algum dos componentes dos óleos essenciais.
- Prestar atenção em toda linha de operação para certificar-se que não há vazamento;
- Um período de 1 ½ hora de corrida experimental é suficiente para obtenção dos primeiros dados de solubilidade. Após este período coletar, no mínimo, oito amostras (totalizando quatro horas de corrida experimental);
- Observar se uma taxa constante de “extração” é atingida, caso contrário, aumentar o tempo total da corrida experimental;
- Tomar nota da vazão de dióxido de carbono e da massa coletada em cada amostragem;
- Analisar os dados de solubilidade a partir da construção de gráficos (massa total de soluto coletado *versus* massa total de dióxido de carbono). As curvas resultantes podem ser tratadas por regressão linear utilizando a ferramenta computacional ORIGIN® versão 3.5;
- Calcular a solubilidade pela inclinação da curva dos dados experimentais.

Capítulo 6:
Conclusões e Sugestões

A instalação experimental foi resultado da evolução de uma outra unidade já existente no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP), em que foram introduzidas três substituições, a saber: válvula micrométrica, medidor de vazão e reservatório de expansão, e estas modificações permitiram melhorar, significativamente, o desempenho do equipamento em termos da qualidade dos dados experimentais obtidos.

Da análise dos resultados da padronização da metodologia para medida da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado, conclui-se que, os dados obtidos apresentam reprodutibilidade de 12% e desvios de 35% quando comparados a dados da literatura. Note-se que o d-limoneno empregado tem 94,89% (m/m) de pureza, enquanto que para os dados reportados na literatura usa-se d-limoneno de 99% (m/m) de pureza.

Foram determinadas as faixas operacionais em que as medidas de solubilidade não são afetadas pelas condições hidrodinâmicas. Sendo observado que:

- o tempo de contato prévio entre as fases gasosa e líquida não altera os valores medidos;
- as microesferas de vidro (granulometria de 48 mesh) apresentam-se como eficientes para o aumento da área efetiva de contato entre o soluto e a fase fluida;
- uma massa de óleo entre 18 e 25 g pode ser aderida ao leito empacotado sem alterar o regime de fluxo de dióxido de carbono na coluna extratora;
- vazões de dióxido de carbono compreendidas entre 0,04 e 0,25 l/min (0,07 e 0,45 g/min) não arrastam as partículas de óleo essencial, garantindo a saturação do dióxido de carbono no final da coluna extratora;
- um período de 1 ½ hora de ensaio é suficiente para obtenção dos primeiros dados de solubilidade, desde que sejam garantidas as faixas operacionais supracitadas.

Acredita-se que a unidade experimental atual pode ser melhorada por implementação das seguintes modificações:

- aquisição de uma bomba que garanta pressões de trabalho superiores a 90 bar;
- aquisição de um regulador de pressão, que forneça condições de coleta de dados mais prolongada, diminuindo o erro na análise gravimétrica;
- aquisição de um totalizador de fluxo que determine a quantidade de dióxido de carbono consumida em cada amostragem sem necessidade do cálculo de uma “vazão média”;
- implementação de uma placa de aquisição de dados que garanta o acompanhamento das medidas por um tempo mais prolongado;

- estudo do projeto da unidade que garanta operações em condições supercríticas;
- estudo de um novo sistema de coleta de dados que determine com maior precisão a massa de soluto coletada em cada amostragem.

Capítulo 7:

Referências Bibliográficas*

*Baseada na NBR 6023 adaptada, adotada pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K. M. International thermodynamic tables of the fluid state: carbon dioxide. 1 ed. Londres: Pergamon Press, 1976. v. 3.
- AZEVEDO, E. J. S. G.; MATOS, H. A.; NUNES DA PONTE, M.; SIMÕES, P. C. Phase equilibria of systems containing limonene, cineole and supercritical carbon dioxide. In: Proc. of the Int. Symp. on Supercritical Fluids, Nice, France, p. 135-142, 1988. s.n.t. Apud: DOHRN, R.; BRUNNER, G. High pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). Fluid Phase Equilibria, v. 106, p. 213-282, 1995.
- BAMBERGER, T.; ERICKSON, J. C.; COONEY, C. L.; KUMAR, S. K. Journal of Chemical Engineering Data, v. 33, 1988. s.n.t. Apud: MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z. L.; WHITE, T. M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 69, n. 11, p. 1069-1076, 1992.
- BICK, L. F. Os óleos essenciais e sua aplicação na indústria alimentícia. In: Simpósio de Óleos Essenciais, 1. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1986. p. 111-117.
- BOGERE, M.N. A rigorous description of gas-solid fluidized beds. Chemical Engineering Science, v. 51, n. 4, p. 603-622, 1996.
- BRENNECKE, J. F.; ECKERT, C. A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. American Institute Chemical Engineers Journal, v. 35, n. 9, p. 1409-1427, 1989.
- BRUNNER, G. Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes; 1. ed. New York: Springer, 1994. 386 p.
- BRUNO, T. J. Thermophysical property data for supercritical fluid extraction design. In: Ely, J. E.; Bruno, T. J. eds. In: Supercritical fluid technology: reviews on modern theory and applications. CRC Press: Boca Raton, p. 293-325. s.n.t. 1991.
- BUCZEK, B.; GELDART, D. Determination of the density of porous particles using energy fine dense powders. Powder Technology, v. 45, p. 173-176, 1986. Apud: RODRIGUES, V. M. Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de

- cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtidos com CO₂ liquefeito. Campinas, 1996. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BULLEY, N. R.; FATTORI, M.; MEISEN, A.; MOYLS, L. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 61, n. 8, p. 1362-1365, 1984.
- CENTRO DE COMÉRCIO INTERNATIONAL. Los Mercados de algunos Aceites Esenciales y Oleoresinas. Ginebra: UNCTAD-GATT, 1974. 321p.
- CHIMOWITZ, E. H.; PENNISI, K. J. Process synthesis concepts for supercritical gas extraction in the crossover region. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 32, n. 10, p. 1665-1676, 1986.
- DEBENEDETTI, P. G.; REID, R. C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 32, n. 12, p. 2034-2046, 1986.
- DI GIACOMO, G.; BRANDANI, V.; DEL RE, G.; MUCCIANTE, V. Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 405-411, 1989.
- DIMITRELIS, D.; PRAUSNITZ, J. M. Solubilities of n-octadecane, phenanthrene, and n-octadecane/phenanthrene mixtures in supercritical propane at 390 and 420 K and pressures to 60 bar. Journal of Chemical Engineering Data, v. 34, p. 286-291, 1989.
- DOBBS, J. M.; WONG, J. M.; LAHIERE, R. J.; JOHNSTON, K. P. Industrial Engineering Chemical Research, v. 26, 1987. s.n.t. Apud: MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z. L.; WHITE, T. M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 69, n. 11, p. 1069-1076, 1992.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). Fluid Phase Equilibria, v. 106, p. 213-282, 1995.

- ESQUÍVEL, M. M. L. T. Extração supercrítica de óleo de bagaço de azeitona. Lisboa, 1994. 195 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa.
- FERREIRA, S. R. S. Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino. Campinas, 1991. 191 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FERREIRA, S. R. S. Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino. Campinas, 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FORNARI, R. E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. High pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). Fluid Phase Equilibria, v.57, p. 1-33, 1990.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das operações unitárias; Trad. Horacio Macedo. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670 p.
- GERMER, S. P. M. Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico. Campinas, 1989. 140 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GURDIAL, G. S.; FOSTER, N. R. Solubility of hydroxybenzoic acid in supercritical carbon dioxide. Industrial Engineering Chemical Research, v. 30, p. 575-580, 1991.
- IWAI, Y.; FUKUDA, T.; KOGA, Y.; ARAI, Y. Solubilities of myristic acid, palmitic acid and cetyl alcohol in supercritical carbon dioxide at 35°C. Journal of Chemical Engineering Data, v. 36, p. 430-432, 1991.

- IWAI, Y.; KOGA, Y.; MARUYAMA, H; ARAI, Y. Solubilities of stearic acid, stearyl alcohol, and arachidyl alcohol in supercritical carbon dioxide at 35°C. Journal of Chemical Engineering Data, v. 38, p. 506-508, 1993.
- KIEFER, H. Exploração de plantas aromáticas e óleos essenciais. In: Simpósio de Óleos Essenciais, 1. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1986. p. 15-20.
- KRAMER, A.; THODOS, G. Solubility of 1-hexadecanol and palmitic acid in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 33, p. 230-234, 1988.
- KRAMER, A.; THODOS, G. Solubility of 1-octadecanol and stearic acid in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v.34, p. 184-187, 1989.
- KRUKONIS, V. J.; KURNIK, R. T. Solubility of solid aromatic isomers in carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 30, p. 247-249, 1985.
- KURINK, R. D.; HOLLA, S. J.; REID, R. C. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. Journal of Chemical Engineering Data, v. 26, p. 47-51, 1981.
- LEE, A. K. K.; BULLEY, N. R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 63, n. 7, p. 921-925, 1986.
- LI, S.; VARADARAJAN, G. S.; HARTLAND, S. Solubilities of theobromine and caffeine in supercritical carbon dioxide: correlation with density-based models. Fluid Phase Equilibria, v. 68, p. 263-280, 1991.
- LIONG, K.K.; FOSTER, N.R.; TING, S. S. T. Solubility of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. Industrial Engineering Chemical Research, v. 31, p. 400-404, 1992.
- MACNAUGHTON, S. J.; FOSTER, N. R. Solubility of DDT and 2,4-D in supercritical carbon dioxide and supercritical carbon dioxide saturated with water. Industrial Engineering Chemical Research, v 33, p. 2757-2763, 1994.

