



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

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO
DE MASSA EFETIVO PARA O SISTEMA
CAPIM-LIMÃO+CO₂**

Carmen Maria Olivera Müller
Engenheira de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

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

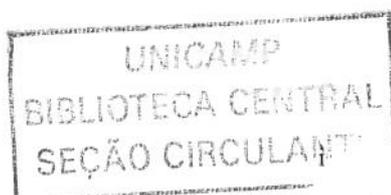
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Carmen Maria Olivera Muller**, aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de fevereiro de 2002.

Campinas, Dezembro de 2001

Campinas, 04 de fevereiro de 2002


Prof. Dra. Maria Angela A. Meireles
Presidente da Banca



UNIDADE	BC
Nº CHAMAD	T/UNICAMP
	M912d
V	
TOMBO BC	48237
PROC.	16.837/02
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/04/02
Nº CPD	

CM0016607B-9

BIB ID 237868

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

M912d Müller, Carmen Maria Olivera
Determinação do coeficiente de difusão de massa efetivo para o sistema capim-limão+CO₂ / Carmen Maria Oliveira Müller. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

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

1. *Cymbopogon citratus*. 2. Essencias e óleos essenciais.
3. Modelagem. 4. Extração com fluido supercrítico. 5. Massa – Transferência. I. Meireles, Maria Angela de Almeida.
II. Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

BANCA EXAMINADORA

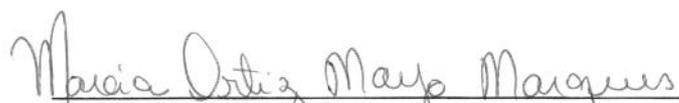


Profa. Dra Maria Angela de Almeida Meireles
DEA/FEA/UNICAMP



Prof. Dr. Saul Gonçalves D'Avila
DPQ/FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
DEA/FEA/UNICAMP



Dra. Marcia Ortiz Mayo Marques
LAC UNICAMP

200215686

Dedico esta conquista:

A Miguel,
mi compañero de luchas y utopias
que en su ternura apasiguó mis tristezas
y en sus tristezas engendró mis reveldias.....

A Mateus e Manuela por hartarme de milagros nuevos....

Botella al Mar

Pongo estos seis versos em mi botella al mar
con el secreto designio de que algun dia
llegue a una playa casi desierta
y un niño la encuentre y la destape
y el lugar de versos extraiga piedritas
y socorros y alertas y caracoles.

Mario Benedetti
Inventario

Agradecimentos

Ao povo brasileiro que me acolheu e me permitiu estudar em uma universidade pública, gratuita e de qualidade.

À Profa. Dra Maria Angela A Meireles pela orientação na elaboração deste trabalho.

Ao professores membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões apresentadas para a redação final deste trabalho.

À Rhodia S.A., pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Ariovaldo, a Vera e Alessandra porque mais que colegas de trabalho foram amigos.

Aos amigos de Campinas: Rato, Éder e Mara, Martha, Mario, Jairo, Victoria, Bea, Pedro, Miryan e Jorge, Gunther, Gislaine, Amorin, Helena, Amélia e Andrés, Gustavo, Mauricio, Neura. Obrigado pela transparência e o encanto...

Aos colegas da Universidade Estadual de Maringá.

Aos amigos novos que me deram a certeza que tudo se renova e é possível recria novas formas que independem de tempo: Graça e Fred, Mazza e o grupo das quintas-feiras.

Aos colegas do LASEFI, pelos momentos compartilhados: Zé, Lucina Ninni, Mara, Luciana Lintomen, Alcilene, Cristina, Carla, Luiza, Luci e outros que possa ter-me esquecido.

Aos funcionários da FEA que compartilhamos tantos anos: Maria, Aparecido, Sonia, Ana, Ana Maria (DTA), Jonas e ao Toninho com saudades...

Aos Professores que se tornaram amigos: Viotto, Salvador, Ramon e Inés.

A todos aqueles que tornaram possível a realização deste trabalho.

Índice

Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 – Capim-limão.....	5
2.2 – Características do óleo essencial.....	5
2.3 – Extração supercrítica.....	8
2.3.1 – Generalidades do processo.....	8
2.3.2 – Etapa extrativa.....	11
2.3.3 – Etapa de separação.....	14
2.3.4 – Mecanismos de transferência de massa no processo extrativo.....	15
2.3.5 – Estimativa das propriedades físicas de misturas à altas pressões.....	18
2.4 – Modelos de transferência de massa em leito fixo.....	20
2.4.1 – Procedimentos usados para determinação do coeficiente de massa efetivo.....	22
2.4.1.1 – Modelo usado por Brunner (1994) para partículas esféricas.....	23
2.4.1.2 – Modelo usado por Del Valle & Aguilera (1989).....	24
2.4.1.3 – Modelo usado por Brunner (1994) para partículas de forma de placas.....	25
2.4.1.4 – Modelo utilizado por Zapata-Noreña (1998).....	27
2.4.1.5 – Modelo usado por Gross <i>et al</i> (1982) para $F_0 < 0,05$	30

2.4.1.5 – Modelo usado por Gross <i>et al</i> (1982) para $F_0 < 0,05$	30
2.4.1.6 – Modelo usado por Gross <i>et al</i> (1982) para $F_0 > 0,05$	32
2.4.1.7 – Modelo usado por Gross <i>et al</i> (1982) para quantidades fixas de soluto.....	32
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	35
3.1 – Matéria-prima.....	35
3.2 – Caracterização da matéria-prima.....	35
3.3 – Determinação da densidade real das partículas.....	36
3.4 – Preparo da matéria-prima.....	36
3.5 – Unidade experimental.....	37
3.6 – Procedimento experimental.....	40
3.6.1 – Ensaio de esgotamento total de extrato.....	40
3.6.2 – Ensaio difusionais.....	41
3.7 – Caracterização dos extratos.....	43
3.7.1 – Cromatografia gasosa.....	43
3.7.2 – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.....	44
3.8 – Ensaio experimentais.....	45
3.8.1 – Ensaio de esgotamento total de extrato.....	45
3.8.2 – Ensaio difusivos.....	46
3.9 – Procedimentos de cálculos.....	46
3.9.1 – Cálculos auxiliares: Umidade, rendimento, vazão do solvente, etc.....	46
3.9.1.1 – Cálculo da umidade.....	46
3.9.1.2 – Cálculo do rendimento.....	47
3.9.1.3 – Cálculo da densidade aparente do leito.....	47
3.9.1.4 – Cálculo da vazão do solvente.....	47
3.9.1.5 – Cálculo da porosidade do leito.....	48
3.9.2 – Estimativa das propriedades físicas dos extratos e do solvente.....	49
3.9.2.1 – Estimativa do volume molar do soluto.....	49
3.9.2.2 – Estimativa da viscosidade do solvente.....	49

3.9.2.3 – Estimativa do coeficiente de difusão binária.....	50
3.9.3 – Cálculo do coeficiente de difusão efetivo.....	51
3.9.3.1 – Cálculo do coeficiente de difusão efetivo para $F_0 < 0,05$	51
3.9.3.2 – Cálculo do coeficiente de difusão efetivo para $F_0 > 0,05$	55
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	57
4.1 – Umidade, teor de óleo volátil e densidade do leite.....	57
4.2 – Experimento de esgotamento total do extrato.....	57
4.3 – Caracterização dos extratos.....	57
4.4 – Cálculo das propriedades físicas do solvente e do extrato.....	59
4.4.1 – Cálculo da densidade do CO ₂ e determinação das condições operacionais dos ensaios difusionais.....	60
4.4.2 – Cálculo do volume molar do substrato.....	62
4.4.3 – Estimativa da viscosidade do CO ₂	63
4.4.4 – Cálculo do coeficiente de difusão binária.....	64
4.4.5 – estimativa do coeficiente de difusão pseudobinário.....	66
4.5 – O coeficiente de difusão efetivo.....	67
4.5.1 – Modelo proposto por Gros <i>et al</i> (1984) para $F_0 < 0,05$	67
4.5.2 - Modelo proposto por Gros <i>et al</i> (1984) para $F_0 > 0,05$	71
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.....	75
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas.....	77
Anexo A - Biossíntese e Reações Industriais do citral.....	85
Anexo B - Testes e ensaios preliminares.....	97

Anexo C - Equipamentos auxiliares utilizados.....	101
Anexo D - Dados dos experimentos difusionais.....	103
Anexo E - Ajuste dos dados experimentais utilizando modelo Gros <i>et al</i> (1984) para $F_0 < 0,05$	109
Anexo F - Gráficos dos resíduos do modelo de Gros <i>et al</i> (1984) para $F_0 < 0,05$	121
Anexo G - Programa utilizado para o ajuste não linear do modelo para $F_0 > 0,05$	131
Anexo H - Modelo de Gros <i>et al</i> (1984) para $F_0 > 0,05$	133

Índice de Figuras

2.1 – Diagrama de fase de uma substância pura.....	9
2.2 – Diagrama do perfil de concentração com as condições inicial e de contorno.....	29
3.1 – Unidade de extração utilizada no desenvolvimento experimental.....	37
3.2 – Esquema da célula de extração utilizada nos experimentos difusionais.....	42
4.1 – Estimativa da densidade do CO ₂ a 80 e 180 bar.....	60
4.2 – Gráfico para os ensaios difusionais preliminares com duração de 14 e 24 horas.....	61
4.3 – Estimativa da viscosidade do CO ₂ para 80 e 180 bar.....	63
4.4 – Coeficiente de difusão binário dos compostos do óleo essencial de capim-limão em CO ₂ estimados pelo método de Wilke-Chang.....	65
4.5 – Gráfico de massa de óleo difundida em função da raiz quadrada do tempo para o experimento realizado a 15°C, 180 bar, 5x10 ⁻⁵ kg/s e t>7h.....	69
4.6 – Gráfico dos resíduos dos experimentos realizados a 15°C, 180 bar, 5x10 ⁻⁵ kg/s e t>7h.....	69
4.7 – Gráfico do coeficiente de difusão de massa efetivo em função da temperatura.....	70
4.8 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros <i>et al</i> (1984) para F ₀ >0,05 para 15°C, 180 bar, 5x10 ⁻⁵ kg/s.....	73
4.9 – Resíduos da modelagem do experimento realizado a 15°C, 180 bar, 5x10 ⁻⁵ kg/s.....	74

Índice de Tabelas

2.1 – Características físico-químicas do óleo essencial de capim-limão comercial.....	6
2.2 – Composição (%) química do óleo essencial de capim-limão de diferentes origens.....	7
2.3 – Comparação das propriedades de gás, líquido e fluido supercrítico.....	10
3.1 – Método capim-limão.....	44
4.1 – Composição química do óleo essencial de capim-limão.....	58
4.2 – Composição dos extratos.....	59
4.3 – Cálculo do volume molar dos compostos majoritários do óleo essencial de Capim-limão pelo método Le Bas.....	62
4.4 – Cálculo do volume molar do óleo essencial de capim-limão.....	62
4.5 – Valores estimados do coeficiente de difusão pseudobinário.....	66
4.6 – Teor de citral (porcentagem relativa) em função do tempo de medida para ensaios realizados a 15, 25 e 35°C.....	68
4.7 – Valores estimados do coeficiente de difusão de massa efetivo para $t > 1h$ e $t > 7h$	70
4.8 – Resultados dos ajustes dos dados experimentais para o modelo $F_0 > 0,05$	72

TESE DE MESTRADO

Autor: Carmen Maria Olivera Müller

Título: Determinação do coeficiente de difusão de massa efetivo para o sistema capim-limão (*Cymbopogon citratus* Straupf) + CO₂

Orientadora: Prof. Dra. Maria Angela A. Meireles

DEA/ FEA – UNICAMP – Fevereiro/2002

RESUMO

A extração com dióxido de carbono líquido tem-se tornado um processo de separação atrativo para a extração de óleos essenciais, devido às características que os fluidos, perto da região crítica apresentam, tornando elevadas as taxas de transferência de massa a temperaturas moderadas. Neste trabalho foi determinado o coeficiente de difusão de massa efetivo para o sistema capim-limão (*Cymbopogon citratus* Straupf)/dióxido de carbono. As medidas foram realizadas numa unidade de extração supercrítica que permitiu a montagem de um leito formado por partículas sólidas de mesh -24/+48. A densidade aparente do leito foi mantida constante, o sólido compactado foi tratado como um sólido homogêneo. O coeficiente de difusão de massa efetivo foi determinado para a isobárica de 180 bar nas temperaturas 15, 20, 25, 30 e 35°C. A quantidade média da massa difundida em função do tempo foi ajustada a equação de balanço de massa para a fase fluida para leito fixo em estado estacionário. Testaram-se dois modelos encontrados na literatura: i) sólido semi-infinito ($F_0 < 0,05$) e ii) sólido finito ($F_0 > 0,05$) ambos para coeficiente de difusão de massa efetivo constante; obtendo-se o melhor resultado para o modelo do sólido semi-infinito ($F_0 < 0,05$), obtendo-se valores do coeficiente de difusão efetivo na faixa de 1,83 a $2,46 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$. Observou-se que o coeficiente de difusão de massa efetivo variou com a temperatura de extração obtendo-se os valores maiores a 15 °C. A determinação da composição dos extratos foi feita através de cromatografia gasosa utilizando detetor de ionização em chama (CG-DIC) e a identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foram identificados 13 componentes que constituem 95% do total sendo os principais: citral (neral + geranial), geraniol, undecanona, linalol, acetato de butila, 2-tridecanona.

Palavras-chave: *Cymbopogon citratus* Strauf, capim-limão, tecnologia supercrítica, óleo essencial, coeficiente de difusão de massa efetivo,

MASTER THESIS

Author: Carmen Maria Olivera Müller

Title: Determination of effective mass-diffusion coefficient for system lemongrass

(*Cymbopogon citratus* Straupf) + CO₂

Major Professor: Maria Angela A. Meireles

DEA/ FEA – UNICAMP – Fevereiro/2002

ABSTRACT

The extraction with liquid carbon dioxide has become an attractive process for the extraction of essential oils, mainly due to the specific characteristics of the fluids near the critical region, that is high mass transfer rates higher at moderate temperature. In this work the effective mass-diffusion coefficient was determined for a system lemongrass (*Cymbopogon citratus* Straupf)/carbon dioxide. Measurements were accomplished in a supercritical extraction unit which allow the setting of a bed formed by solid particles (mesh -24/+48). The bed apparent density was kept constant, the compacted solid was treated as an homogeneous solid. The effective mass-diffusion coefficient was determined for the 180 bar isobaric for temperatures of 15, 20, 25, 30 e 35°C. The mean amount of mass transferred by diffusion as function of time was adjusted to the the steady state fluid phase mass balance equation. Two models found in the literature were tested: i) semi-infinite solid ($F_0 < 0.05$) and ii) finite-solid ($F_0 > 0.05$), both for constant effective mass-diffusion coefficient. The best result was obtained with the semi-infinite solid model. Values of the effective mass-diffusion coefficient ranged from 1.83 to $2.46 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$. It was observed that effective mass-diffusion coefficient changed with temperature, higher values were obtained at 15°C. The determination of extract composition was done by gas chromatography using flame ionization detector (GC-FID) and the identification of the substances by gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS). Thirteen compounds were identified which constitute 95% of total, major ones were: citral (neral + geranial), geraniol, undecanone, linalool, butyl-acetate, 2-thridecanone.

Key words: *Cymbopogon citrates* Strauf, lemongrass, supercritical technology, essential oil, effective mass-diffusion coefficient.

Capítulo 1

Introdução

As exigências de mercado por produtos de alta qualidade, isentos de substâncias tóxicas e que conservem as características do produto natural que lhes deu origem (aroma, propriedades farmacológicas, sabor, etc.) levam à procura de técnicas de extração alternativas. Na década de 70 surge a utilização de gases comprimidos como solventes por apresentar vantagens sobre a destilação e a extração líquida (Callame & Steiner, 1982; Vollbrecht, 1982; Queiroz, 1993).

Entre as vantagens deste processo podemos citar a separação dos compostos não apenas por diferenças na pressão de vapor, mas também por interações específicas com o solvente. Ocorrem variações drásticas do poder de solvatação e seletividade como resultado de pequenas alterações de pressão e temperatura nas proximidades do ponto crítico. Esta característica resulta em considerável flexibilidade para uma separação seletiva variando-se pressão e temperatura além da possibilidade de utilização de co-solventes (Brinholo, 1986; Keith, 1984).

A extração com gases comprimidos se caracteriza por elevada densidade e alto poder de solvatação, características do líquido; valores baixos de viscosidade, altos de difusividade e grande influência da convecção natural que são propriedades do transporte no estado gasoso. Estas propriedades quando combinadas resultam em elevadas taxas de transferência de massa, que aliadas à facilidade de separação extrato-solvente, pela redução da densidade do solvente e do aumento das regulamentações governamentais sobre solventes industriais, tem tornado o processo de extração supercrítica um processo amplamente difundido em várias áreas (McHugh & Krukonis, 1986).

No setor de alimentos, com a contínua redução da lista de solventes seguros à saúde, elevados custos energéticos e a preocupação com a não degradação térmica dos nutrientes (resultantes da conscientização dos consumidores), e devido a uma legislação mais severa e uma competição industrial mais acirrada houve um esforço no sentido de se desenvolver técnicas de separação

que sejam eficientes. Neste contexto, a extração com gases comprimidos expandiu-se em novas áreas tornando-se uma alternativa bastante atrativa (Rizvi *et al*, 1986).