- MACNAUGHTON, S. J.; KIKIC, I.; ROVEDO, G.; FOSTER, N. R.; ALESSI, P. Solubility of chlorinated pesticides in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 40, p. 593-597, 1995.
- MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z. L.; WHITE, T. M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 69, n. 11, p. 1069-1076, 1992.
- MARENTIS, R. T. Steps to developing a comercial supercritical carbon dioxide processing plant. In: Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Charpentier, B. A.; Sevenantis, M. R. p. 128-144. s.n.t. 1988. Apud: FERREIRA, S. R. S. Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino. Campinas, 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MATOS, H. A.; AZEVEDO, E. G. Phase equilibria of natural flavours and supercritical solvents. Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 357-364, 1989.
- McHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. Supercritical and fluid extraction: principles and practice; 1. ed. Boston: Butterworth Publishers, 1986. 500 p.
- MEIRELES, M. A. A.; NIKOLOV, Z. L. Extraction and fractionation of essencial oils with liquid carbon dioxide. In: Spices, Herbs and Edible Fungi. G. Charalambous Ed., 1994. p. 171-198. s.n.t.
- MELO, S. A. B. V. Fracionamento e purificação de óleo essencial de laranja através da extração com fluido supercrítico. Rio de Janeiro, 1994. 82 p. Proposta de Pesquisa de Tese (Doutoramento em Engenharia Química) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MONTEIRO, A. R. Estudo do extrato solúvel da casca do Bacuri (*Platonia insignis*) com CO₂ líquido. Campinas, 1995. 61p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- NADAIS, M. H.; BERNARDO-GIL, M. G. Vapour-liquid equilibria of α -pinene+limonene at reduced pressures. Fluid Phase Equilibria, v. 91, p. 321-330, 1993.
- OHGAKI, K.; TSUKAHARA, I.; SEMBA, K.; KATAYAMA, T. A fundamental study of extraction with a supercritical fluid. Solubilities of α -tocopherol, palmitic acid, and tripalmitin in compressed carbon dioxide at 25 °C and 40°C. International Chemical Engineering, v. 29, n. 2, p. 302-308, 1989.
- QUEIROZ, F. Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido. Campinas, 1993. 156 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- RICHTER, M.; SOVOVÁ, H. The solubility of two monoterpenes in supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, v. 85, p. 285-300, 1993.
- RODRIGUES, V. M. Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtidos com CO₂ liquefeito. Campinas, 1996. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- SANT'ANA, H. B.; MEIRELES, M. A. M. Padronização de um método para a determinação da solubilidade de líquidos em dióxido de carbono pressurizado. Trabalho apresentado no I Congresso Íbero-Americano de Engenharia de Alimentos. Campinas - São Paulo (1995).
- SCHAEFFER, S. T.; ZALKOW, L. H.; TEJA, A. S. Solubility of monocrotaline in supercritical carbon dioxide and carbon dioxide-ethanol mixtures. Fluid Phase Equilibria, v. 43, p. 45-56, 1988.
- SHENG, Y.J.; WONG, D. S. H.; CHEN, P. C.; CHEN, Y. P. Calculations of solubilities of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide. Industrial Engineering Chemical Research, v. 31, p. 967-973, 1992.

- SMITH, J. M.; van NESS, H. C. Introdução à termodinâmica da engenharia química; Trad. Horacio Macedo. 3. ed.. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 593 p.
- SUOQI, Z.; RENAN, W.; GUANGHUA, Y. A method for measurement of solid solubility in supercritical carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids, v. 8, p. 15-19, 1995.
- SUZUKI, T.; TSUGE, N.; NAGAHAMA, K. Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K. Fluid Phase Equilibria, v. 67, p. 213-226, 1991.
- TSAI, K. L.; TSAI, F. N. Solubilities of methylbenzoic acid isomers in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 40, p. 264-266, 1995.
- van LEER, R. A.; PAULAITIS M. E. Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 25, p. 257-259, 1980.
- YAU, J. S.; TSAI, F. N. Solubilities of 1-hexadecanol and 1-octadecanol in subcritical and supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 37, p. 285-287, 1992.
- YAU, J. S.; TSAI, F. N. Solubilities of heavy n-parafins in subcritical and supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering Data, v. 38, p. 171-174, 1993.
- YAU, J. S.; TSAI, F. N. Solubilities of 1-eicosanol and eicosanoic acid in supercritical carbon dioxide from 308,2 to 328,2 K at pressures to 21,26 MPa. Journal of Chemical Engineering Data, v. 39, p. 827-829, 1994a.
- YAU, J. S.; TSAI, F. N. Solubilities of d(-)-fructose and d(+)-glucose in subcritical and supercritical carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids, v. 7, p. 129-133, 1994b.
- YUN, S. L. J.; LIONG, K. K.; GURDIAL, G. S.; FOSTER, N. R. Solubility of cholesterol in supercritical carbon dioxide. Industrial Engineering Chemical Research, v. 30, p. 2476-2482, 1991.