O dióxido de carbono é o solvente pressurizado mais utilizado na indústria de alimentos e farmacêutica por possuir propriedades críticas amenas, ser atóxico, relativamente barato, não inflamável e não corrosivo, podendo ser usado para extração de compostos termosensíveis resultando em baixa degradação dos mesmos (Rodrigues, 1996).

O Brasil possui uma flora odorífera rica e diversificada a ser explorada com a extração de óleos essenciais e seus derivados, que têm alta cotação no mercado internacional e que são utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.

O capim-limão (*Cymbopogon citratus* Straupf), cujo óleo essencial é utilizado como aroma em sabonetes, cosméticos e perfumes possui também propriedades farmacológicas que vêm sendo pesquisadas como alternativa aos agentes terapêuticos sintéticos na produção de novas drogas. O citral, principal componente do óleo essencial de capim-limão é um aldeído monoterpênico que contém dois isômeros geométricos (geranial ou trans-citral e neral ou cis-citral) e constitui matéria prima importante na síntese de β -caroteno e vitamina A. Dentre a composição terpênica encontra-se também o mirceno, monoterpeneo acíclico cujo efeito analgésico foi confirmado por Lorenzetti *et al* (1988), citado por Queiroz (1993).

O estudo de extração de produtos naturais utilizando CO₂ líquido é uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) que tem por objetivo o estudo de transferência de massa visando a aplicação industrial deste processo. Neste contexto um convênio Rhodia S.A./LASEFI foi implementado para a determinação da difusividade efetiva de massa do sistema capim-limão/CO₂, parâmetro este, fundamental para o projeto de plantas industriais.

Neste trabalho primeiramente foi realizada uma revisão da literatura (Capítulo 2), a seguir foram descritas as metodologias e materiais utilizados durante o desenvolvimento experimental

(Capítulo 3), os resultados foram descritos e discutidos no Capítulo 4 e finalmente encontram-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros no Capítulos 5. Os anexos contêm a biossíntese do citral (Anexo A), os testes preliminares realizados para determinar algumas condições experimentais e cálculo de alguns parâmetros auxiliares (Anexo B), os equipamentos utilizados (Anexo C), os dados dos experimentos difusionais (Anexo D), os gráficos dos dados utilizando o modelo com $F_0 < 0,05$ (Anexo E), os gráficos dos resíduos deste modelo (Anexo F), o programa computacional utilizado no ajuste do modelo utilizado por Gros *et al* (1984) para $F_0 > 0,05$ (Anexo G), os gráficos dos ajustes e dos resíduos para o modelos com $F_0 > 0,05$ (Anexo H).

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 – Capim-limão

O capim-limão (*Cymbopogon citratus* Straupf), também conhecido popularmente por capim-cidreira, capim-cidrão e capim-cheiroso entre outros, é uma planta de origem asiática e subespontânea nos países tropicais. Pertence à família das gramíneas, é uma erva perene de folhas aromáticas, agudas, ásperas, estreitas, com nervura central grossa e acanalada (Queiroz, 1993; Souza *et al*, 1991).

Esta planta é amplamente empregada na medicina popular de diversos países sob a forma de chá como: analgésico, sedativo, sudorífero, carminativo, antiespasmódico, diurético e anti-reumático. Entretanto os estudos realizados em animais de laboratório só comprovaram a atividade antiespasmódica do citral, não apresentando efeito na pressão arterial e na diurese. O óleo apresentou atividade antimicrobiana e inseticida também associadas à presença de citral (Souza *et al*, 1991).

2.2 – Características do óleo essencial

O óleo essencial de capim-limão é utilizado em muitas indústrias para conferir aroma especial em inúmeros produtos tais como perfumes, cosméticos, sabonetes, desodorizantes, condimentos, doces, xaropes, etc.. Alguns componentes do óleo fornecem reagentes para síntese de outras substâncias úteis nas indústrias química e farmacêutica como antibacterianos,

estimulantes, analgésicos, sedativos, expectorantes, etc. (Queiroz, 1993; Craveiro & Queiroz, 1993, Dominguez, 1988).

Industrialmente o óleo essencial de capim-limão é conhecido como óleo de “lemongrass” e é classificado como tipo East Indian e West Indian de acordo com a composição química considerando o teor de mirceno que se reflete na solubilidade em álcool 70% conforme mostrado na Tabela 2.1 (Queiroz, 1993; Souza *et al*, 1991).

Tabela 2.1 – Características físico-químicas do óleo essencial de capim-limão comercial

Características	Tipo East Indian	Tipo West Indian
Peso específico	0,899 a 0,911	0,816 a 0,882
Índice de refração	1,486 a 1,490	1,483 a 1,488
Rotação óptica	(-) $1^{\circ}10'$ a (-) $3^{\circ}10'$	(-) $0^{\circ}4'$ a (-) $1^{\circ}8'$
Solubilidade em álcool 70% v/v	1 em 2 a 2,5	1 em <1

As principais propriedades sensoriais qualitativas do óleo essencial de capim-limão são frescor, intensidade cítrica, semelhança com limão e aroma pungente com aspectos herbáceos e foliares o que o torna parte essencial de uma grande quantidade de fragrâncias (Boelens, 1994).

As características do óleo essencial têm chamado a atenção da indústria farmacêutica em vista da nova tendência de consumo de produtos naturais, como substitutos para as drogas sintéticas.

O citral é um aldeído monoterpênico originário do ácido mevalônico (AnexoA) constituído por dois isômeros geométricos, o geranial (*trans*-citral ou citral a) e o neral (*cis*-citral ou citral b) com fórmula química $C_{10}H_{16}O$ com duas duplas ligações e um grupo aldeído. O citral é precursor de vários compostos de interesse industrial sendo uma aplicação importante a síntese de vitamina A através da reação com cetona (Goodwin *et al*,1994; Mann, 1994; Queiroz, 1993; Souza *et al*, 1991; Craveiro & Queiroz, 1993; Erman & Gassman, 1995).

Entre os componentes do óleo essencial além do citral (principal constituinte) e do mirceno, já citados estão: 3-metil-2-heptanona, 6-metil-5-hepten-2-ona, metilheptenol, canfeno, α -pineno, β -pineno, limoneno, mentol, citronelol, citronenal, linalol, óxido de linalol, acetato de geranila, isovaleraldeído, n-decilaldeído, nerol, geraniol, farnesol e terpineol (Souza *et al*, 1991).

Análises feitas em óleo essencial de capim-limão revelaram a existência de 49 compostos sendo que o teor e conteúdo dos mesmos variou dependendo da origem e da metodologia empregada na quantificação do mesmo (Lawrence, 1992). Na Tabela 2.2 encontra-se a composição de óleos essenciais de capim-limão de diferentes origens.

Tabela 2.2 - Composição (%) química de óleo essencial de capim-limão de diferentes origens (Boelens, 1994)

Composto	Índia oriental	Turquia	Etiópia	Nigéria	Índia	Catar	Rússia	Ruanda
α -pineno	0.24	t	0.1	1.3	-	-	0.73	-
α -tujeno	0.03	0.01	-	-	-	-	-	-
Mirceno	0.46	8.2-19	0.1	3.2	0.02-	-	21.68	2.34
Camfeno	-	-	-	0.9	-	-	0.06	-
β -pineno	-	-	-	1.5	-	-	1.69	-
p-cimeno	-	-	-	-	0.04	-	-	0.05
δ -3-careno	-	-	0.1	-	-	-	-	-
Limoneno	2.42	t	-	2.1	-	0.14	2.60	-
cis- β -ocimeno	0.06	0.2	-	-	-	-	-	-
Trans- β -ocimeno	0.07	0.2	-	-	-	-	-	-
1,8-cineol	-	0.2	-	-	-	-	-	1.27
Metilheptanona	-	-	-	-	-	0.51	-	0.42
Decanal	-	-	-	-	-	-	-	-
Terpinen-4-ol	-	-	-	-	0.60	-	-	-
Terpinoleno	0.05	-	0.1	-	-	-	-	-
6-metil-5-hetan-2-ona	1.43	2.3	-	1.1	-	-	-	-
3-metil-2-heptanona	-	-	-	2.0	-	-	-	-
Nonanal	-	0.7	-	-	-	-	-	-
2-nonanona	0.07	-	-	-	-	-	-	-
α -tujona	-	0.1	-	-	-	-	-	-
Canfora	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Mentona	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Fenchona	-	-	0.3	-	-	-	-	-
Citronelal	0.37	0.1	-	-	-	-	-	-
Linalol	1.34	1.1	-	0.4	-	0.56	0.87	1.48
oxido de linalol	-	-	-	1.0	-	-	-	-

Tabela 2.2 – Composição (%) química de óleo essencial de capim-limão de diferentes origens, continuação...

isomentona	-	-	-	-	-	-	-	0.35
2-undecanona	-	0.6	-	-	-	-	-	-
trans-p-met-2-en-1-ol	-	0.1	-	-	-	-	-	-
cariofileno	0.32	-	-	-	-	-	-	-
neral	30.06	28	3.3	19.8	27.70	33.72	29.28	32.17
borneol	-	0.4	5.0	-	1.90	-	-	-
mentol	-	-	0.5	0.6	-	-	-	-
β -terpineol	-	-	-	-	0.40	-	-	-
α -terpineol	0.38	0.3	-	-	2.25	-	-	0.60
α -terpenil acetato	-	-	-	-	0.90	-	-	-
Geranial	51.19	55.9	10.2	37.2	46.60	62.17	42.51	50.48
Geranil acetato	1.95	1.0	-	9.9	-	-	0.06	0.96
neril acetato	-	-	-	7.5	-	-	-	-
Labandulil acetato	-	-	-	-	-	-	-	0.60
Citronelol	0.44	0.1	-	0.3	-	-	-	0.97
Citronelil acetato	-	-	-	1.3	-	-	-	-
2-tridecanona	-	-	-	-	-	-	-	0.32
Nerol	0.39	0.4	4.5	-	0.50	-	-	-
Geraniol	3.80	0.6	40.2	-	1.00	-	0.11	4.37
α -oxobisaboleno	-	-	12.1	-	-	-	-	-
Farnesol	-	-	-	2.4	12.80	-	-	-
Nerolidol	-	-	-	-	-	-	-	-
Farnesal	-	-	-	-	3.00	-	-	-

t - traços

2.3 - Extração Supercrítica

2.3.1 - Generalidades do processo

A Figura 2.1 representa o diagrama de fase P-V-T para uma substância pura onde pode ser observado que um fluido a temperatura e pressão menores que $T_R=1$ e $P_R=1$ pode existir na forma líquida (L), gasosa (G) ou como uma mistura das mesmas (L+G). Quando a pressão e temperatura ultrapassam os valores unitários de pressão reduzida ($P_R=P/P_c$) e temperatura reduzida ($T_R=T/T_c$) o fluido passa a existir numa única fase denominada supercrítica. A temperatura T_c e a pressão P_c são denominadas temperatura crítica e pressão crítica

respectivamente, sendo elas as condições limites para a existência de duas fases para um composto puro (Meireles & Germer, 1993).

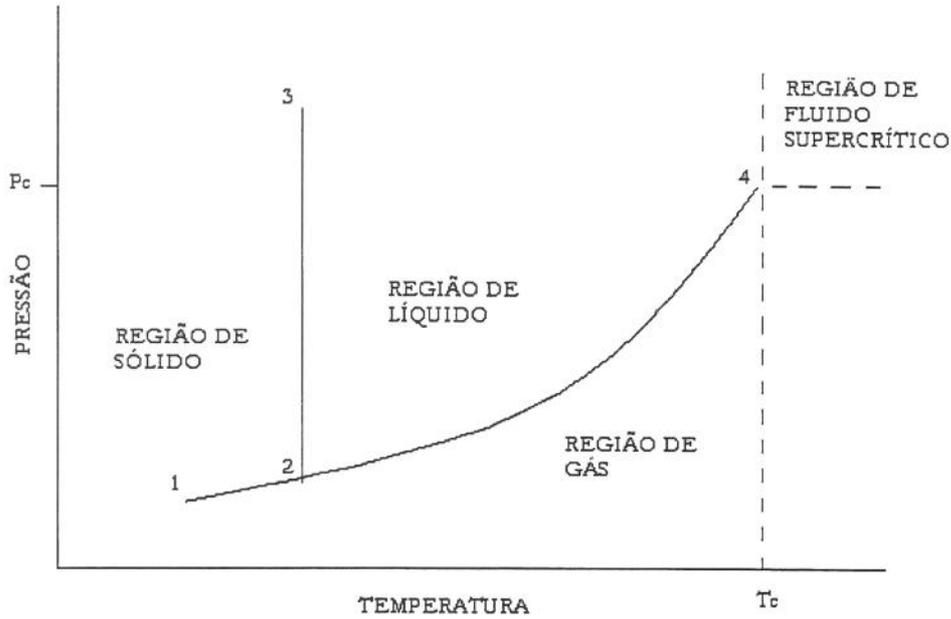


Figura 2.1 – Diagrama de fase de uma substância pura

Meireles & Nikolov (1994) definem a terminologia fluido supercrítico (FSC) para fluidos acima da pressão e da temperatura críticas; líquido supercrítico para denominar fluidos acima da pressão crítica e abaixo da temperatura crítica e líquido subcrítico para denominar fluidos a temperatura e pressão abaixo dos valores críticos, mas próximos destes.

A extração que utiliza este tipo de fluido é denominada de extração supercrítica, é uma técnica que explora as altas densidades (próximas as dos líquidos) apresentadas por estes fluidos, associadas a difusividades intermediárias entre gases e líquidos e viscosidades baixas, características dos gases (Tabela 2.3). Estas propriedades tornam altas as taxas de extração devido a que as altas densidades conferem grande poder de solvatação, enquanto os baixos

valores de viscosidade combinados com altos valores de difusividade fornecem alto poder de penetração na matriz sólida (Rodrigues,1996).

Tabela 2.3 – Comparação das propriedades de gás, líquido e fluido supercrítico (França, 1999)

Estado	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm s)
Gás			
P= 1 bar T=15-30°C	(0,6 –2,0) x 10 ⁻³	0,1-0,4	(1-3) x 10 ⁻⁴
Supercrítico			
P=P _c e T=T _c	0,2 – 0,5	0,7 x 10 ⁻³	(1-3) x 10 ⁻⁴
P=4P _c e T=T _c	0,4 – 0,9	0,2 x 10 ⁻³	(3-9) x 10 ⁻⁴
Líquido			
P = 1 bar	0,6 – 1,6	(0,2 – 2,0) x 10 ⁻⁵	(0,2 – 0,3) x 10 ⁻²

Meireles & Germer (1992) reportam que na região crítica pequenas variações na pressão e temperatura ocasionam grandes variações de densidade, ferramenta muito importante nos processos de separação fracionada. Os processos de fracionamento são amplamente empregados no caso dos condimentos onde utiliza-se esta técnica para obtenção dos óleos essenciais e das oleoresinas através da alteração da pressão. Assim sendo as frações mais solúveis são obtidas a baixa pressão enquanto as frações menos solúveis são separadas por aumento da pressão (França, 1999).

A solubilidade do substrato no fluido supercrítico é função da densidade do solvente e da pressão de vapor do soluto. Ao se percorrer uma isoterma ocorre um aumento de pressão e a densidade do solvente aumenta enquanto a pressão de vapor do soluto diminui. Por outro lado, se numa isobárica, aumenta-se a temperatura ocorre uma diminuição da densidade do solvente e um aumento da pressão de vapor do soluto. Os efeitos antagônicos destes parâmetros ocasionam uma inversão da curva de solubilidade, fenômeno conhecido como retrogradação ou condensação retrógrada. A inversão das curvas de solubilidade é resultado da predominância de um dos dois fatores (McHung &Krukoni, 1986).

A vantagem principal da utilização da extração com FSC em relação aos processos de destilação consiste em que os componentes com alto ponto de ebulição podem ser

solubilizados a temperaturas moderadas podendo ser aplicada nos processos de recuperação de substâncias sensíveis ao calor ou termolábeis (Williams, 1981; Vollbrecht, 1982).

Os FSC podem dissolver seletivamente certos compostos de misturas onde os componentes possuem volatilidade similares e estruturas químicas diferentes já que mudanças de pressão e temperatura ocasionam mudanças no poder de solvatação tornando o solvente mais seletivo (Callame & Steiner, 1982).

Um processo típico de extração com FSC consiste em duas etapas: extração e separação. Na etapa de extração, onde ocorre a solubilização do soluto no FSC, podem ser utilizados um vaso agitado ou não, colunas de pratos ou recheio ou outro tipo de extrator dependendo da natureza do material a ser extraído. Na etapa de separação os compostos já solubilizados no solvente são separados através da mudança de pressão e/ou temperatura com a utilização de substância que absorva ou adsorva o extrato (França, 1999).

2.3.2 – Etapa extrativa

O dióxido de carbono tem se tornado um solvente atrativo para ser utilizado na extração supercrítica por possuir baixa viscosidade, ponto crítico acessível ($P_c=73,4$ bar e $T_c=304,2$ K), pequena entalpia de vaporização, ser atóxico, não ser inflamável, ter baixo custo, ser bom solvente para vários compostos orgânicos e apresentar relativa alta volatilidade quando comparada com os solventes orgânicos (Fillippi,1982; Bhupesh *et al*,1996).

Na extração de óleos essenciais é utilizado um extrator de leito fixo onde o leito é formado pelo próprio material vegetal. Durante o processo extrativo o solvente flui através do leito fixo constituído por partículas sólidas dissolvendo os componentes a serem extraídos da matriz. O solvente é colocado no extrator e diretamente distribuído no interior do leito fixo. O material

sólido se esgota na substância extraída na direção do escoamento, sendo que a concentração dos componentes do extrato aumenta na direção do escoamento do solvente (Brunner, 1994).