ZOTIN, F. M. Z.; FREIRE, J. T. Efeito de parede em colunas de recheio. In: Tópicos Especiais de Sistemas Particulados. Freire, J. T.; Gubulin, J. C. (editores), Ed. São Carlos, v. 2, p. 346-392, 1986. v. 2. p. 346-392, 1986. s.n.t. Apud: RODRIGUES, V. M. Efeito da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtidos com CO₂ liquefeito. Campinas, 1996. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

APÊNDICE

Os dados experimentais na sua totalidade estão descritos nas tabelas seguintes:

As condições operacionais nos experimentos estão especificadas sob a forma de legenda. São elas: a pressão (P), a temperatura (T), o tempo de contato prévio entre as fases (t), a granulometria do leito de empacotamento (R), a razão de sólidos solúveis/sólidos totais (γ) e a vazão média (Q_m). Os erros de propagação para a medida da massa total de CO₂ e massa de soluto são de $\pm 0,01$ e $\pm 0,0001$, respectivamente.

TABELA A1: Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0307)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de α -pineno (g)
1,80	1,0412
4,261, respectivamente.	2,0383
7,35	2,9294
9,51	3,6146
11,76	4,0851
13,86	4,8494
-	5,4847
15,87	5,5927
17,49	6,0620
19,05	6,6125
20,13	6,7160
21,27	6,7842

P = 61 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,0351$; $Q_m = 0,38$ gCO₂/min

TABELA A2: Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0208)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de α -pineno (g)
0,00	0,8768
1,45	2,0161
2,82	2,8989
4,06	3,6090
5,37	4,1501
6,25	4,5925
7,06	4,9509
7,92	5,2763
8,70	5,5906
9,44	5,8602
10,12	6,1575
10,84	6,3662
11,59	6,6047
12,33	6,8166
13,11	7,0339
13,85	7,3436
14,64	7,4695
15,28	7,8990
15,89	8,1571
16,47	8,4198
17,06	8,6822
17,64	8,8534

P = 62,5 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,0476$; $Q_m = 0,17$ gCO₂/min

TABELA A3: Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0407)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de α -pineno (g)
0,00	2,9234
2,12	4,1187
3,99	4,8792
5,35	5,3587
8,81	6,1539
10,77	6,5507
12,94	6,9188
16,44	7,3340
17,86	7,4307
19,03	7,5579
20,19	7,7019
22,43	7,8986
24,18	8,0844
26,08	8,1994
27,55	8,3117
30,43	8,4172

$P = 61 \text{ bar}$; $T = 16^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ h}$; $R = 32\text{-}48 \text{ mesh}$; $\gamma = 0,0451$; $Q_m = 0,23 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A4: Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF0507)

tempo de coleta (min)	massa total de α -pineno (g)
10,00	1,6074
15,00	3,5596
20,00	4,0121
25,00	4,2563
30,00	4,4948
35,00	4,7328
40,00	4,8137
45,00	5,1456
50,00	5,2880
55,00	5,4310
60,00	5,5511
65,00	5,6026
70,00	5,6320
75,00	5,6566
80,00	5,7897
85,00	5,83656

P = 60 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,0448$

TABELA A5: Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade do α -pineno (REF05072)

tempo de coleta (min)	massa total de α -pineno (g)
5,00	0,9920
10,00	1,7500
15,00	4,0250
20,00	7,1620
30,00	9,3580
35,00	11,2430
40,00	11,7582
45,00	13,1250
50,00	13,4520
55,00	14,0250
60,00	15,8500
65,00	17,5560
70,00	18,4650
75,00	19,2250

P = 60 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,0432$

TABELA A6: Dados do ensaio preliminar da medida de solubilidade α -pineno (REF05073)

tempo de coleta (min)	massa total de α -pineno (g)
10,00	0,9952
15,00	1,8520
20,00	2,9976
25,00	3,4256
30,00	3,8524
35,00	4,1501
40,00	4,6970
45,00	5,0232
50,00	5,2716
55,00	5,5906
60,00	6,0125
65,00	6,6602
70,00	7,2210
75,00	7,5560
80,00	7,7750
85,00	8,0520
90,00	8,3349
95,00	8,8867
100,00	9,2100
105,00	9,4851

P = 61 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 32-48 mesh; $\gamma = 0,0440$

TABELA A7: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF1008)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
2,25	0,5965
3,45	1,2300
4,05	1,5820
4,78	2,0560
5,42	2,8600
6,10	3,2120
6,85	3,5840
7,48	4,0250
8,62	4,4582
9,23	4,8860
10,02	5,2630
10,77	5,9920
11,39	6,2380
12,08	6,9250