O transporte de substâncias pode acontecer no interior do sólido e através da estrutura superficial, a qual difere de material para material. Deve-se considerar a distribuição inicial das substâncias extraíveis no sólido, que podem estar: adsorvidas sobre a superfície externa, na superfície dos poros, no interior ou dentro das células. Cada uma destas formas influi no processo de extração (Brunner,1994).

Durante a extração dos componentes solúveis em um produto natural verifica-se que:

1 – Ocorre a distribuição do solvente supercrítico na entrada do extrator e posterior distribuição no leito fixo de modo a entrar em contato com o sólido.

2 - A matriz do produto natural adsorve o solvente supercrítico e outros fluidos adicionados com o intuito de influir no processo de extração (co-solvente) e como consequência ocorre a dilatação da estrutura celular, com redução da resistência ao transporte de massa.

3 - Paralelamente, os componentes do extrato são dissolvidos pelo solvente podendo ou não ocorrer reações químicas.

4 - Os componentes dissolvidos são transportados para fora da matriz sólida, sendo, que nesta etapa verifica-se a ocorrência de processos difusionais e convectivos. O grau de importância de cada mecanismo de transporte, no processo, depende das características do sistema.

5 - Os componentes dissolvidos passam através da superfície exterior podendo ocorrer mudança de fases.

6 - Os componentes são transportados da superfície da matriz sólida até o seio da fase fluida.

No processo extrativo, um parâmetro importante a ser considerado é a distribuição das substâncias na matriz sólida visto que os sólidos variam de forma e tamanho, os leitos particulados assumem diferentes geometrias e estas distribuições dos extratos podem variar durante o processo (Brunner, 1994).

Estudando a extração de óleo essencial de cravo-da-índia Reverchon & Marrone (1997) relatam que os fenômenos de transferência de massa que controlam os processos de extração supercrítica de óleos essenciais podem ser diferentes de um material vegetal para outro (folhas, sementes, raízes, flores, etc.).

Durante a extração com FSC a velocidade de transferência de massa depende da velocidade de transporte na fase sólida e, em geral, as taxas de extração aumentam com a diminuição do tamanho da partícula, influenciando também o tipo de geometria. Partículas grandes do tipo elipsoide (forma de feijão) fornecem espaços para que o fluido escoe no espaço interpartículas. Partículas pequenas são aproximadamente lâminas achatadas, formando capas densas as quais permitem a formação de canais para o escoamento do fluido (Brunner, 1994).

A influência do tamanho da partícula no processo extrativo foi confirmada por Goodarznia & Eikani (1998), tornando-o um fator importante no dimensionamento de plantas industriais por ser um elemento limitante, em alguns casos.

Desta forma uma grande variedade de parâmetros devem ser considerados na modelagem de extração de solutos da matriz sólida, principalmente quando o extrato é de origem vegetal uma vez que ele é constituído por uma mistura complexa de substâncias que possuem solubilidades diferentes, interagem entre si e podem estar distribuídas de formas diferentes no sólido.

2.3.3 – Etapa de separação

A separação do soluto do fluido supercrítico na saída do extrator pode ser feita através da redução do poder de solubilização do solvente ou através da utilização de um separador de massa. A diminuição do poder de solubilização do solvente consiste na redução da densidade do FSC através do aumento da temperatura ou diminuição da pressão. Entretanto a tecnologia de separação vai depender das características do processo e do material.

No processo de descafeinação de grãos de café pode-se empregar duas técnicas: absorção em água ou adsorção em carvão ativado. O primeiro processo baseia-se no comportamento hidrofílico da cafeína e tem sido muito empregado enquanto o segundo é limitado pela dificuldade em separar a cafeína do adsorvente (McHug & Krukoni, 1986; Bichsel *et al*, 1976).

Vários trabalhos têm utilizado a redução da densidade do solvente na separação de óleos essenciais e vegetais (Rodrigues, 1996; Zapata-Noreña, 1998; Monteiro, 1999; França, 1999; Pasquel, 1999). Esta técnica permite, ainda, a utilização de uma ou mais unidades de separação permitindo o fracionamento dos extratos (Brunner, 1994).

Para prever as condições de separação é necessário conhecer o comportamento das fases do sistema com respeito às curvas de ponto de bolha e ponto de orvalho. Somado a isto é conveniente representar a quantidade de soluto dissolvido no solvente e quantidade do solvente dissolvido na fase rica de soluto, sobre um diagrama de equilíbrio de fases. Estes diagramas podem ter várias formas dependendo das propriedades das moléculas do soluto e do solvente. Existem, segundo a literatura, até cinco tipos de curvas de equilíbrio dependendo da forma que assume a curva crítica. O sistema dióxido de carbono – óleo vegetal mostra, somente a miscibilidade parcial líquido/líquido sobre uma substancial faixa de temperatura acima da temperatura crítica do CO₂, apresentando um "loop" aberto no diagrama pressão composição, até próximo de 80°C (King *et al*, 1993 citado por França, 1999).

2.3.4 – Mecanismos de transferência de massa no processo extrativo

A otimização dos processos extrativos utilizando fluidos supercríticos (FSC) exige o conhecimento dos parâmetros envolvidos na transferência de massa. Nos sistemas sólido-FSC as taxas de extração são determinadas por uma reação química, se ocorrer, e pela taxa de desorção-absorção dos componentes na matriz sólida que depende das condições operacionais. Para a determinação das taxas de extração é importante o conhecimento dos mecanismos envolvidos na transferência de massa: difusão, convecção natural ou convecção forçada (Ferreira *et al*, 1999)

O comportamento cinético de um processo de extração é controlado pelos mecanismos de transporte de massa que controlam a taxa na qual o material é extraído de uma partícula (Cardozo-Filho *et al*, 1997)

Roy *et al* (1996a) extraíram óleo essencial de gengibre com dióxido de carbono supercrítico e modelaram o processo. Para tal o modelo proposto considera o produto natural como sendo uma matriz porosa contendo os solutos e o processo extrativo consiste na dissolução dos solutos (líquidos ou sólidos), difusão do material na matriz e posterior transferência de massa externa.

Estudos da extração de óleos essenciais de alecrim, manjerição e folhas de manjerona com dióxido de carbono supercrítico descrevem o processo através de cinco etapas: difusão do FSC ao redor da matriz, penetração e difusão do solvente na partícula, solubilização dos compostos, difusão dos produtos através do sólido e finalmente, difusão dos produtos através do FSC (Reverchon *et al*, 1993).

Del Valle & Aguilera (1989) avaliaram o efeito da densificação do substrato e das condições do solvente sobre a extração de oleoresinas de cogumelo (*Boletus luteus*) com CO₂ e mediram o

coeficiente de difusão efetivo. O procedimento realizado por estes pesquisadores consistiu em construir um disco do material previamente moído e introduzir-lo entre duas placas de metal para garantir a difusão na direção radial. Após a extração o disco foi seccionado em 4 frações concêntricas e o que permitiu a determinação do perfil de concentração de oleoresina em função do raio. A determinação do coeficiente de difusão de massa efetivo foi feita através do ajuste dos dados experimentais as equações de transferência de massa em regime transiente para difusão radial em geometria cilíndrica através de uma função objetivo. Finalmente verificaram que o coeficiente de difusão efetivo da oleoresina localizada nos poros e portanto facilmente extraível, apresentou valores entre 1 e $1,5 \times 10^{-8}$ m²/s, valores estes, entre 100 a 150 vezes maiores que os encontrados para a oleoresina confinada na matriz sólida.

Modelando o processo de desterpenação de óleo de laranja com FSC, Cardozo-Filho *et al* (1997) adotaram para descrever a desorção de componentes da matriz sólida três mecanismos: difusão intrapartícula, transferência de massa no filme externo à partícula e a convecção no seio da fase fluida.

Nos processos de extração que utilizam FSC onde a matriz sólida apresenta alto conteúdo de solutos, chegando no início a formar uma película envolvendo o sólido, o fenômeno de transferência de massa é convectivo. Na medida em que o soluto do filme se esgota o solvente penetra na matriz e o processo torna-se difusivo (Meireles, 1999).

Outros pesquisadores (Ferreira *et al*, 1999; França *et al*, 1999) trabalhando com diferentes matérias-primas (pimenta do reino e buriti) descrevem o processo de extração com FSC como sendo não linear e o dividem em três fases: 1) Período de taxa de extração constante (CER) quando a superfície externa da partícula se encontra recoberta por soluto; 2) período de taxa decrescente, quando aparecem falhas no recobrimento da partícula; 3) Período difusional, onde o processo extrativo é regido pela difusão da mistura solvente-soluto através da matriz sólida.

A localização dos extratos na matriz sólida afeta o processo extrativo. Ceras cuticulares encontram-se principalmente formando uma fina película que recobre as folhas, enquanto que os óleos essenciais localizam-se dentro das matrizes em organelas chamadas de vacúolos e nos

pêlos epidérmiais. Os óleos essenciais apresentam uma taxa de extração mais rápida para baixos tempos de extração, e um decréscimo até um valor assintótico que corresponde ao esgotamento do óleo na matriz. Ao contrário, as ceras mostram uma taxa de extração aproximadamente linear em toda a faixa de condições experimentais (Reverchon *et al*, 1993).

Lee *et al* (1986) estudaram a extração com CO₂ supercrítico em leito fixo de sementes de canola (diâmetro 4,8x10⁻³; 12x10⁻³ e 24,5x10⁻³ m). Estes pesquisadores adotaram o modelo de transferência de massa unidimensional, em estado não estacionário considerando o escoamento empistonado e dispersão axial desprezível, para obter perfis de concentração na fase solvente e na fase sólida, bem como determinar os coeficientes volumétricos de transferência de massa. As curvas de extração apresentaram um período inicial de taxa de extração constante, em função de que a superfície das sementes encontra-se recoberta de óleo e o solvente sai do extrator saturado. Após este período ocorre um decréscimo da taxa de extração devido ao esgotamento do óleo da superfície e conseqüente diminuição da área efetiva de transferência de massa, isto é, diminuição do coeficiente convectivo. Finalmente detectaram um período onde o óleo de superfície foi totalmente esgotado e o processo de extração é dominado pela transferência de massa difusional

Germer (1989) estudando o processo de extração de óleo essencial de cravo-da-índia com CO₂ subcrítico para temperaturas entre 10 e 25°C, pressões entre 63,5 e 68,6 bar e diferentes tamanhos de partícula (46, 32 e 16 mesh) adotou o modelo descrito por Lee *et al* (1986) para descrever a cinética do processo.

França (1999) modelou a cinética de extração do óleo das fibras prensadas de dendê com CO₂ supercrítico levando em conta o comportamento dinâmico da composição do extrato na saída do equipamento.

Ferreira (1991) estudou o processo de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com CO₂ subcrítico entre 63,5 e 73,5 bar e 13 e 20 °C, utilizando o modelo proposto por Lee *et al* (1986) e resolvido analiticamente por Cabral & Meireles (1990).

Debenedetti & Reid (1986) relatam que nos processos usando FSC, a convecção natural não pode ser desprezada já que as forças de empuxo são importantes devido às altas viscosidades cinemáticas como consequência das altas densidades, aliadas a baixas viscosidades.

2.3.5 – Estimativa das propriedades físicas de misturas à altas pressões

A densidade, a viscosidade e a difusividade de massa do soluto são as propriedades físicas mais importantes na extração supercrítica do ponto de vista de transferência de massa e sua estimativa, através de relações empíricas ou correlações teóricas, tem sido necessária (Ferreira, 1996).

A densidade constitui um parâmetro fundamental para compreender os processos de transferência de massa em extrações que utilizam FSC. Dependendo da região do diagrama de fase em que é conduzido o experimento, a densidade é influenciada em menor ou maior grau pela pressão e pela temperatura. Nas proximidades do ponto crítico a densidade é fortemente influenciada pela temperatura e é ela quem determina o poder de solvatação do solvente. Logo acima do ponto crítico ($1,0 < T_R < 1,6$) pequenas variações na pressão ou na temperatura alteram consideravelmente a densidade e finalmente acima desta região a pressão é determinante no valor desta propriedade uma vez que a temperatura pouco interfere (Queiroz, 1993).

Equações de estado (EDE) vêm sendo utilizadas para determinação dos valores de densidade do solvente e/ou mistura soluto solvente devido à influência da pressão e temperatura nesta propriedade. Segundo França (1999) a mais utilizada tem sido a equação de Peng-Robinson, entretanto outra alternativa, para cálculo de densidade a altas pressões é a utilização da equação de Huang *et al* (1985). Esta equação foi desenvolvida para temperaturas de -70 a 150°C e pressões de até 3000 bar e alguns pesquisadores a tem utilizado com bons resultados (Silva, 1999).

A viscosidade do solvente é uma propriedade física importante na predição das taxas de transferência de massa em sistemas fluidos e determinante no cálculo de perda de carga, influenciando desta forma a eficiência e o custo de operação (França, 1999).

Ferreira (1996) utilizou o modelo de Sovová & Procházka (1993) onde a viscosidade a altas pressões é uma função da viscosidade a baixa pressão, da temperatura reduzida e da densidade reduzida. Esta pesquisadora verificou que na faixa de temperaturas de 30 a 50°C e pressões entre 150 e 300 bar a viscosidade aumenta quase linearmente com o aumento da pressão e decresce com o aumento da temperatura.

Em termos práticos trata-se a viscosidade da mistura dos solutos com o solvente supercrítico como sendo a solubilidade do solvente, isto é, considera-se uma solução infinitamente diluída.

O coeficiente de difusão binária ou difusividade é um importante parâmetro de transporte no cálculo da transferência de massa de um sistema e a precisão no cálculo ou na determinação do mesmo significa um melhor dimensionamento das unidades de extração (Esquivel, 1994).

Como foi descrito anteriormente na extração que utilizam FSC como solventes o coeficiente de difusão binário ou difusividade de massa assume valores maiores que os apresentados pelos líquidos aumentando as taxas de extração. No entanto, a determinação experimental deste parâmetro em pressões elevadas é difícil devido a que os métodos tradicionais de medida não são bem adaptados para estes sistemas o que tem tornado necessária a utilização de correlações para sua predição.

Ferreira (1996) fez uma ampla revisão das correlações existentes na literatura para predição do coeficiente de difusão binário a altas pressões que baseiam-se: na teoria cinética derivada do modelo de difusão de Enskog e na teoria hidrodinâmica.

As correlações baseadas na teoria hidrodinâmica requerem a predição da viscosidade do solvente e uma estimativa do volume molar do soluto, tanto no ponto de ebulição como no ponto crítico (Catchpole & King, 1994 citados por Ferreira, 1996).

O cálculo do coeficiente de difusão binária em sistemas que usam FSC como solvente, utilizando o método de Wilke-Chang, tem sendo utilizado por vários pesquisadores do LASEFI com resultados cuja magnitude está em torno de 10^{-8} m²/s (Ferreira, 1996; Zapata-Noreña, 1998; Monteiro, 1999; Pasquel, 1999; França, 1999).

2.4 - Modelos de transferência de massa em leito fixo

Nos processos de extração de óleos essenciais com FSC utilizam-se extratores de leito fixo onde o leito é formado por partículas da matriz sólida e o processo de transferência de massa ocorre tanto por mecanismos difusivos como convectivos. A intensidade da influência destes mecanismos na extração é função das características da matéria-prima e do próprio processo. Nestes processos a fase sólida é bastante complexa pois além da possibilidade de ter sofrido um pré-tratamento, contém substâncias solúveis e insolúveis no solvente que interagem de maneira diferente entre si, com a matriz e com o próprio solvente (Meireles, 1999).

Segundo Brunner (1994) as características da matéria-prima como estrutura celular, distribuição do soluto no sólido, tamanho das partículas e outras interferem de forma significativa no processo de extração.

Este sistema complexo exige uma abordagem simplificada para o projeto do processo admitindo o sistema bifásico e tratando a fase sólida como um sólido homogêneo. Para a modelagem matemática considera-se o escoamento predominantemente axial e usa-se as equações de balanço de massa expressas em termos de razão mássica em base livre de soluto (massa de soluto/ massa de solvente ou sólido inerte). Expressar o balanço de massa em termos de concentração volumétrica (massa de soluto/volume da solução) implicaria na determinação do volume real da solução sólida e volume real do sólido inerte, propriedades difíceis de serem determinadas experimentalmente (Meireles,1999).

A partir destas considerações preliminares e considerando, ainda, a ausência de reações químicas o balanço de massa é:

Fase fluida

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{AY} \frac{\partial Y}{\partial Z} \right] + \frac{J(X,Y)}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

Fase sólida

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{AX} \frac{\partial X}{\partial Z} \right] - \frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)K_p} \quad (2.2)$$

onde:

X = massa de soluto/massa de sólido inerte (kg de óleo/kg de sólido)

Y = massa de soluto dissolvido/massa de solvente (kg de óleo/kg de CO₂)

u = velocidade intersticial do solvente (m/s)

D_{AY} = coeficiente de dispersão axial (m²/s)

D_{AX} = coeficiente de difusão efetivo na fase sólida (m²/s)

K_p = coeficiente de transferência de massa (m/s)

ε = porosidade do sólido (adimensional)

t = tempo (s)

z = coordenada axial do leito (m)

O coeficiente de dispersão axial é abordado como um coeficiente de dispersão efetivo pois considera os efeitos da difusão molecular e da difusão turbulenta. Suas unidades são as mesmas do coeficiente de difusão molecular porém será significativamente maior devido à influência da

turbulência. Na fase sólida o coeficiente de difusão também é um coeficiente efetivo pois inclui os efeitos do movimento do solvente na matriz sólida e da mistura soluto/solvente para o exterior do sólido assim como o movimento do próprio leito. Este coeficiente é chamado de coeficiente de difusão de massa efetivo e tem as mesmas unidades do coeficiente de difusão molecular (Meireles,1999).

Bird *et al* (1960) mencionam que o fluxo convectivo em sólidos é usualmente considerado zero, e que a transferência de massa pode ser tratada como um processo de difusão efetiva, sendo que a equação, que governa o transporte de massa, em estado não-estacionário, é dada pela segunda lei de Fick. Neste caso, o coeficiente de difusão para a fase sólida é substituído por um coeficiente empírico denominado coeficiente de difusão efetivo de massa.

Estas propriedades são locais e sua determinação experimental é difícil devido à dificuldade de realizar amostragem ao longo do leito para sistemas pressurizados. Uma alternativa para resolver este problema consiste em solucionar as equações 2.1 e 2.2 com as correspondentes condições inicial e de contorno empregando-se valores médios destas propriedades.

2.4.1 – Procedimentos usados para determinação do coeficiente de difusão de massa efetivo

Os procedimentos utilizados na resolução matemática das equações da transferência de massa em sólidos e apresentados a seguir mostram duas abordagens diferentes: (i) tratamento das partículas individuais e (ii) tratamento do leito fixo como um sólido homogêneo.

2.4.1.1 – Procedimento de Brunner (1994) para partículas esféricas

A concentração para uma partícula de forma esférica em estado não estacionário durante o processo de extração pode ser expressa pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left[\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad (2.3)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$X = X_o \quad \text{Para } t=0 \quad \text{e} \quad 0 \leq r \leq b \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad \text{Para } r=0 \quad \text{e} \quad t > 0 \quad (2.5)$$

$$k_f (Y_b - Y) = -D_{AX} \frac{\partial X}{\partial r} \quad \text{Para } r=b \quad \text{e} \quad t > 0 \quad (2.6)$$

onde:

D_{AX} : coeficiente de difusão de massa efetivo (m^2/s)

b: raio da partícula (m)

r: coordenada radial da partícula (m)

k_f : coeficiente de transferência de massa na fase fluida (m/s)

X: razão mássica do soluto no sólido

A razão mássica média (X_m) do soluto na partícula é obtida pela integração do perfil de concentração no volume da partícula v:

$$X_m = \frac{3}{X_0 \pi b^3} \int_0^b [4\pi r^2 X_{(r,t)}] dv \quad (2.7)$$

2.4.1.2 – Modelo usado por Del Valle & Aguilera (1989)

Estes pesquisadores consideraram a difusão radial em estado não estacionário de um soluto, através de um meio isotrópico, com geometria cilíndrica. A transferência de massa é regida pela segunda lei de Fick que na forma adimensionalizada é (Zapata-Noreña, 1998):

$$\frac{\partial \psi}{\partial F_0} = \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} \quad (2.8)$$

onde

$$\psi = \left[\frac{C - C^*}{C_0 - C^*} \right] \quad (2.9)$$

$$R = \frac{r}{a} \quad (2.10)$$

$$F_0 = \frac{D_{Ax} t}{a^2} \quad (2.11)$$

onde:

C: concentração de óleo no sólido

C_0 : concentração inicial de óleo no sólido

C^* : concentração de óleo em equilíbrio com o solvente (CO_2)

D_{AX} : coeficiente de difusão de massa efetivo do soluto no sólido

Ψ : concentração adimensional

R: posição radial adimensionalizada

Os autores consideraram que inicialmente o conteúdo de óleo no sólido está uniformemente distribuído em todo o cilindro e que durante a extração o óleo está em equilíbrio na interface ($R=1$) com o solvente. Sendo assim as condições de contorno são:

$$\Psi_{(R,0)} = 1 \quad (2.12)$$

$$\Psi_{(1,F_0)} = 0 \quad (2.13)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right|_{(0,F_0)} = 0 \quad (2.14)$$

Os pesquisadores utilizaram o método de diferenças finitas para solucionar a equação diferencial.

2.4.1.3 – Modelo usado por Brunner (1994) para partículas em forma de placas

Neste modelo assume-se que o leito fixo é constituído por partículas planas e de comprimento 2l. Partindo da segunda lei de Fick, considerando o processo difusional e unidimensional:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{AX} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$X=X_0 \quad \text{Para } t=0 \quad \text{e} \quad -1 \leq z \leq 1 \quad (2.16)$$

$$X=0 \quad \text{Para } z=1 \quad \text{e} \quad t>0 \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 0 \quad \text{Para } z=0 \quad \text{e} \quad t>0 \quad (2.18)$$

Se D_{ef} é constante para $Bi \rightarrow \infty$ a solução para a geometria assumida é:

$$Bi = \frac{hV/A}{k} \quad (2.19)$$

$$1 - E_{(t)} = C_n \exp(-q_n^2 F_0) \quad (2.20)$$

onde:

$$C_n = \frac{8}{\pi^2(2n+1)} \quad (2.21)$$

$$q_n = \left[\frac{(2n+1)\pi}{2} \right]^2 \quad (2.22)$$

$$1 - E_{(t)} = \frac{m_{et}}{m_{eo}} \quad (2.23)$$

$n=1,2,3,\dots$

m_{et} =massa de extrato no sólido no tempo t

m_{eo} =massa de extrato no sólido no tempo $t=0$

F_0 =número de Fourier

$E_{(t)}$ =grau de extração definida na equação 2.23.

2.4.1.4 – Modelo utilizado por Zapata-Noreña (1998)

O pesquisador modelou o processo de transferência de massa para um leito fixo considerando: o processo unicamente difusivo, sólido homogêneo e transporte de massa unidimensional.

Para as condições estudadas a difusividade é uma função da razão mássica de soluto ao longo do leito e foi escrita a partir da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \right] \quad (2.24)$$

Com as seguintes condições de contorno, que são mostradas a seguir (Figura 2.2):

CI: Inicialmente, o conteúdo de óleo essencial estava uniformemente distribuído no interior do sólido;

$$X(0, z) = X_0 \quad (2.25)$$

CC1: Durante a extração, a concentração na interface sólido/fluido é X_s

$$X(t, L) = X_s \quad (2.26)$$

CC2: Na extremidade selada do sólido, posição $z=0$ tem-se:

$$\left. \frac{\partial X}{\partial z} \right|_{(t,0)} = 0 \quad (2.27)$$

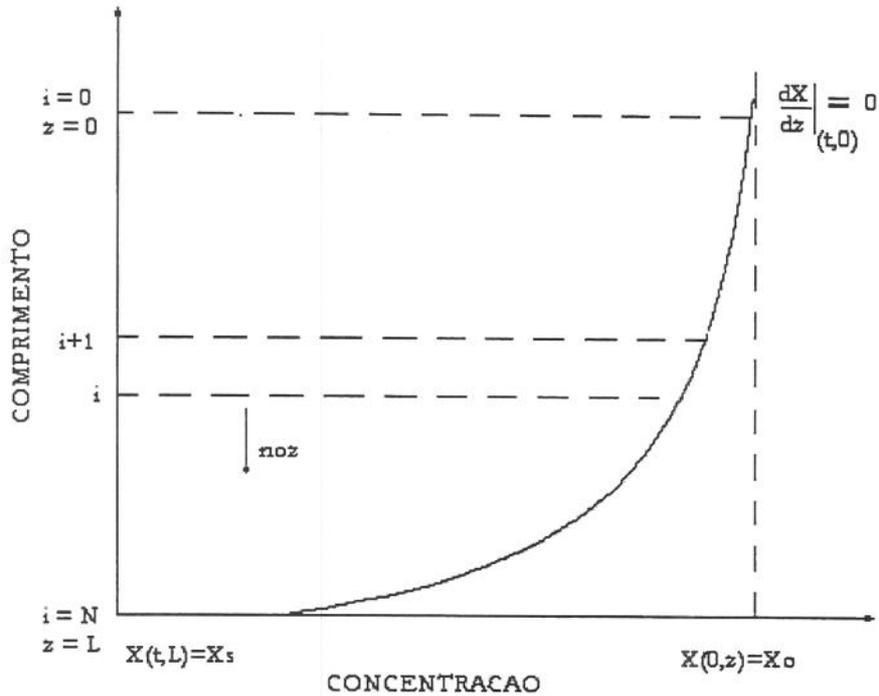


Figura 2.2 – Diagrama do perfil de concentração com as condições inicial e de contorno (Zapata-Noreña, 1998).

Este método admite que o coeficiente de difusão mássica efetivo pode assumir valores constante ou variar com a concentração de óleo ao longo do leito. O melhor ajuste dos dados experimentais através do método de diferenças finitas determinou a expressão para a difusividade mássica efetiva como função da concentração de óleo. O pesquisador testou valores de difusividade constante e variável nas formas exponencial e potencial com relação à razão mássica de óleo, verificando que esta última foi a mais apropriada para o sistema estudado.

2.4.1.5 – Modelo usado por Gros *et al* (1982) para $F_0 < 0,05$

Esta modelagem foi desenvolvida para difusão de um soluto puro ou em solução em alimentos portanto considera a complexidade dos sistema devido à estrutura heterogênea dos mesmos e objetiva a determinação do coeficiente de difusão efetivo ou aparente já que são eliminados os fenômenos de interface.

Novamente partem da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.28)$$

Na experiência o material sólido (cilindro ou paralelepípedo), inicialmente livre de soluto é contatado com o soluto e na interface sólido/líquido a concentração será sempre igual a C_i portanto teremos:

$$t=0 \quad C=C_0 \quad \forall z \quad (2.29)$$

$$z=0 \quad C=C_i \quad t>0 \quad (2.30)$$

$$z \rightarrow \infty \quad C=C_0 \quad t>0 \quad (2.31)$$

A terceira condição de contorno implica que a duração do experimento é tal que não permite o soluto atingir a extremidade oposta do sólido. O sólido está sendo considerado um meio semi-infinito. A condição limite para que esta seja uma suposição válida é que o número de Fourier, $F_0 = Dt/L$ seja menor que 0,05 onde L é comprimento do sólido no eixo da difusão.

Se $C_0=0$ a solução é

$$C_{(z,t)} = C_i \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{\sqrt{4D_{AX}t}} \right] \quad (2.32)$$

Se $C_0 \neq 0$ a solução é:

$$\frac{C - C_0}{C_i - C_0} = \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{\sqrt{4D_{AX}t}} \right] \quad (2.33)$$

A quantidade de soluto que penetra na matriz sólida durante o tempo t é dada por:

$$M_{\text{Soluto}} = 2C_i \sqrt{\frac{D_{AX}t}{\pi}} \quad (2.34)$$

Através da equação (2.34) pode-se, então determinar D_{AX} usando a quantidade de soluto medida experimentalmente para diversos tempos de contato. O gráfico da massa de soluto versus $t^{(1/2)}$ é uma reta cuja inclinação é igual a:

$$2C_i \sqrt{\frac{D_{ef}}{\pi}} \quad (2.35)$$

sendo, desta forma, possível a determinação do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}).

2.4.1.6 – Modelo usado por Gros *et al* (1984) para $Fo > 0,05$

No processo de cura de carnes o soluto (sal) atingirá todo o sólido e sendo assim, a hipótese de sólido semi-infinito não é válida e não pode ser utilizada visto que $Fo > 0,05$. Mesmo assim a equação 2.28 é válida, contudo a condição de contorno em $z \rightarrow \infty$ modifica-se e tem-se:

$$t=0 \quad C=C_0 \quad \text{Para } \forall z \quad (2.36)$$

$$z=0 \quad C=C_i \quad \text{Para } \forall t > 0 \quad (2.37)$$

$$z=L \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{Para } \forall t > 0 \quad (2.38)$$

a solução da equação 2.28 com as condições de contorno 2.36, 2.27 e 2.38 é dada por:

$$\frac{C - C_o}{C_i - C_o} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1/2)\pi} \exp\left[-(n+1/2)^2 \pi^2 \frac{D_{Ax} t}{L^2}\right] \cos\left[(n+1/2)n \frac{z}{L}\right] \quad (2.39)$$

O emprego da equação 2.39 e valores experimentais de $C(t,z)$ permitem a determinação de D_e .

2.4.1.7 – Modelo proposto por Gros *et al* (1984) para quantidades fixas de soluto

Se o alimento for contactado com quantidades fixas de soluto M_0 as condições de contorno alteram-se para:

$$t=0 \quad C=C_0 \quad \forall z \quad (2.40)$$

$$z \rightarrow \infty \quad C=C_0 \quad \forall t > 0 \quad (2.41)$$

$$M = M_o = \int_0^{\infty} C \cdot dt \quad \forall t > 0 \quad (2.42)$$

Quando, no início, o sólido pode ser considerado semi-infinito e quando esta suposição não é mais válida a condição de $z \rightarrow \infty$ deve ser substituída por:

$$z=L \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \forall t > 0 \quad (2.43)$$

Quando assumem-se as condições de contorno 2.40, 2.41 e 2.42 a equação 2.28 tem como solução:

$$C(t, z) = \frac{M_o}{\pi D_{AX} t} \exp\left(\frac{-z^2}{4D_{AX} t}\right) \quad (2.44)$$

Para a determinação da difusividade a amostra é cortada em fatias finas que assume-se sejam homogêneas e determina-se o perfil de concentração. Linearizando a equação 2.44, isto é, para um dado tempo o logaritmo da concentração é plotado contra a posição elevada ao quadrado, obtém-se através do coeficiente angular $(-1/4D_{AX}t)$ o valor do coeficiente de difusão efetivo.

Quando assumem-se as condições de contorno 2.40, 2.42 e 2.43 a solução da equação 2.28 é dada por:

$$C = \frac{M_o}{\pi D_{AX} t} \left\{ \exp\left(\frac{-z^2}{4D_{AX} t}\right) + \sum_{i=1}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-(2iL+z)^2}{4D_{AX} t}\right) + \exp\left(\frac{-(2iL-z)^2}{4D_{AX} t}\right) \right] \right\} \quad (2.45)$$

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 - Matéria-prima

O capim-limão (*Cymbopogon citratus* Staupf) foi adquirido em setembro de 1998 na Fazenda Demetria, localizada no município de Botucatu – SP. O corte das folhas foi feito 15 cm acima do solo e secagem foi realizada a $30\pm 3^{\circ}\text{C}$ em estufa com circulação forçada de ar por 72 hs na própria fazenda.

A estocagem foi feita em sacos de poliéster nylon (500g) em freezer horizontal (Metalfrio, Modelo DoubleAction) com temperatura em torno de -8°C .

3.2 – Caracterização da matéria-prima

A caracterização inicial da matéria-prima foi feita quanto à umidade e teor de óleo volátil. Para determinação da umidade foi utilizado o método proposto por Jacobs (1958) e utilizado por outros pesquisadores (Rodrigues, 1994; Zapata-Noreña, 1998, Monteiro, 1999). Este método é usado quando se deseja distinguir entre a água e o material volátil, presentes, por exemplo, em condimentos. Na Figura 1 do Anexo C é apresentado um esquema do equipamento utilizado na determinação da umidade de vários materiais estudados no LASEFI. O equipamento é constituído de manta de aquecimento, um balão, um condensador e um tubo coletor graduado, para receber a água evaporada da amostra. Para o experimento são utilizados cerca de 15g do material “in natura” ou 30g do material seco. A amostra foi colocada em um balão de fundo redondo de 250mL, coberta com 75mL de xilol (PA-ACS-ECIBRA; 99,95%), em seguida ligou-se a manta aquecedora (Fisaton, modelo 102), deixando o material em refluxo durante 3

horas, tempo suficiente para o esgotamento da água.

As extrações de óleo volátil por arraste à vapor foram realizadas no Instituto Agronômico de Campinas (IAC). A extração de óleo essencial de capim-limão foi feita utilizando-se aparelho Moritz (Figura 2, Anexo C) onde foram colocadas cerca de 30 g de amostra que foram submetidas por 2 horas ao processo de arraste à vapor. Foram efetuadas 3 determinações. O óleo obtido foi recolhido em frasco coletor previamente tarado. Após pesagem o frasco coletor foi lacrado e estocado em freezer doméstico (Marca Brastemp clean, modelo 410, Brasil).

3.3 – Determinação da densidade real das partículas

A densidade real das partículas (d_r) foi determinada através da técnica de picnometria de gás hélio no Instituto de Química da Unicamp. Para tal utilizou-se um densímetro marca Micromeritics (modelo Multivolume pycnometer 1305), uma balança analítica marca Quimis (Modelo AS-210 com precisão de 0,0001 g) e pesa-filtros.