P = 59 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,050$; $Q_m = 0,082$ gCO₂/min

TABELA A8: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF1508)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
2,67	0,3350
3,49	1,0050
4,28	1,5420
4,92	2,0990
5,70	2,4660
6,30	2,9250
6,89	3,2250
7,56	3,6740
8,16	3,8850
9,00	4,2990
9,45	4,7012
10,10	4,6250
10,79	5,1890
11,48	5,4890
12,09	5,6680

P = 60 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,049$; $Q_m = 0,080$ gCO₂/min

TABELA A9: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF1708)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
2,73	0,4000
3,16	1,0050
4,29	1,4696
5,01	2,0002
5,71	2,4520
6,24	2,9750
6,88	3,2510
7,55	3,4250
8,13	3,5584
8,67	3,7740
9,33	4,0025
9,67	4,2510
10,01	4,6253
10,66	5,0024

P = 61 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,047$; $Q_m = 0,082$ gCO₂/min

TABELA A10: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0409)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
2,75	0,4822
3,62	1,1611
4,37	1,6879
5,06	2,1095
5,71	2,5800
6,34	2,9700
7,00	3,3387
7,64	3,6429
8,26	3,9707
8,86	4,3417
9,55	4,6086
10,16	4,8697
10,78	5,2180
11,47	5,5090
12,09	5,7403
12,73	5,9864
13,37	6,2677
14,10	6,4751
14,73	6,7080
15,41	6,9249
16,08	7,1141
16,80	7,3500

P = 59 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,051$; $Q_m = 0,082 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A11: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0509)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
1,58	1,4855
3,15	3,1240
4,61	3,9476
5,32	4,3379
6,08	4,5344
6,79	4,7759
7,56	5,0691
8,27	5,3243
9,05	5,4966
9,81	5,7044
10,50	5,8814
11,25	6,0449
11,94	6,2009
12,67	6,3733
13,39	6,5451
14,13	6,6907
14,84	6,8366
15,63	6,9847
16,44	7,1588
17,20	7,3290
18,11	7,4743
19,00	7,6044

P = 59 bar; T = 16°C1; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,051$; $Q_m = 0,174 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A12: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0709)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
0,34	26,1468
0,98	29,6136
1,86	32,4580
2,87	35,2146
3,90	37,5152
4,74	39,2325
5,66	40,9686
6,47	42,2645
7,18	43,3974
7,89	44,4192
8,64	45,4143
9,38	46,3412
10,04	47,2304
10,96	48,4957
11,88	49,9678
12,71	51,0318
13,69	52,3911
14,16	52,9952
14,64	53,5146
15,09	53,9833
15,53	54,4264
15,94	54,7739
-	-
16,31	55,7771
16,69	56,1944
20,07	57,9460
23,80	58,0636
27,10	58,4123
21,03	58,6420
21,37	58,8844
21,87	59,1559
22,30	59,4204
22,73	59,6772

P = 60bar; T = 16°Ct = 2h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,2$; Q_m = 0,25 gCO₂/min

TABELA A13: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF0909)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
-	2,2115
0,11	3,2655
0,21	4,1139
0,36	5,0388
0,52	5,6886
0,72	6,3837
0,93	7,0281
1,15	7,6344
1,40	8,2566
1,67	8,8826
1,95	9,4819
2,22	10,0622
2,49	10,6102
2,77	11,2032
3,04	11,7990
3,38	12,4194
3,76	12,9903
4,23	13,5122
4,61	13,7647
4,95	13,9602
5,27	14,1121
5,59	14,2543
5,98	14,3937
7,00	14,6611
9,42	15,1195
12,80	15,5518
16,02	15,5641
19,05	15,5775
22,11	15,5899
25,22	15,6063
28,34	15,6192

P = 59 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,11$; $Q_m = 0,125$ gCO₂/min

TABELA A14: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF501)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
4,83	0,0083
9,66	0,0163
14,49	0,0245
19,32	0,0325
24,15	0,0408
28,98	0,0487

P = 50 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,161 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A15: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF601)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
7,28	0,0182
14,56	0,0367
21,84	0,0574
29,12	0,0780
36,40	0,0989
43,68	0,1186
50,96	0,1387

P = 60 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,182 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A16: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REFSOL1)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
4,29	0,0128
8,59	0,0241
14,05	0,0417
19,51	0,0569
24,97	0,0735
30,43	0,0891
35,89	0,1075
41,35	0,1267

P = 65 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,1341 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A17: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REFSOL2)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
4,83	0,0166
9,66	0,0338
15,12	0,0507
19,95	0,0689
24,78	0,0841
29,07	0,0987
33,90	0,1170
38,73	0,1360
43,56	0,1535
48,39	0,1709