3.4 – Preparo da matéria-prima

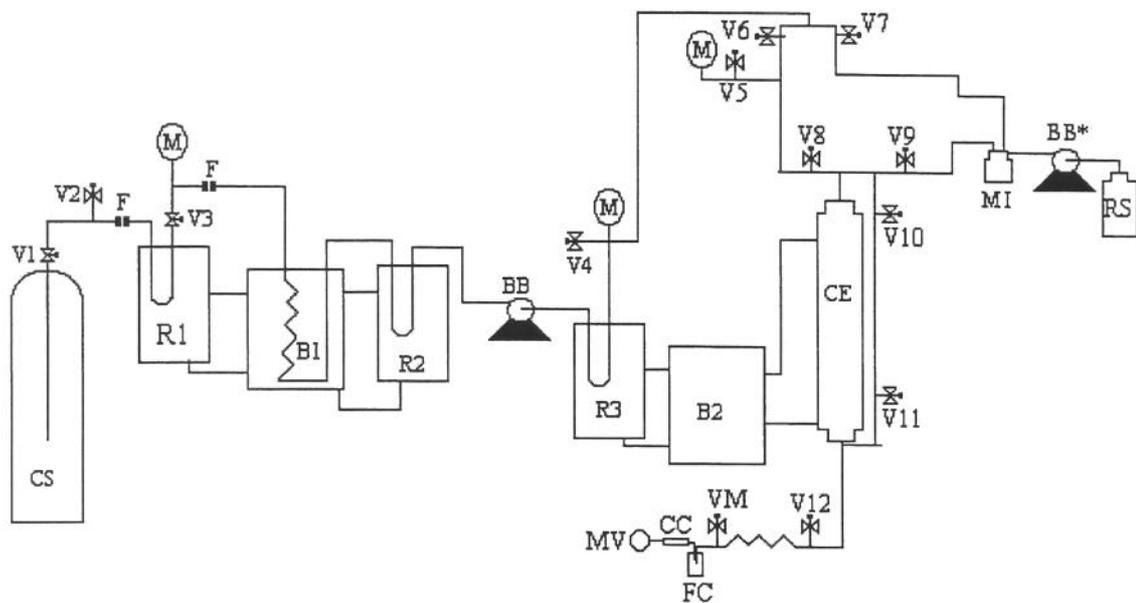
Para determinar o processo utilizado no preparo da matéria-prima foram realizados testes que se encontram descritos no item 1 do Anexo B.

O corte da matéria-prima foi realizado em multiprocessador doméstico (Marca Wallita – Super Master) por 120 segundos na velocidade máxima. A seguir a separação das partículas foi realizada através de um conjunto de peneiras Série Tyler marca Granutest (mesh 6, 8, 24 e 48) e um agitador magnético (Marca Produtest – modelo 3580). Para cada procedimento de corte foram utilizadas cerca de 20 g de material que posteriormente foram peneirados por 10 minutos no agitador magnético na velocidade máxima. Foram selecionadas, para realização dos experimentos extrativos, as partículas que denominamos finas (-24+48) e as demais foram submetidas novamente ao mesmo tratamento de corte e peneiragem. Entre um procedimento

e outro (corte e peneiramento) o material foi resfriado num freezer horizontal (Metalfrio, modelo Double Action) por 10 minutos com a finalidade de evitar a perda de óleo.

3.5 - Unidade experimental

A Figura 3.1 mostra a unidade de extração que foi utilizada para desenvolvimento experimental deste trabalho que se encontra instalada no LASEFI.



CS - Cilindro Sifonado
 M - Manómetros
 B - Banhos
 V1 a V12 - Válvulas de controle
 VM - Válvula Micrométrica
 F - Filtros
 BB* - Bomba de Co-solvente
 RS - Reservatório de Co-solvente

R1 a R3 - Reservatórios de solvente
 FC - Frasco Coletor
 CC - Coluna de Captura
 CE - Coluna de Extração
 MV - Medidor de Vazão
 BB - Bomba de CO₂
 MI - Misturador

Figura 3.1 – Unidade de extração utilizada no desenvolvimento experimental

A linha de extração encontra-se montada sobre uma estrutura móvel de alumínio que apresenta cantoneiras e um esqueleto que permite a reestruturação do sistema de extração além de possuir bancadas para acomodação dos banhos e da bomba e do cilindro de dióxido de carbono

O CS consiste em um cilindro sifonado de 25 kg com válvula do tipo globo na sua extremidade fornecido pela White-Martins Gases Industrias (Brasil).

Existem 3 reservatórios de solvente: Os reservatórios 1 e 2 (R1 e R2) são cilindros sifonados de 200 cm³, encamisados onde a temperatura do solvente é mantida constante (-10°C). As finalidades deste sistema de resfriamento são: garantir que o solvente entre líquido na bomba e que os cabeçotes da bomba sejam mantidos a baixa temperatura. O reservatório 3 (R3) é uma serpentina de aço inoxidável de 6 m de comprimento e com 1/8" de diâmetro, encamisada que tem por finalidade manter o solvente na temperatura de operação.

Existem 3 manômetros (Marca Record, 150 mm – modelo 1554, Brasil) com escala de 0 a 500 bar que permitem a leitura de pressão na saída do reservatório 1, isto é, na entrada da bomba de CO₂, na saída da mesma e na coluna de extração.

Os banhos termostatizados (Marca Poliscience - modelo 9510 U.S.A) auxiliam no controle de temperatura do solvente na entrada da bomba, nos reservatórios e na coluna de extração. O banho B1 resfria os reservatórios R1 e R2 a -10°C usando como fluido refrigerante uma solução aquosa de etileno glicol (90%). O banho B2 resfria, utilizando água como fluido refrigerante, o reservatório R3 e a coluna de extração.

A coluna de extração (CE) com uma célula interna e removível para colocação do material é toda confeccionada em aço inoxidável 304L com 0,43 m de comprimento, $3,3 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno e $2,8 \times 10^{-3}$ m de espessura da parede, encamisada de forma a permitir o controle de temperatura no extrator através do banho BR2.

A célula interna ou célula de extração, para formação do leito, foi também construída em aço inoxidável com $2,83 \times 10^{-2}$ m de diâmetro e 0,375 m de comprimento. Suas extremidades foram rosqueadas com tela de 2 micras visando a passagem do FSC e retenção dos finos. Quando colocada na coluna encamisada, a vedação foi feita através de o-ring que foram colocados nas extremidades para evitar a passagem de solvente entre a parede da célula de extração e a coluna encamisada.

O equipamento tem duas bombas: a bomba de CO₂ e a bomba de co-solvente. A bomba de CO₂ consiste numa bomba dosadora de fluxo e controladora de pressão (BB), tipo CLAE, marca Thermo Separations Products, modelo Constametric 3200 p/f com cabeçotes refrigerados (-10°C) e capacidade até 10ml/min e pressão até 400 bar. A bomba dosadora de co-solvente é da marca Thermo Separations Products (TSP-USA), modelo ContraMetric 3200. Quando utilizam-se co-solventes o sistema de bombeamento tem, além das bombas, um misturador de co-solvente (MS) marca Thermo Separations Products e um reservatório de co-solvente.

O controle térmico no sistema foi feito através de uma caixa digital de leitura de temperatura (Te) com 5 entradas de termopares marca Robertshaw (Mod. T4WM, USA). Os termopares foram ligados a entrada e saída da coluna de extração e da bomba.

O equipamento possui 2 filtros de linha da marca Fort's (USA) de 2 e 0,2 micras para evitar o arraste de partículas que possam danificar a bomba.

As válvulas V2, V3, V5, V8, V9, V10 e V11 foram do tipo globo da marca Autoclave Engineers (Mod. 316SS, USA) excetuando a V7 que foi da marca Detroit (Mod. 1864BSS4HC, USA). Existe, ainda a válvula V6 (Marca Whiley, Mod. SS31RF4) para realização da purga do sistema quando necessário e uma válvula de segurança (V4) da marca Whiley modelo SS4R3A5.

O controle de fluxo foi feito por meio de uma válvula micrométrica (VM) graduada marca Autoclave-Engineers (Série 10VRMM2812) que permitiu o ajuste fino e uma válvula agulha da

mesma marca (Série 10V2071) com a qual realizou-se o controle grosso do fluxo. A válvula micrométrica foi recoberta por uma fita de aquecimento (marca Fisaton, modelo 5) para evitar congelamento durante a expansão do gás e o controle de temperatura foi feito através de um termopar ligado a uma sensor de temperatura (DinaSense, modelo 2156-40). Na saída da válvula, encontra-se um capilar de aço inoxidável conectado a uma rolha de borracha recoberta com filme de teflon onde se encaixa o frasco coletor. Da mesma rolha sai uma tubulação flexível onde é conectada à coluna de captura e ao medidor de vazão. A seguir acoplou-se, logo depois do frasco de coletor, a coluna de captura de voláteis (CC) e ambos foram submersos em banho de gelo. A coluna de captura consiste numa coluna de vidro (0,15 m de comprimento por 0,08 m de diâmetro) empacotada com 70 mg de resina Porapak Q (80 a 100 mesh, marca Supelco, E.U.A) e contendo nas extremidades tampões de lã de vidro tratada (Marca Pyrex – modelo Filtering Fibre, E.U.A) de forma a reter a resina.

O medidor de vazão consiste em uma bureta de 100ml provida de um dosador na base, contendo solução diluída de detergente. A vazão é medida por deslocamento das películas de sabão e é conhecido como bolhómetro (Figura 3, Anexo C).

3.6 – Procedimento experimental

3.6.1 – Ensaio de esgotamento total de extrato

Este ensaio foi realizado na unidade experimental descrita no item 3.5 com a finalidade de obter material para caracterização cromatográfica do óleo essencial de Capim-limão extraído a altas pressões e comparar com o material obtido por destilação por arraste a vapor. Para tal foi realizada uma extração exaustiva.

O empacotamento (Item 2, Anexo B) foi realizado na célula de extração através da adição de pequenas massas (3g) de material previamente moído e peneirado conforme metodologia descrita no item 3.3 com auxílio de um funil mantendo uma extremidade aberta e a outra fechada. O material foi acomodado com uma vareta de metal de $\frac{1}{4}$ polegada de diâmetro até completar a formação do leito. A seguir a extremidade por onde adicionou-se o material foi fechada e abriu-se a outra para verificar se o sólido estava bem acomodado. As massa de capim-limão utilizadas foi de 65 ± 1 g.

A célula de extração contendo o leito já formado foi então acoplada à coluna de extração, a extremidade foi fechada e realizou-se a purga do equipamento. Ligou-se a bomba para realizar a pressurização da linha. A seguir o sistema foi mantido à pressão e temperatura de operação por duas horas, sem realizar coletas, o que denominamos de período estático. A válvula V7 foi aberta e a vazão ajustada através da válvula micrométrica (VM) dando início ao processo de extração. A coleta do óleo essencial no frasco de coleta e na coluna de captura foi realizada no início, a partir de 1 hora e no final de 16 horas de extração. A vazão do solvente foi medida durante o experimento utilizando o bolhômetro.

Após cada amostragem o frasco coletor e a coluna de captura foram pesadas, vedadas e armazenadas em freezer doméstico (Marca Brastem Clean – modelo 410, Brasil) para posterior análise comatográfica das mesmas.

3.6.2 – Ensaio difusionais

Testes realizados para medida do perfil de concentração ao longo do leito para tempos preestabelecidos, seguindo os procedimentos descritos por Zapata-Noreña & Meireles (1997) demonstraram a impossibilidade de fazer esta medida para o capim-limão (Anexo B). Desta forma, optamos por fazer medidas da concentração média de soluto no leito para diferentes tempos.

Os experimentos difusionais foram realizados sem a utilização de co-solvente e o sistema de válvulas foi aberto de forma a que o escoamento de dióxido de carbono fosse na direção perpendicular à célula de extração. Esta forma de escoamento do solvente garantiu que o mesmo penetra na matriz sólida através de mecanismos difusionais uma vez que não há componente de velocidade no sentido do leito (Figura 3.2)

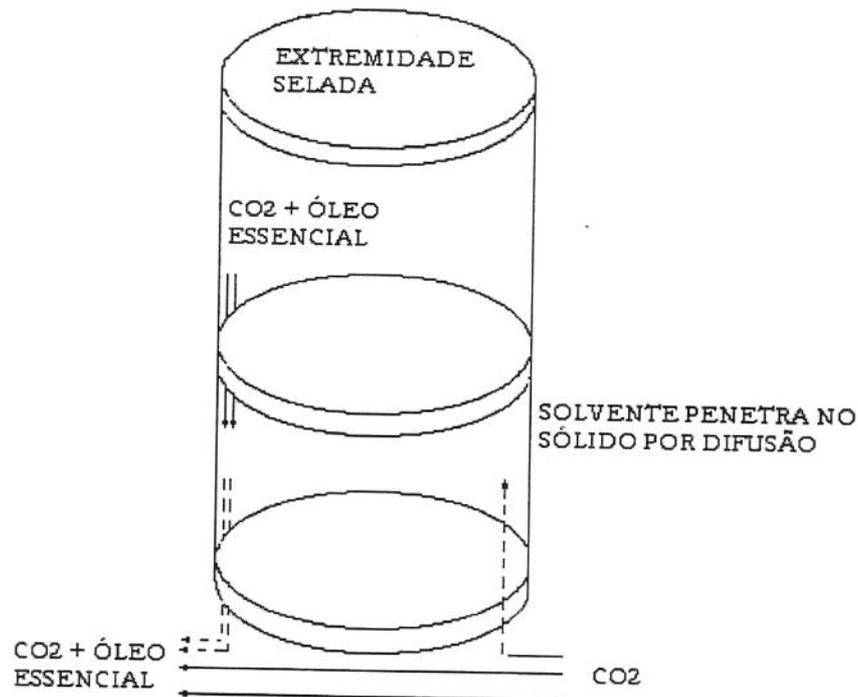


Figura 3.2 – Esquema da célula de extração utilizada nos experimentos difusionais.

Para realização destes experimentos, utilizou-se o equipamento descrito no item 3.4 e os procedimentos de abertura e fechamento das válvulas de forma a garantir que o transporte de massa fosse unicamente difusional foram os seguintes:

- A válvula V4 foi utilizada para realizar a purga do equipamento mesmo antes de pressurizar o sistema;

- As válvulas V5, V7, V9 permaneceram fechadas durante todo o experimento já que fazem parte do sistema que utiliza co-solvente;
- As válvulas V1, V2 e V3 permaneceram abertas durante todo o experimento;
- Durante a pressurização do sistema as válvulas V8, V10 e V11 foram abertas permanecendo fechadas as válvulas V12 e a micrométrica (VM). Após o sistema ter atingido a pressão de operação a válvula V8 foi fechada e as válvulas V12 e VM foram abertas para começar a coleta de óleo no frasco.

3.7 – Caracterização dos extratos

A caracterização quantitativa dos extratos foi realizada através de cromatografia gasosa utilizando detetor por ionização em chama (CG-DIC) e foi expressa em termos de quantidade relativa dos componentes (método: normalização). A caracterização qualitativa dos extratos foi realizada através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) utilizando-se duas técnicas: análise comparativa dos espectros de massas das substâncias com biblioteca do sistema (WILEY 132Lib) e do Índice de retenção de Kovats (Adams, 1995).

3.7.1 – Cromatografia gasosa

Para análises dos extratos por cromatografia gasosa foi necessário o estabelecimento de um programa de temperatura que promovesse uma boa separação dos componentes do óleo essencial de capim-limão, designada de método padrão (item 3, Anexo B). Uma vez determinado o método a ser utilizado na CG-DIC (Tabela 3.1) foram realizadas análises quantitativas e qualitativas.

Tabela 3.1 – Método Capim-limão

Solvente	acetato de etila
Diluição	5 mg de óleo em 0,5 ml de solvente
Volume de injeção	1µl
Coluna	DB5 (30mx0,25mmx0,25µm)
Temperatura do detetor	230°C
Temperatura do injetor	250°C
Gás de arraste	Hélio
Rampa de temperatura	50°C por 5 min. 50°C a 280°C (5°C/min) 280°C por 20 min.
Split	1/25
Atenuação	3
Vazão	1,7 mL/min

3.7.2 – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) marca Shimadzu, modelo QP-5000 do laboratório de Produtos Naturais do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). O método de ionização foi o impacto de elétrons (70 ev) e utilizou-se o método padrão para análise. A identificação dos principais compostos do óleo essencial foi baseada na comparação de seus espectros de massas com o banco de dados do sistema CG-EM [WILEY 139 Lib.], os índices de retenção de Kovats (IK) e dados da literatura (Boelens,1994).

Para a obtenção dos Índices de retenção de Kovats (IK), foram injetados, junto com a amostra de óleo essencial de capim-limão, uma série homóloga de alcanos saturados de cadeia normal

($C_5 - C_{40}$) nas mesmas condições analíticas descritas na literatura (Adamas, 1995) e o IK calculado segundo a equação a seguir:

$$IK = 100n \left(\frac{t'R_x - t'R_z}{t'R_{(z+1)} - t'R_z} \right) + 100z$$

onde

n – diferença do número de átomos de carbono dos hidrocarbonetos envolvidos

z – número de carbonos do alcano anterior ao composto a ser identificado

$t'R_x$ – tempo de retenção do composto a ser identificado

$t'R_z$ – tempo de retenção do alcano anterior ao composto a ser identificado

$t'R_{z+1}$ – tempo de retenção do alcano posterior ao composto a ser identificado

Os índices de retenção de Kovats de cada componente da mistura são comparados com a literatura (Adams, 1995), possibilitando a identificação das substâncias, propostas através da espectrometria de massas.

3.8 – Ensaio Experimentais

3.8.1 – Ensaio de esgotamento total de extrato

Com o objetivo de obter material para caracterização cromatográfica dos extratos foi realizado um experimento de esgotamento nas seguintes condições de operação: 180 bar, 15°C e 5×10^{-5} kgCO₂/s. Os critérios adotados para escolha das condições de operação foram: trabalhar a

pressão suficientemente alta para garantir que o solvente se encontrava na região de líquido supercrítico, operar em uma temperatura baixa para diminuir perdas de óleo volátil e a vazão de solvente de 5×10^{-5} kgCO₂/s que se mostrou apropriada porque permitiu um bom controle da mesma durante todo o experimento.

3.8.2 – Ensaio difusivos

Os experimentos difusionais foram realizados a 180 bar, 5×10^{-5} kg de CO₂/s e temperaturas de 15, 20, 25, 30 e 35°C com repetição.

Testes para determinação do tempo de extração e do tempo de amostragem (Anexo B) foram realizados e foi estabelecido que a extração duraria 24 hs e as amostras seriam coletadas de 1 em 1 hora.

3.9 – Procedimentos de cálculos

3.9.1 – Cálculos auxiliares: Umidade, rendimento, vazão de solvente, etc.

3.9.1.1 – Cálculo da umidade

$$\text{Umidade (\%)} = \left[\frac{(\text{volume de } H_2O.) (\rho_{H_2O})}{\text{Massa de amostra}} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

onde ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura de leitura do volume.

3.9.1.2 – Cálculo do rendimento

Para a cálculo do rendimento de óleo volátil (R) obtido por destilação por arraste a vapor e dos experimentos cinéticos utilizou-se:

$$R(\%) = \frac{\text{massa de extrato}}{\text{massa a alimentação seca}} \times 100 \quad (3.2)$$

consideramos massa de extrato como sendo a somatória da massa coletada nos frascos e a massa retida nas colunas de captura quando estas foram utilizadas.

3.9.1.3 – Cálculo da densidade aparente do leite

A densidade aparente do leite foi calculada através da equação a seguir:

$$\rho_A = \frac{m_{\text{leito}}}{V_{CE}} \quad (3.3)$$

ρ_A - Densidade aparente do leite (g/cm^3)

m_{leito} - Massa de material utilizada na formação do leite (g)

V_{CE} – Volume da coluna de extração (cm^3)

3.9.1.4 – Cálculo da vazão de solvente

Para calcular a vazão do solvente utilizamos a equação dos gases ideais:

$$Q_{CO_2} = \frac{P_o V PM}{T_o R t} \quad (3.4)$$

onde

Q_{CO_2} - Vazão do solvente na saída do extrator (gCO₂/s)

P_o - Pressão ambiente

V - Volume deslocado pelo CO₂ determinado pelo bolhômetro

T_o - Temperatura ambiente (K)

PM - Peso molecular do CO₂

R - Constante universal dos gases

t - Tempo (s)

3.9.1.5 - Cálculo da porosidade do leito (ε)

A porosidade do leito foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho a}{\rho r} \quad (3.5)$$

onde

ρa - densidade aparente

ρr - densidade real

3.9.2 – Estimativa das propriedades físicas dos extratos e do solvente

3.9.2.1 – Estimativa do volume molar do soluto

A estimativa do volume molar do soluto é necessária no cálculo do coeficiente de difusão binário e foi realizada pelo método de Le Bas (Reid *et al*, 1988) baseado na estrutura molecular dos compostos que compõem o soluto. Esta metodologia foi utilizada por outros pesquisadores em sistemas óleo essencial-FSC (Rodrigues, 1996; Ferreira, 1994).

3.9.2.2 – Estimativa da viscosidade do solvente

Dados relativos a viscosidade do solvente foram necessários para o cálculo do coeficiente de difusão binário e pseudobinário. O método usado foi o de Reichenberg (Reid *et al* 1988):

$$\mu = 40,785 \frac{F_c (PM.T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (3.6)$$

onde

μ - Viscosidade (cP)

$$F_c = 1 - 0,2756\omega$$

Onde ω é o fator acêntrico e para o CO_2 é 0,225

PM – Peso molecular do solvente – $\text{PM}_{\text{CO}_2} = 44,01 \text{ g/gmol}$

T – Temperatura de operação

$$\Omega_V = (AT^{*-B}) + (C \exp(-DT^*)) + (E \exp(-FT^*))$$

$$T^* = 1,2593Tr$$

onde Ω_V é a viscosidade de colisão integral

Para $0,3 > Tr > 100$

A=1,1645; B=0,14874; C=0,52487; D=0,77320; E=2,16178; F=2,43787.

3.9.2.3 – Estimativa do coeficiente de difusão binário

O método de Wilke-Chang (Reid et al, 1988) para o cálculo do coeficiente de difusão binário foi utilizado:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi PM)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3.7)$$

onde:

D_{AB} – Coeficiente de difusão binário (cm^2/s)

ϕ - Fator de associação do solvente – Para CO_2 $\phi=1$ (adimensional)

PM – Peso molecular do solvente (g/gmol)

T – Temperatura de operação (K)

μ_B - viscosidade do solvente (cP)

V_A – Volume molar do soluto (cm^3/mol)

3.9.3 – Cálculo do coeficiente de difusão efetivo

Para determinação do coeficiente de massa efetivo do óleo essencial de capim-limão em CO_2 supercrítico foram utilizados os modelos usados por Gros *et al* (1984) para $F_0 < 0,05$ e $F_0 > 0,05$, equações 2.35 e 2.45 respectivamente.

As equações 2.35 e 2.45 exigem, para a determinação do coeficiente de difusão efetivo a comparação entre o perfil de concentração experimental e calculado. A medida experimental do perfil de concentração pode ser feita através da determinação do perfil de concentração no leito para um tempo pre-selecionado ou através da determinação da concentração média no leito para diferentes tempos. A comparação das medidas geradas experimentalmente com os dados calculados exige a minimização através de uma função objetivo (FO) que foi definida como:

$$FO = \frac{X(z,t)_{\text{exp.}} - X(z,t)_{\text{calc.}}}{X(z,t)_{\text{exp.}}} \quad (3.8)$$

3.9.3.1 – Cálculo do coeficiente de difusão efetivo para $F_0 < 0,05$

Da equação 2.35 temos:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{ax}}t}} \quad (3.9)$$

Sabendo-se que:

$$erf\ x = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-\eta^2) d\eta \quad (3.10)$$

Seja

$$u = \frac{x}{2\sqrt{D_{ax}t}} \quad (3.11)$$

$$u = f(x) \quad (3.12)$$

$$du = \frac{dx}{2\sqrt{D_{ax}t}} \quad (3.13)$$

Resolvendo para $C_1 = 0$

$$C(x,t) = C_0 erf(u) \quad (3.14)$$

Sendo assim o fluxo de Transferência de massa (N_A) é:

$$N_A = -D_{ax} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{t=const} = - \left\{ D_{ax} \frac{\partial}{\partial x} [C_0 erf(u)] \right\} \quad (3.15)$$

$$N_A = \frac{-D_{ax} C_0 2}{\pi^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \int_0^u \exp(-\eta^2) d\eta \right\} \quad (3.16)$$

$$N_A = \frac{-D_{ax} C_0 2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{D_{ax}t}} \right) \int_0^u \exp(-\eta^2) d\eta \quad (3.17)$$

Sabemos que quando $u \rightarrow \infty$ $erf(u) = 1$, portanto:

$$N_A = \frac{-2D_{ax}C_0}{\pi^{1/2}2\sqrt{D_{ax}t}} = \frac{-2C_0}{\pi^{1/2}2} \left(\frac{D_{ax}}{t} \right)^{1/2} \quad (3.18)$$

A massa total de óleo extraída é:

$$M_t = A_{TM} \int_0^t N_A dt \quad (3.19)$$

onde A_{TM} é a área de transferência de massa ($A_{TM} = \frac{\pi d^2}{4}$) e d corresponde ao diâmetro interno da célula de extração.

Substituindo a equação 3.18 na 3.19 temos:

$$M_t = 2C_0 A_{TM} \left(\frac{D_{ax}t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

Resolvendo para $C_1 \neq 0$ mas constante temos:

$$C(x,t) = C_1 + (C_0 - C_1) \operatorname{erf}(u) \quad (3.21)$$

e o fluxo de massa é calculado:

$$N_A = \frac{-2D_{ax}(C_0 - C_1)}{\pi^{1/2}2\sqrt{D_{ax}t}} \quad (3.22)$$

Seguindo os procedimentos adotados anteriormente calculamos a massa total de óleo extraída:

$$M_t = \frac{2D_{ax}(C_0 - C_1)}{\pi^{1/2}\sqrt{D_{ax}}} t^{1/2} A_{TM}$$

$$M_t = \frac{2D_{ax}(C_0 - C_1)}{\pi^{1/2}\sqrt{D_{ax}}} t^{1/2} A_{TM}$$

$$M_t = 2(C_0 - C_1) \left(\frac{D_{ax}t}{\pi} \right)^{1/2} A_{TM} \quad (3.23)$$

$$M_t = 2(C_0 - C_1) \left(\frac{D_{ax}}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} A_{TM}$$

Fazendo um ajuste linear dos dados experimentais de massa coletada de óleo (M_t) em gramas e a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) em horas o coeficiente angular segundo a equação 15 será:

$$tg\alpha = 2(C_0 - C_1) \left(\frac{D_{ax}}{\pi} \right)^{1/2} A_{TM} \quad (3.24)$$

A equação (3.24) foi ajustada aos dados experimentais (Anexo D) usando o procedimento PROC GLM do SAS 6.12. Onde os dados de massa coletada utilizados no ajuste são valores médios dos dois experimentos realizados em cada condição de temperatura. O critério de seleção da resposta final ($tg\alpha$, Eq.(3.24)) foi baseado no valor do coeficiente angular de correlação (R^2) e no gráfico de resíduos. O coeficiente de difusão foi calculado usando:

$$D_{ax} = \pi \left(\frac{tg\alpha}{A_{TM} 2C_0} \right)^2 \quad (3.25)$$

onde

$tg\alpha$ é a inclinação em $g/h^{1/2}$,

A_{TM} é a área de transferência de massa = $6,209 \times 10^{-4} \text{ m}^2$,

C_0 é a concentração inicial de soluto no sólido (kg/m^3),

C_1 é a concentração da interface exposta e será considerada igual a zero.

3.9.3.2 – Cálculo do coeficiente de difusão efetivo para $F_0 > 0,05$

No modelo de Gros *et al* (1984) para $F_0 > 0,05$ o ajuste foi realizado utilizando um programa de ajuste não linear do pacote estatístico SAS 6.2 (Anexo H) utilizando todos os dados coletados para ambas duplicatas e minimizando a função objetivo:

$$FO = \frac{Abs(X_{exp.} - X_{calc.})}{X_{exp.}} \quad (3.26)$$

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 – Umidade, teor de óleo volátil e densidade do leito.

A umidade das folhas do capim-limão foi de 8,5%. O teor de óleo volátil (destilação por arraste a vapor) foi de 0,65% (base seca). A densidade aparente do leito foi de 243,5 kg/m³, a densidade real das partículas foi de 1369,29 kg/m³ e a porosidade de 0,82.

4.2 – Experimento de esgotamento total do extrato

Inicialmente foram realizados testes para definir densidade aparente do leito, tempo de coleta e tempo total da extração. A densidade aparente do leito foi estabelecida em 243,5 kg/m³ porque permitiu um bom empacotamento além de um bom controle da vazão, um indicio de que não houve a formação de canais preferenciais. A duração deste experimento foi estabelecido em 16 horas uma vez que para este tempo constatou-se em testes preliminares o esgotamento do óleo essencial na matriz sólida (Anexo B).

4.3 – Caracterização dos extratos

As amostras obtidas pela destilação por arraste a vapor mostraram uma coloração diferente das amostras obtidas pela extração com CO₂ indicando uma possível mudança na composição.

A identificação dos compostos do óleo essencial foi feita nos extratos coletados na coluna de captura referentes ao experimento de esgotamento realizado a 180 bar, 15°C e 5×10^{-5} kg/s. Foram analisadas amostras coletadas no frasco e na coluna de captura no início e no final do experimento. A amostra colhida na coluna de captura no início do experimento foi escolhida para identificar os compostos por apresentar maior número de picos.

Foram encontrados 21 compostos cujos Índice de retenção de Kovats foram calculados e seus espectros comparados com a biblioteca do CG-EM. Foram identificados 13 deles (Tabela 4.1) que constituem 95% do óleo.

Tabela 4.1 – Composição química do óleo essencial de capim-limão.

Nº do Pico	Tempo de retenção	% relativa	Substância
1	4,7	0,63	nd
2	7,7	4,36	Acetato de butila
3	14,5	14,89	Mirceno
4	14,9	0,27	sec-butil benzeno
5	15,0	0,62	nd
6	15,7	1,37	Limoneno
7	16,6	22,24	p-dietil benzeno
8	16,8	12,80	m-dietil benzeno
9	16,9	3,62	o-dietil benzeno
10	17,9	1,02	nd
11	18,1	1,44	Linalol
12	18,2	0,32	nd
13	19,7	0,39	nd
14	22,6	13,11	Neral
15	23,1	1,28	Geraniol
16	23,2	0,80	nd
17	23,6	18,19	Geranial
18	23,9	0,65	nd
19	24,2	0,83	Undecanal
20	26,4	0,63	2-tridecanona
21	-	0,55	nd

nd – não identificado

A seguir é mostrada a composição dos extratos obtidos por destilação por arraste a vapor e os extratos obtidos no final do experimento na coluna de captura e no frasco coletor (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Composição dos extratos

Compostos	Porcentagem relativa (%)				
	Destilação	Frasco coletor Início	Frasco coletor Fim	Coluna de captura Início	Coluna de captura Fim
Acetato de butila	8,59	11,96	20,96	4,36	2,72
Mirceno	11,69	0,92	0,56	14,86	13,72
Sec-butil benzeno				0,27	-
Limoneno	-	-	-	1,37	0,89
p-dietilbenzeno	-	-	-	22,24	14,55
m-dimetilbenzeno	-	-	-	12,80	8,55
o-dimetilbenzeno	-	-	-	3,36	2,03
Linalol	2,86	0,87	1,31	1,44	2,43
Neral	27,41	27,39	20,56	13,11	17,71
Geraniol	4,14	2,38	4,75	1,28	2,31
Geranial	33,31	47,71	38,72	18,19	25,24
Undecanal	1,94	2,15	2,21	0,83	1,51
2-tridecanona	1,63	2,21	2,76	0,63	1,57
Total	91,57	95,59	91,83	94,74	93,23

Na tabela 4.2 é mostrada a composição dos extratos coletados na destilação por arraste a vapor e no processo utilizando CO₂ supercrítico. Podemos observar que os extratos obtidos nos frasco coletores utilizando CO₂ supercrítico mostraram uma porcentagem relativa de citral (neral + geranial) maior que para o extrato obtido na destilação por arraste a vapor no início do experimento atingindo valores próximos no final do mesmo. Por outro lado, nos extratos obtidos nas colunas de captura a porcentagem relativa de citral foi inferior às outras amostras analisadas apresentando uma concentração maior de compostos mais voláteis como era de se esperar visto a natureza da amostra.

4.4 – Cálculo das propriedades físicas do solvente e do extrato.

Não foram encontrados na literatura valores do coeficiente de difusão efetivo para o sistema capim-limão-CO₂. Com o objetivo de se dispor de valores para comparação com os determinados experimentalmente, estimou-se os coeficientes de difusão binária dos principais compostos do extrato de capim-limão bem como o coeficiente de difusão binário para o pseudo-composto puro obtido com a regra de Kay (Reid *et al*, 1987) e a composição do extrato dada na Tabela 4.4.

4.4.1 – Cálculo da densidade do CO₂ e determinação das condições operacionais dos ensaios difusionais.

Para determinação da densidade utilizou-se o programa desenvolvido por (Silva, 1999), que utilizou a equação de Huang *et al* (1985). A utilização desta equação se deve a que ela foi desenvolvida para uma faixa de temperatura de -57 a 150°C e pressão de até 3100 bar sendo apropriada para cálculo de densidades de fluidos na região crítica uma vez que o desvio variou entre 1% nas proximidades do ponto crítico e 0,1 a 0,2% fora desta. As densidades calculadas para ambas as pressões com variações de 5 em 5°C a partir de 5°C até 35°C são mostrados na Figura 4.1. Pode ser observado que a densidade do CO₂ diminui com o aumento da temperatura para ambas pressões tendo um decréscimo mais pronunciado a 80 bar. Por outro lado, à temperatura constante ocorre um aumento da densidade com o aumento da pressão.