P = 65 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,053$; $Q_m = 0,1341 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A18: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF701)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
7,28	0,0262
14,56	0,0504
21,84	0,0775
29,12	0,1043
36,40	0,1298
43,68	0,1539

P = 70 bar; T = 35°C; t = 2 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,061$; $Q_m = 0,182 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A19: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF020796)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
3,75	0,0090
6,96	0,0189
10,17	0,0269

P = 65 bar; T = 35°C; t = - h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,053$; $Q_m = 0,125 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A20: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF605)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
8,19	0,0223
16,38	0,0475
24,57	0,0683
32,76	0,0919
40,95	0,1180
49,14	0,1402
57,33	0,1661

P = 65 bar; T = 35°C; t = 6 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,064$; $Q_m = 0,273 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A21: Dados do ensaio de medida de solubilidade do d-limoneno (REF606)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de d-limoneno (g)
10,73	0,0332
21,46	0,0653
32,19	0,1005
42,93	0,1310
53,66	0,1624
64,39	0,1932

P = 65 bar; T = 35°C; t = 6 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,062$; $Q_m = 0,358 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A22: Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando o método desenvolvido neste trabalho (REF CINER501)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de óleo de cravo-da-índia (g)
4,83	0,3672
9,66	0,7486
14,49	1,0701
19,32	1,3720
24,15	1,7220
28,98	2,0737

P = 66 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,161 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A23: Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando o método desenvolvido neste trabalho (REF CINER601)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de óleo de cravo-da-índia (g)
7,28	0,6851
14,56	1,3863
21,84	2,0064
29,12	2,6716
36,40	3,3436
43,68	3,9854
50,96	4,6085

P = 70 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,055$; $Q_m = 0,182 \text{ gCO}_2/\text{min}$

TABELA A24: Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando o método desenvolvido neste trabalho (REF CINDER701)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de óleo de cravo-da-índia (g)
7,28	0,8014
14,56	1,6339
21,84	2,4540
29,12	3,2640
36,40	4,1043
43,68	4,8968

P = 72 bar; T = 16°C; t = 1 h; R = 48 mesh; $\gamma = 0,061$; $Q_m = 0,182$ gCO₂/min

TABELA A25: Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando leito *in natura* (REF CNAT66)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de óleo de cravo-da-índia (g)
0,98	0,4367
1,87	1,0273
2,76	1,4626
3,65	1,9254
4,54	2,1746
5,43	2,4380
6,32	2,6535
8,10	2,9325
8,91	2,9607
10,53	3,4405
12,31	3,9079
13,93	4,2675
15,55	4,7382
17,98	5,2839

P = 66 bar; T = 16°C; R = leito *in natura*; $Q_m = 0,089$ gCO₂/min

TABELA A26: Dados do ensaio de medida de solubilidade do óleo de cravo-da-índia usando leite *in natura* (REF CNAT70)

massa total de CO ₂ (g)	massa total de óleo de cravo-da-índia (g)
2,2	2,6319
3,6	5,0228
5,4	6,2453
6,3	6,9342
7,2	7,2555
8,3	7,3355

P = 70 bar; T = 16°C; R = leite *in natura*; Q_m = 0,11 gCO₂/min

ANEXOS

ANEXO 1

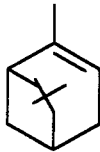
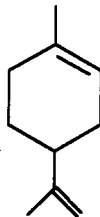
TABELA N1: Padrões usados para sistemas de medida de solubilidade à alta pressão

autor	sistema	temperatura (K)	pressão (bar)	dados de referência
KURNIK <i>et al.</i> (1981)	CO ₂ -naftaleno	328	125-253	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1962)
CHIMOWITZ & PENNISI (1986)	CO ₂ -naftaleno	n.i. ¹⁾	n.i.	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
KRAMER & THODOS (1988)	CO ₂ -naftaleno	318	96-330	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
SCHAEFFER <i>et al.</i> (1988)	CO ₂ -naftaleno	308,15	80-220	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1962)
DIMITRELIS & PRAUSNITZ (1989)	propano-antraceno	420	46,1-56,3	Rössling & Franck (1983)
KRAMER & THODOS (1989)	CO ₂ -naftaleno	318	96-300	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
GURDIAL & FOSTER (1991)	CO ₂ -naftaleno	308,15	50-250	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
IWAI <i>et al.</i> (1991)	CO ₂ -naftaleno	308	85-238	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
LI <i>et al.</i> (1991)	CO ₂ -naftaleno	318	n.i.	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
YUN <i>et al.</i> (1991)	CO ₂ -colesterol	313,15 325,15 335,15	100-250	métodos de correlação baseados na densidade e no parâmetro de solubilidade
RICHTER & SOVOVÁ (1993)	CO ₂ -naftaleno	308,15 318,15 328,15	60-120	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964) McHugh & Paulaitis (1980)
MAGNAUGHTON & FOSTER (1994)	CO ₂ -naftaleno	n.i.	n.i.	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964) Wells (1991) Gurdial (1991)
YAU & TSAI (1994)	CO ₂ -naftaleno	328,2	n.i.	Tsekhanskaya <i>et al.</i> (1964)
MAGNAUGHTON <i>et al.</i> (1995)	CO ₂ -ácido salicílico	313,1	100-250	Kurnik <i>et al.</i> (1981) Reverchon <i>et al.</i> (1994) Gurdial & Foster (1991) Stahl <i>et al.</i> (1978)

1) nenhuma informação é citada à respeito

ANEXO 2

TABELA N2: Estrutura molecular esquemática e algumas propriedades do α -pineno e do d-limoneno¹⁾

propriedade	α -pineno $C_{10}H_{16}$	d-limoneno $C_{10}H_{16}$
estrutura molecular		
peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	136,24	136,24
ponto de ebulição ($^{\circ}C$)	157	177
ponto de fusão ($^{\circ}C$)	-50	-96,9
densidade ($20^{\circ}/4^{\circ}$)	0,869	0,8403
índice de refração ($D/20^{\circ}$)	1,4658	1,4750
solubilidade	praticamente insolúvel em água solúvel em álcool insolúvel em álcool diluído	insolúvel em água solúvel em álcool
aspecto	líquido móbil incolor	líquido móbil incolor
odor	resinoso quente	açucarado

1) Anônimo

ANEXO 3

TABELA N3: Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado à 40 (hachura) e 50°C (RICHTER & SOVOVÁ, 1993)

P (bar)	Y ^{a)}	Y* ^{b)}	P (bar)	Y ^{a)}	Y* ^{b)}
46,3	0,00135	0,00419	33,6	0,00240	0,00745
47,3	0,00142	0,00440	33,6	0,00262	0,00813
49	0,00116	0,00360	38,6	0,00218	0,00676
49,3	0,00143	0,00443	42,3	0,00213	0,00661
52,7	0,00145	0,00450	42,7	0,00227	0,00704
52,7	0,00142	0,00440	48,6	0,00227	0,00704
53	0,00151	0,00468	51,5	0,00257	0,00798
53,6	0,00154	0,00478	60,4	0,00253	0,00785
57,3	0,00195	0,00605	68,5	0,00314	0,00975
58	0,00196	0,00608	76,7	0,00422	0,01312
58,9	0,00218	0,00676	81,5	0,00578	0,01710
59,9	0,00200	0,00620	81,7	0,00610	0,01810
60,7	0,00206	0,00639	86,3	0,00732	0,02283
64,9	0,00239	0,00741	86,4	0,00746	0,02327
65,2	0,00237	0,00735	88,5	0,00815	0,02544
66,9	0,00221	0,00686	88,7	0,00801	0,02410
66,9	0,00227	0,00704	90,4	0,00951	0,02972
68,6	0,00275	0,00853	90,5	0,00931	0,02902
69,1	0,00275	0,00853	91,6	0,01042	0,03260
70,5	0,00230	0,00714	91,6	0,00988	0,03089
71,6	0,00210	0,00652	92,0	0,01082	0,03386
72,6	0,00278	0,00863	92,8	0,04819	0,15673
73	0,00298	0,00925	92,9	0,04728	0,15362
73,4	0,00340	0,01056			
73,7	0,00372	0,01160			
74,4	0,00341	0,01059			
74,8	0,00413	0,01284			
75,4	0,00447	0,01390			
75,5	0,00380	0,01181			

a) fração molar, mol A/mol(A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

TABELA N4: Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado à 55°C (RICHTER & SOVOVÁ, 1993)

P (bar)	Y ^{a)}	Y* ^{b)}
32,5	0,00262	0,00813
40,0	0,00292	0,00907
40,1	0,00282	0,00875
51,9	0,00297	0,00922
52,5	0,00308	0,00956
61,3	0,00327	0,01016
61,6	0,00335	0,01041
69,1	0,00348	0,01081
69,6	0,00363	0,01128
75,3	0,00470	0,01461
80,0	0,00519	0,01615
81,0	0,00547	0,01702
81,5	0,00586	0,01824
85,6	0,00653	0,02034
89,5	0,00718	0,02239
89,8	0,00720	0,02245
92,0	0,00826	0,02578
92,9	0,00917	0,02865
96,0	0,01504	0,04727
97,1	0,01235	0,03871
97,1	0,01507	0,04938
97,5	0,01723	0,05427
97,7	0,02818	0,08977
98,7	0,0870	0,02949

a) fração molar, mol A/mol(A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

TABELA N5: Solubilidades experimentais para o α -pineno em dióxido de carbono pressurizado à 61,4 (hachura) e 76,5 bar (RICHTER & SOVOVÁ, 1993)