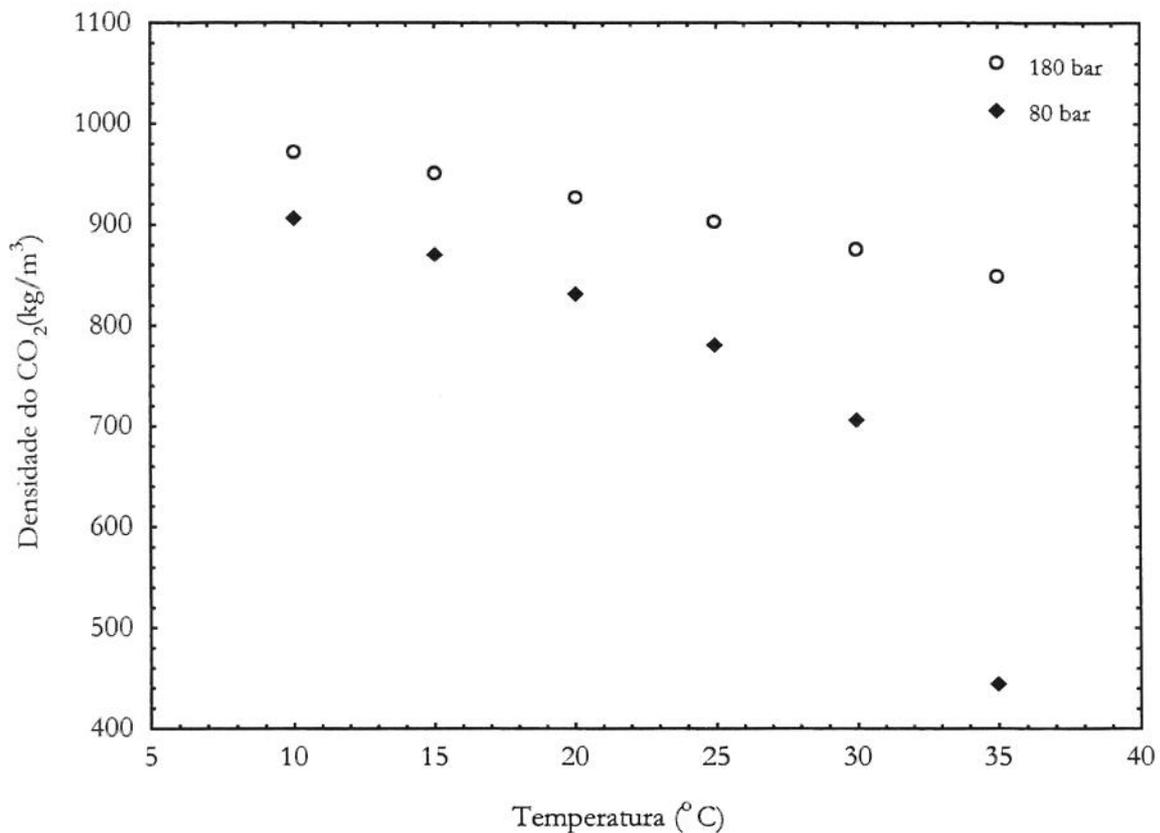


Figura 4.1 – Estimativa da densidade do CO₂ para 80 bar e 180 bar

Para evitar o acúmulo de soluto na saída do extrator, a vazão de 5×10^{-5} kg CO_2/s foi escolhida e finalmente definimos como condições de operação para realização dos experimentos difusionais: 180 bar, 5×10^{-5} kg CO_2/s e 15, 20, 25, 30 e 35°C .

A seguir foram realizados testes para determinação do tempo de extração. Foram feitas duas extrações de 14 e 23 horas com amostragem de 1 em 1 hora cujos resultados são mostrados na Figura 4.2.

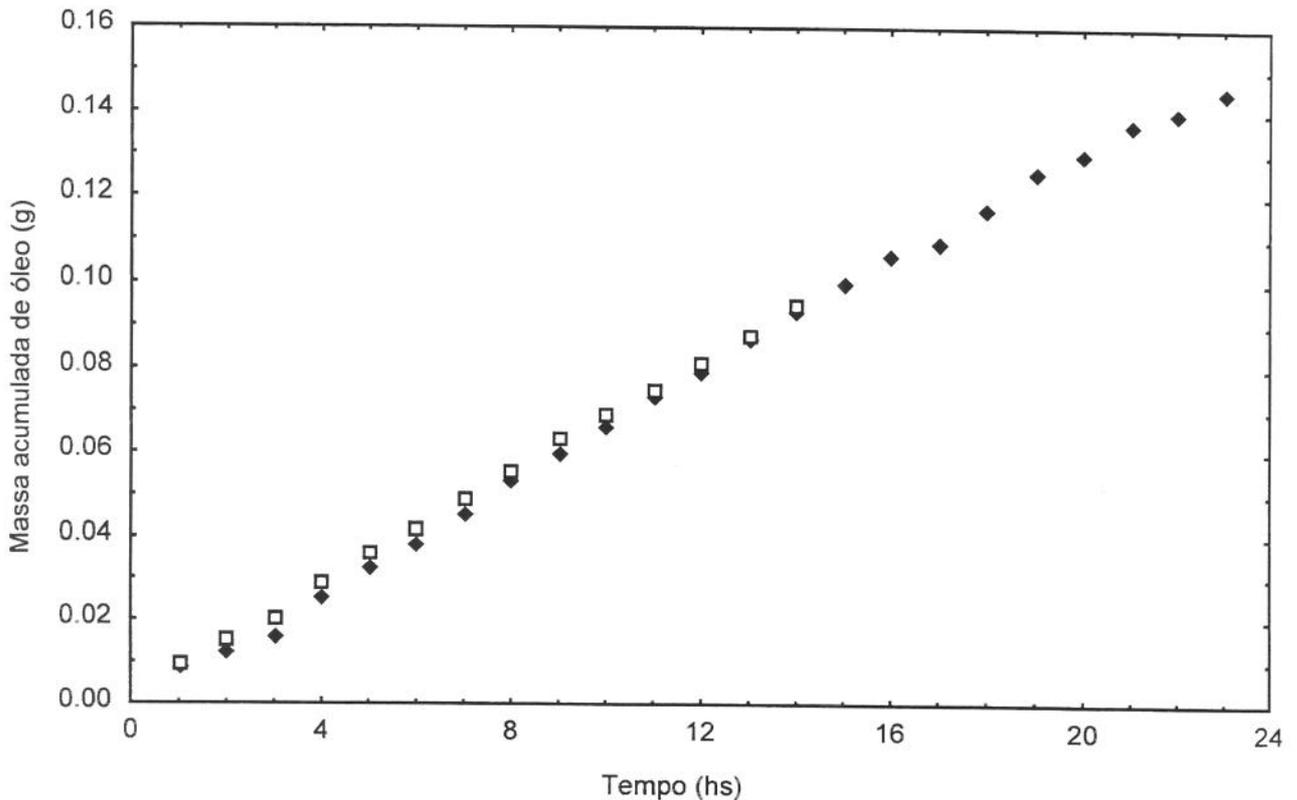


Figura 4.2 - Gráfico para os ensaios difusionais preliminares com duração de 14 e 23 horas.

Como pode ser observado os resultados mostraram linearidade para ambos casos e mesmo o experimento de 23 horas não atingiu massa constante. Optamos por realizar os experimentos difusionais por 23 horas com amostragem de 1 em 1 hora sendo que a amostra coletada com 23 horas de extração somamos com o material obtido durante a descompressão. Nestes experimentos não foram utilizadas colunas de captura.

4.4.2 - Cálculo do volume molar do substrato

Para estimativa do coeficiente de difusão binário foram calculados os volumes molares dos constituintes do óleo que a literatura aponta como majoritários: citral (neral e geranial), mirceno, limoneno e geraniol.

Para a predição dos volumes molares destes compostos foi utilizado o método de Le Bas (Reid *et al*, 1987) e para o cálculo do volume molar do óleo foi considerada a composição média em termos de citral e mirceno ao longo dos experimentos cinéticos realizados a 180 bar e 5×10^{-5} kgCO²/s. O método de Le Bas baseia-se na composição química dos compostos como mostramos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Cálculo do volume molar dos compostos majoritários do óleo essencial de Capim-limão pelo método Le Bas

Composto Form. Estrutural	Cálculo do volume molar
Citral C ₁₀ H ₁₆ O	10(14,8)+16(3,7)+1(7,4)=214,6 cm ³ /mol
Mirceno C ₁₀ H ₁₆	10(14,8)+16(3,7)=207,2 cm ³ /mol
Limoneno C ₁₀ H ₁₆	10(14,8)+16(3,7)-15=192,2 cm ³ /mol
Geraniol C ₁₀ H ₁₂ O	10(14,8)+12(3,7)+1(7,4)= 199,8 cm ³ /mol

Tabela 4.4 - Cálculo do volume molar do óleo essencial de capim-limão

Ensaio	Composto	Fr. molar	Fr. molar normalizada	PM	Ni	Xi
180 bar 15°C 5x10 ⁻⁵ kgCO ² /s	Mirceno	0,8125	0,9534	136	7,01x10 ⁻³	0,0108
	Citral	84,4113	99,0466	152	0,6516	0,9892
	Σ	85,2238			0,6516	
180 bar 25°C 5x10 ⁻⁵ kgCO ² /s	Mirceno	0,7925	0,9185	136	6,75x10 ⁻³	0,0103
	Citral	85,5224	99,0819	152	0,6519	0,9897
	Σ	86,3149			0,6587	

Onde

$$\text{Fração molar normalizada} = (\text{fração molar} / \sum \text{fração molar}) \times 100$$

$$n_i = \text{Fração molar normalizada} / \text{PM}$$

$$X_i = n_i / n_{\text{total}}$$

Finalmente o volume molar da mistura para ambos os ensaios são:

$$V_a = 0,0108(207,2) + 0,9892(214,6) = 214,52 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_a = 0,0103(207,2) + 0,9897(214,6) = 214,52 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

4.4.3 - Estimativa da viscosidade do CO₂

Usou-se o método desenvolvido por Reichenberg (Reid *et al*, 1987) para a estimativa da viscosidade do CO₂ apropriada para sistemas a altas pressões. Os valores preditos de viscosidade estão na faixa de $3,43 \times 10^{-5}$ a $4,87 \times 10^{-5}$ Pa.s e encontram-se graficados na Figura 4.3.

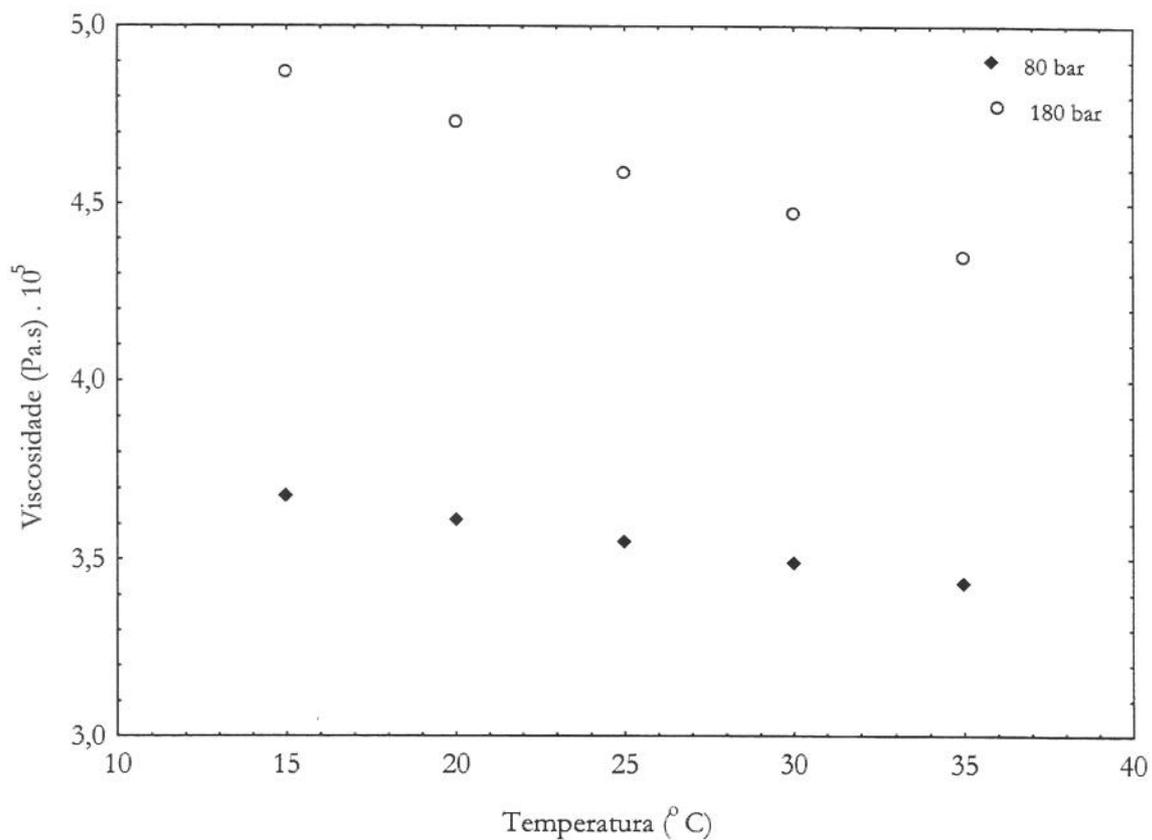


Figura 4.3 – Estimativa da viscosidade de CO₂ para 80 e 180 bar

Os dados preditos estão coerentes com dados encontrados na literatura que adjudicam valores na faixa de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} Pa.s à viscosidade de fluidos supercríticos (Liong *et al*, 1991). Valores estes, confirmados por Zapata-Noreña (1998) que embora, trabalhando com pressões mais baixas (64,7 e 69,7 bar) e utilizando o método de Altunin e Sakhabetdinov achou viscosidades na faixa de $7,2 - 9,2 \cdot 10^{-5}$ Pa.s.

Os valores de viscosidade diminuem com o aumento da temperatura para ambas pressões e aumentam com a pressão quando a temperatura é mantida constante. Brunner (1994) relata que a viscosidade em fluidos supercríticos diminui com o aumento da temperatura até um valor mínimo a partir do qual deixam de comportar-se similarmente aos líquidos e passam a ter um comportamento parecido aos gases no que se refere a esta propriedade física.

4.4.4 - Cálculo do coeficiente de difusão binário

Para cálculo do coeficiente de difusão do citral, do mirceno, do limoneno e do geraniol nas condições que foram utilizadas nos experimentos difusionais usou-se a equação de Wilke-Chang e os resultados são mostrados na Figura 4.4.

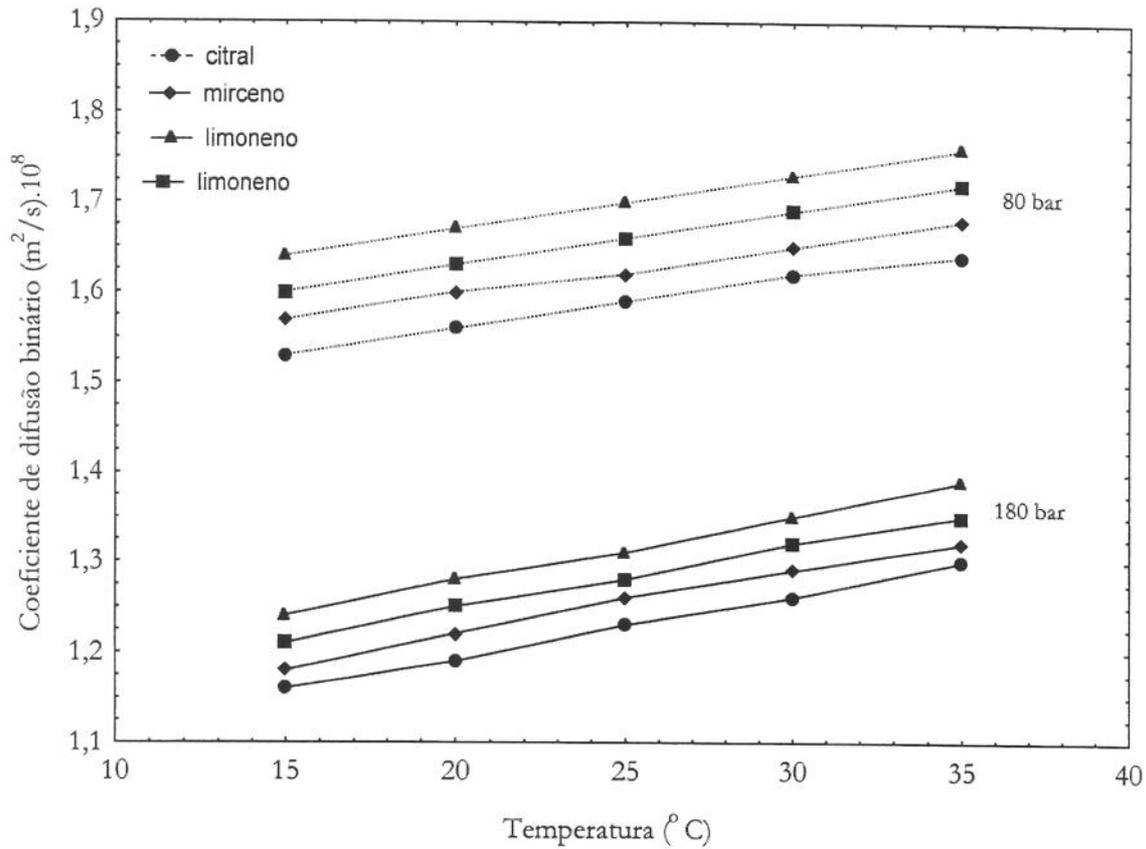


Figura 4.4 - Coeficiente de difusão binário dos compostos do óleo essencial de capim-limão em CO_2 estimados pelo método de Wilke-Chang.

Todos os componentes apresentaram um aumento do coeficiente de difusão binário em CO_2 supercrítico com o aumento da temperatura quando a pressão foi mantida constante. Por outro lado um aumento de pressão para temperatura constante ocasionou um decréscimo da difusividade.

É importante ressaltar que Liong et al (1992) citando outros pesquisadores indicam que o uso do volume molar do soluto para caracterizar o tamanho do mesmo é limitado uma vez que pesquisas tem demonstrado que compostos com volumes molares similares podem difundir-se com velocidades diferentes. Outro aspecto da utilização das equações baseadas na teoria hidrodinâmica como é o caso da equação de Wilke e Chang é o fato de estabelecerem comportamento linear da difusividade com o inverso da viscosidade do sistema sem considerar desvios que ocorrem.