T (°C)	Y ^{a)}	Y ^{*b)}	T (°C)	Y ^{a)}	Y ^{*b)}
22,7	0,01041	0,03256	37,9	0,03193	0,10210
25,0	0,00282	0,00875	38,6	0,01640	0,05162
27,4	0,00188	0,00583	40,0	0,00950	0,02970
27,4	0,00184	0,00570	42,7	0,00523	0,01628
27,5	0,00163	0,00505	44,7	0,00453	0,01409
30,0	0,00134	0,00415	44,7	0,00458	0,01424
30,4	0,00139	0,00431	48,3	0,00420	0,01305
35,0	0,00149	0,00461	48,3	0,00413	0,01306
40,0	0,00186	0,00577	50,0	0,00390	0,01212
50,0	0,00263	0,00816	55,0	0,00447	0,01390
55,0	0,00330	0,01025	62,0	0,00465	0,01446
62,0	0,00424	0,00424	62,1	0,00493	0,01533

a) fração molar, mol A/mol(A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

ANEXO 4

TABELA N6: Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado à 308,2 K (hachura) e 315 K (DI GIACOMO *et al.*, 1989)

P (bar)	Y ^{a)}	Y* ^{b)}	P (bar)	Y ^{a)}	Y* ^{b)}
30	0,00022	0,00068	30	0,00035	0,00108
40	0,00029	0,00090	40	0,00039	0,00121
50	0,00039	0,00120	50	0,00057	0,00177
60	0,00061	0,00189	60	0,00079	0,00245
70	0,00083	0,00257	70	0,00127	0,00394
72,5	0,00197	0,00611	80	0,00246	0,00763
75	0,03130	0,10003	82,5	0,00349	0,01084
			83,8	0,00593	0,01847
			85	0,04290	0,13876

a) fração molar, mol A/mol(A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

TABELA N7: Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado à 323,3 K (DI GIACOMO *et al.*, 1989)

P (bar)	Y ^{a)}	Y* ^{b)}
30	0,00053	0,00164
40	0,00057	0,00177
50	0,00079	0,00244
60	0,00093	0,00289
70	0,00151	0,00468
80	0,00222	0,00689
85	0,00309	0,00960
90	0,00409	0,01271
95	0,00502	0,01562
100	0,04380	0,14180

a) fração molar, mol A/mol (A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

TABELA N8: Solubilidades experimentais para o d-limoneno em dióxido de carbono pressurizado à 318,2 K (hachura) e 323,3 (MATOS & AZEVEDO, 1989)

P (bar)	Y ^{a)}	Y ^{*b)}
86	0,00400	0,01228
87	0,00300	0,00923
87	0,00900	0,02734
88	0,00700	0,02136
89	0,00800	0,02435
90	0,01600	0,04792

a) fração molar, mol A/mol(A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

P (bar)	Y ^{a)}	Y ^{*b)}
87	0,00600	0,01834
91	0,00400	0,01228
94	0,00600	0,01834
95	0,00900	0,02735
96	0,01300	0,03918
97	0,01500	0,04502
97,5	0,01500	0,04502
98	0,03300	0,09555

a) fração molar, mol A/mol(A+B)
b) razão mássica relativa, gA/gB

ANEXO 5

TABELA N9: Solubilidade experimental para o cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*)
GERMER (1989)

P (bar)	T (°C)	Y* 1)
65 ± 5	15,5 ± 0,5	0,0614
65 ± 5	16,1 ± 0,5	0,0732
65 ± 5	16,5 ± 0,5	0,1137

1) Y* - razão mássica relativa, góleo/gCO₂

TABELA N10: Solubilidade experimental para o cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) a 16°C (RODRIGUES, 1996)

P (bar)	vazão (gCO ₂ /min)	Y* 1)
73,0 ± 0,5	0,24 ± 0,04	0,139 ± 0,004
73,0 ± 0,5	0,22 ± 0,03	0,126 ± 0,004
73,0 ± 0,5	0,24 ± 0,03	0,139 ± 0,004
70,0 ± 0,5	0,22 ± 0,03	0,105 ± 0,005
70,0 ± 0,5	0,24 ± 0,02	0,104 ± 0,005
70,0 ± 0,5	0,28 ± 0,03	0,156 ± 0,005
70,0 ± 0,5	0,44 ± 0,04	0,121 ± 0,005

Y* - razão mássica relativa, góleo/gCO₂, com respectiva propagação de erros

ANEXO 6

TABELA N11: Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração subcrítica com dióxido de carbono (66 bar e 16°C) (RODRIGUES, 1996)

compostos	fração mássica (%)	fração molar	peso molecular (g/gmol)
eugenol	51,39	0,5809	164,20
β -cariofileno	38,22	0,3469	204,36
acetato de eugenila	4,32	0,0389	206,24
α -humuleno	2,84	0,0257	204,36
metil-eugenol	0,72	0,0076	178,09
outros (voláteis)	2,51	-	-