4.4.5 – Estimativa do coeficiente de difusão pseudobinário

Devido a inexistência de dados de difusividade do óleo essencial de capim-limão em CO₂ nas condições operacionais em estudo achou-se conveniente fazer a estimativa da difusividade pseudobinária para obter um dado para comparar com os valores de difusividade efetiva. A partir da composição química do mesmo: mirceno e citral (constituem mais de 70%) utilizando-se a o método de Wilke-Chang (Eq. 3.7)(Reid *et al*, 1988) para predizer o valor da difusividade binária pois vários autores recomendam este método para sistemas a altas pressões. Para tal foi usado o volume molar do soluto calculado no item 4.4.2, a viscosidade do dióxido de carbono calculada segundo item 4.4.3 e fator de associação do solvente igual a 1. Sendo assim os resultados são mostrados a seguir na Tabela 4.5.

O coeficiente de difusão binário foi calculado para 180 bar e temperaturas de 15 e 25°C.

Tabela 4.5 – Valores estimados do coeficiente de difusão pseudobinário

T (°C)	P (bar)	D _{AB} (m ² /s)
15	180	1,53x10 ⁻⁸
25	180	1,59x10 ⁻⁸

Os valores do coeficiente de difusão pseudobinário estão coerentes com dados da literatura para sistemas que utilizam fluidos supercríticos. Rodrigues (1996) obteve valores do coeficiente de difusão pseudobinário de óleo essencial de cravo-da-índia trabalhando a 16°C e pressões de 70 e 72 bar de 0,87x10⁻⁸ e 0,86x10⁻⁸ m²/s respectivamente. Para óleo de pimenta-do-reino em condições supercríticas, Ferreira (1996) obteve valores na faixa de 0,432x10⁻⁸ a 1,208x10⁻⁸ m²/s. Ambas pesquisadoras utilizaram a equação de Wilke e Chang e a diferença entre os resultados pode ser atribuídas às diferenças qualitativas e quantitativas dos óleos.

4.5 – O coeficiente de difusão efetivo

Os experimentos difusionais foram realizados a 180 bar, temperaturas de 15, 20, 25, 30 e 35 °C e a vazão de 5×10^{-5} kg/s. Os critérios de escolhas das condições experimentais no que se refere à pressão e temperatura foram utilizar uma pressão que estivesse bem acima do ponto crítico do solvente e temperaturas baixas que diminuíssem as perdas do soluto devido a alta volatilidade de alguns componentes. Outro critério foi escolher pontos de pressão e temperatura em que a densidade do CO₂ fosse significativamente diferente de forma a diferenciar as propriedades de transporte do solvente. Para tal foi calculada a densidade do mesmo utilizando a equação de Huang et al (1985). No caso da vazão a escolha se deu devido a que testes preliminares mostraram que a vazão de 5×10^{-5} kg/s permitia um melhor controle da vazão além de satisfazer as condições de contorno para resolução matemática dos modelos discutidos no Capítulo 2. Os cálculos e os testes realizados para determinação das condições operacionais encontram-se descritos no Anexo B.

O coeficiente de difusão de massa efetivo foi estimado usando-se os dados experimentais para cada condição de temperatura e pressão. Foi testado o modelo semi-infinito (Gros *et al*, 1984) para $F_0 < 0,05$ e concentração de interface zero e para $F_0 > 0,05$. Os dados experimentais encontram-se no Anexo D.

4.5.1 – Modelo proposto por Gros *et al* (1984) para $F_0 < 0,05$

Uma vez que os valores de D_{AB} estimados (método de Wilke-Chang) para diversos compostos presentes no óleo de capim-limão assumiram grandezas em torno de 10^{-8} m²/s, concluiu-se que o D_{ef} seria menor já que leva em conta a presença do sólido e dos fenômenos de transferência de massa na superfície. Utilizando este valor como D_{ef} obtemos que F_0 ($F_0 = D_{AB}t / L^2$) será sempre menor que 0,05 para o tempo máximo de extração (24h) usado nos ensaios. Outra constatação que reforçou a escolha deste modelo foi que os gráficos da massa difundida da matriz sólida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo mostravam um comportamento linear como mostra a Figura 4.5. Os gráficos para todas as condições experimentais se encontram nos Anexos E e F.

Para estabelecer o tempo de extração em que se estabelecia regime pseudo-estacionário e verificar se nos ensaios difusionais a composição dos extratos modificava como tinha sido observado nos ensaios de esgotamento total de extrato (Tabela 4.2) foram feitas análises dos extratos obtidos a 15, 25 e 35°C para diferentes tempos de extração e os resultados expressos em termos de porcentagem relativa de citral nas amostras (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Teor de citral (porcentagem relativa) em função do tempo de medida para ensaios realizados a 15, 25 e 35°C

Tempo de medida	5h	7h	8h	11h	18h
Temperaturas					
15°C	46,0	-	44,9	-	43,2
25°C	52,6	-	-	46,7	48,4
35°C	88,3	70,3	-	70,1	72,3

Os dados mostrados na Tabela 4.6 mostram que tomado como referência o ensaio realizado a 35°C observa-se que o decréscimo no teor de citral de 5h para 7h de processo é expressivo (18%). Por outro lado no ensaio realizado a 15 °C a variação do teor de citral foi de 1% quando comparam-se as medidas realizadas a 5 e 8 h. Em todos os extratos analisados houve um decréscimo do conteúdo de citral (componente em maior quantidade no óleo) no início do processo que posteriormente tendeu a se manter constante a partir das 7h. Estas observações aliadas ao análise dos resíduos das curvas ajustadas para o modelo semi-infinito fornecem um indicio forte de que o regime pseudo-estacionario foi estabelecido.

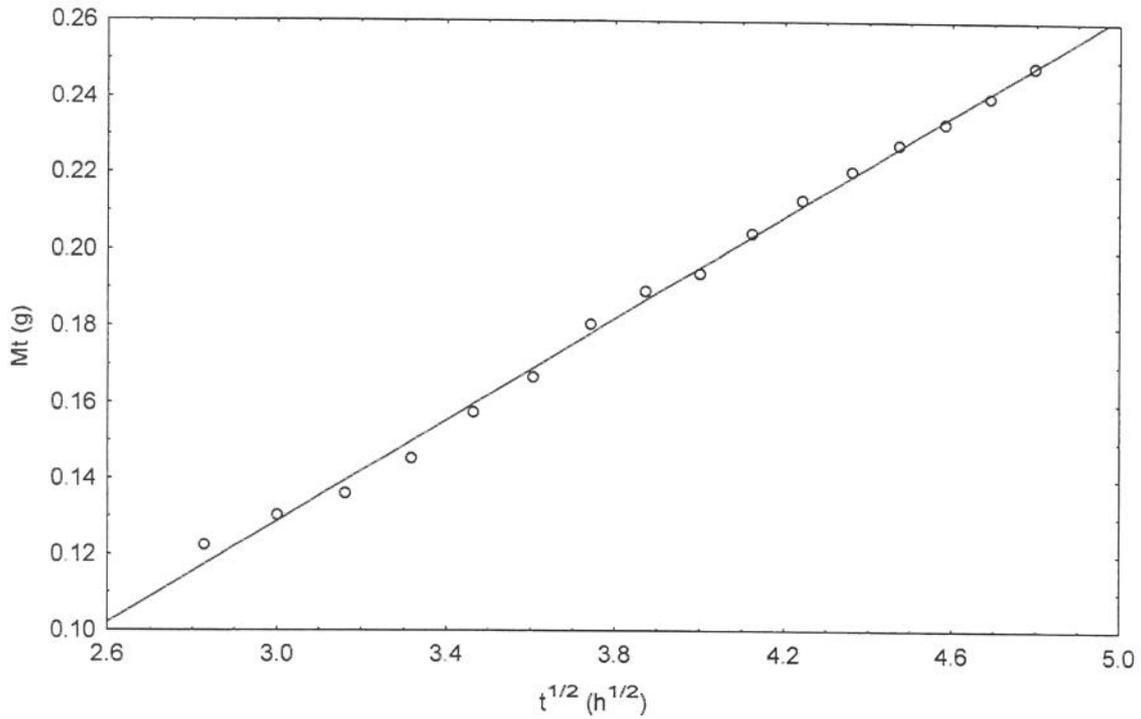


Figura 4.5 – Gráfico de massa de óleo difundida em função da raiz quadrada do tempo para o experimento realizado a 15°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg/s e $t > 7h$.

O gráfico dos resíduos apresentou uma boa dispersão dos dados como pode ser visto na Figura 4.6 a seguir.

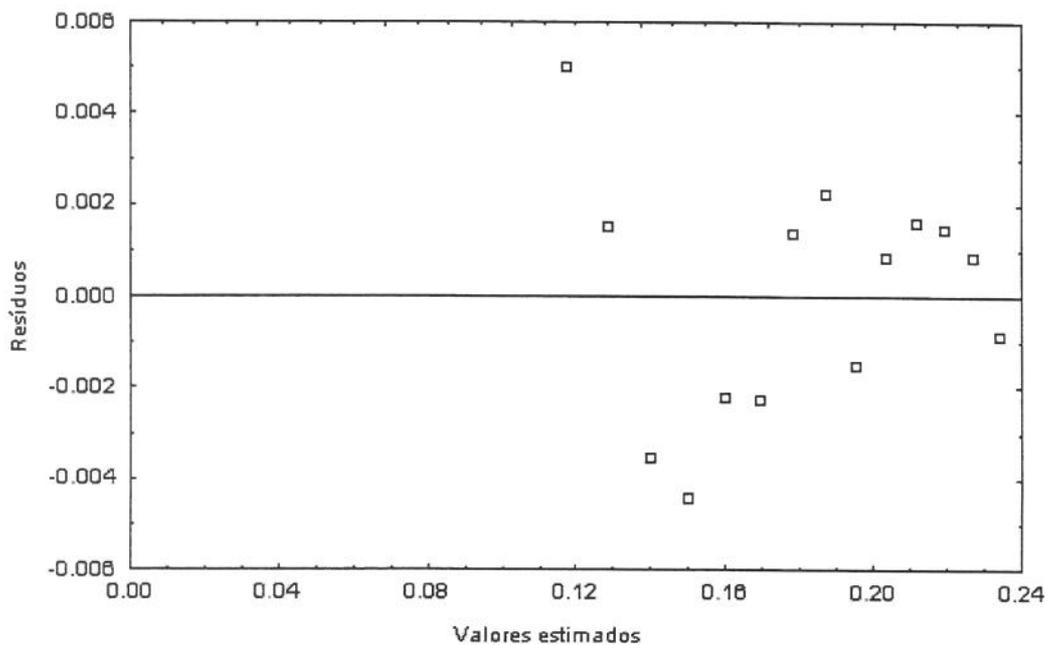


Figura 4.6 – Gráfico dos resíduos dos experimentos realizados a 180 bar, 15°C e 5×10^{-5} kg/s e $t > 7h$.

A tabela 4.7 mostra os valores dos parâmetros ajustados para todos os dados ($t > 1h$) e para tempos superiores a 7 horas ($t > 7h$) uma vez que o pseudo-regime estacionário só foi atingido após 7 horas de extração.

Tabela 4.7 – Valores estimados do coeficiente de difusão de massa efetivo para $t > 1h$ e $t > 7h$.

	$D_{ax} \text{ (m}^2\text{/s)} \cdot 10^{-9}$	
	$t > 1h$	$t > 7h$
$15^\circ C$	$2,40 \pm 0,09$	$2,46 \pm 0,1$
$20^\circ C$	$1,83 \pm 0,1$	$1,96 \pm 0,1$
$25^\circ C$	$1,90 \pm 0,1$	$2,08 \pm 0,1$
$30^\circ C$	$1,97 \pm 0,1$	$2,18 \pm 0,1$
$35^\circ C$	$1,87 \pm 0,1$	$2,25 \pm 0,1$

Como pode ser observado na Figura 4.8 o coeficiente de difusão de massa efetivo decresce com a temperatura até em torno de $22^\circ C$ e depois aumenta. Esse comportamento pode ser explicado pela variação na composição do óleo essencial durante a extração que ocorreu durante o experimento de esgotamento total de extrato (Tabela 4.2) e nos extratos obtidos nos ensaios difusionais (Figura 4.5) além de existirem evidências do processo ocorrer nas proximidades da região de retrogradação.

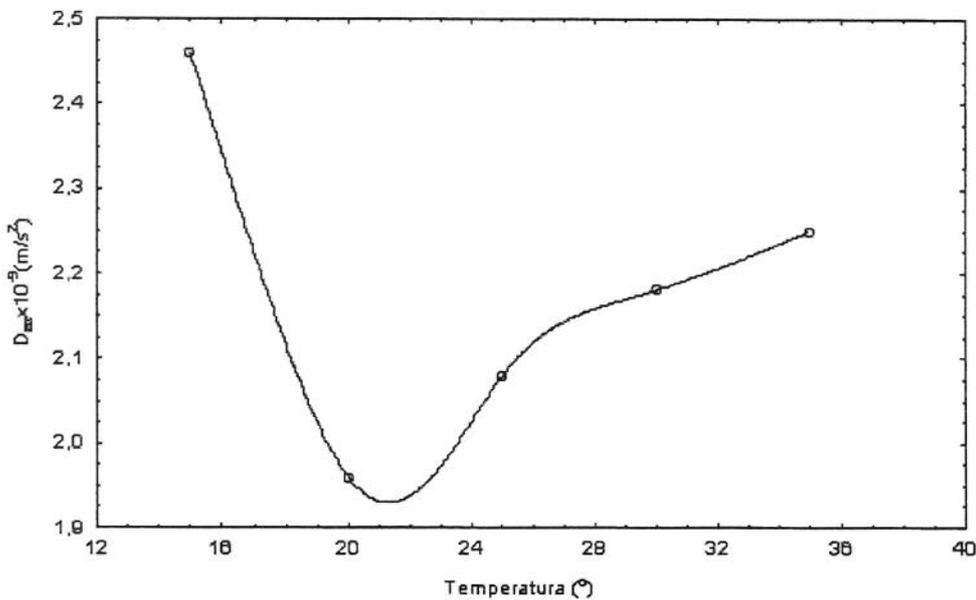


Figura 4.8 – Gráfico do coeficiente de difusão de massa efetivo (D_{ax}) em função da temperatura (T) para $t > 7h$.

O dados de D_{ax} calculados por este método se mostraram coerentes com dados da bibliografia para processos de extração de óleo essencial utilizando como solvente CO_2 supercrítico e com os dados do coeficiente de difusão binário calculado pelo método de Wilke-Chang uma vez que por se tratar de um coeficiente de transferência de massa efetivo devia assumir valores menores que este (Zapata-Noreña,1998; Rodrigues,1996).

4.5.2 – Modelo proposto por Gros *et al* (1984) para $F_0 > 0,05$

Partimos da equação 2.28 (p.29) e usamos a proposta de Gros *et al* (1984) para descrever a salga de carne onde a hipótese de que o sólido é semi-infinito não é valida visto que o sal atinge todo o sólido. Em nosso experimento a hipótese de sólido semi infinito pode ser considerada inadequada para o início do processo, uma vez que durante o processo de pressurização do sistema o CO_2 atinge toda a matriz sólida. Sendo assim, para $F_0 > 0,05$ as seguintes condições inicial e de contorno representam nossas condições experimentais:

$$t=0 \quad X=X_0 \quad \text{Para } \forall z \quad (4.1)$$

$$z=0 \quad X=X_i \quad \text{Para } \forall t > 0 \quad (4.2)$$

$$z=L \quad \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \quad \text{Para } \forall t > 0 \quad (4.3)$$

Resolvendo-se a equação 2.28 com as condições de contorno dadas pelas equações 4.1 a 4.3, obtém-se para o perfil de composição na fase sólida:

$$\frac{X_o(\bar{z},0) - X(z,t)}{X_o(\bar{z},0) - X_i(0,t)} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1/2)\pi} \exp\left[-(n+1/2)^2 \pi^2 \frac{D_e t}{L^2}\right] \cos\left[(n+1/2)n \frac{z}{L}\right] \quad (4.4)$$

Tomando-se apenas o primeiro termo da série temos:

$$\frac{X_o(\bar{z},0) - X(z,t)}{X_o(\bar{z},0) - X_i(0,t)} = \frac{4}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4} \frac{D_{ef}t}{L^2}\right] \cos\left[\frac{\pi}{2} \frac{z}{L}\right] \quad (4.5)$$

Integrando-se de $z=0$ a $z=L$, temos:

$$X = X_o - 2(X_o - X_i) \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} \frac{D_{ef}t}{L^2}\right) \quad (4.6)$$

Os dados experimentais foram ajustados à equação 4.6 utilizando-se o procedimento de ajuste não-linear pelo método Marquardt do SAS 6.12. Os parâmetros ajustados foram $X_i(z_i,t)$ e D_{ef} . O programa utilizado no ajuste encontra-se no Anexo G. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a curva ajustada e o gráfico dos resíduos. Para os demais ensaios os gráficos encontram-se no Anexo H.

Tabela 4.8 – Resultados dos ajustes dos dados experimentais utilizando o modelo $F_0 > 0,05$

Temperatura °C	X_i (kg óleo/kg sólido)	D_{ef} (m^2/s) $\cdot 10^8$
15	1,065±0,004	8,7±0,1
20	1,057±0,002	4,2±0,2
25	1,058±0,001	4,6±0,1
30	1,035±0,001	5,3±0,1
35°	1,053±0,002	4,4±0,1

Como podemos observar os valores calculados para os coeficientes de difusão efetivo não são coerentes com os valores calculados do coeficiente de difusão binário calculado (Seção 4.4). Os valores do coeficiente de difusão de massa efetivo calculados utilizando o método de $F_0 > 0,05$ deveriam dar valores menores que os estimados para o coeficiente de difusão binário uma vez que o primeiro leva em consideração os efeitos da difusão molecular e da difusão turbulenta.

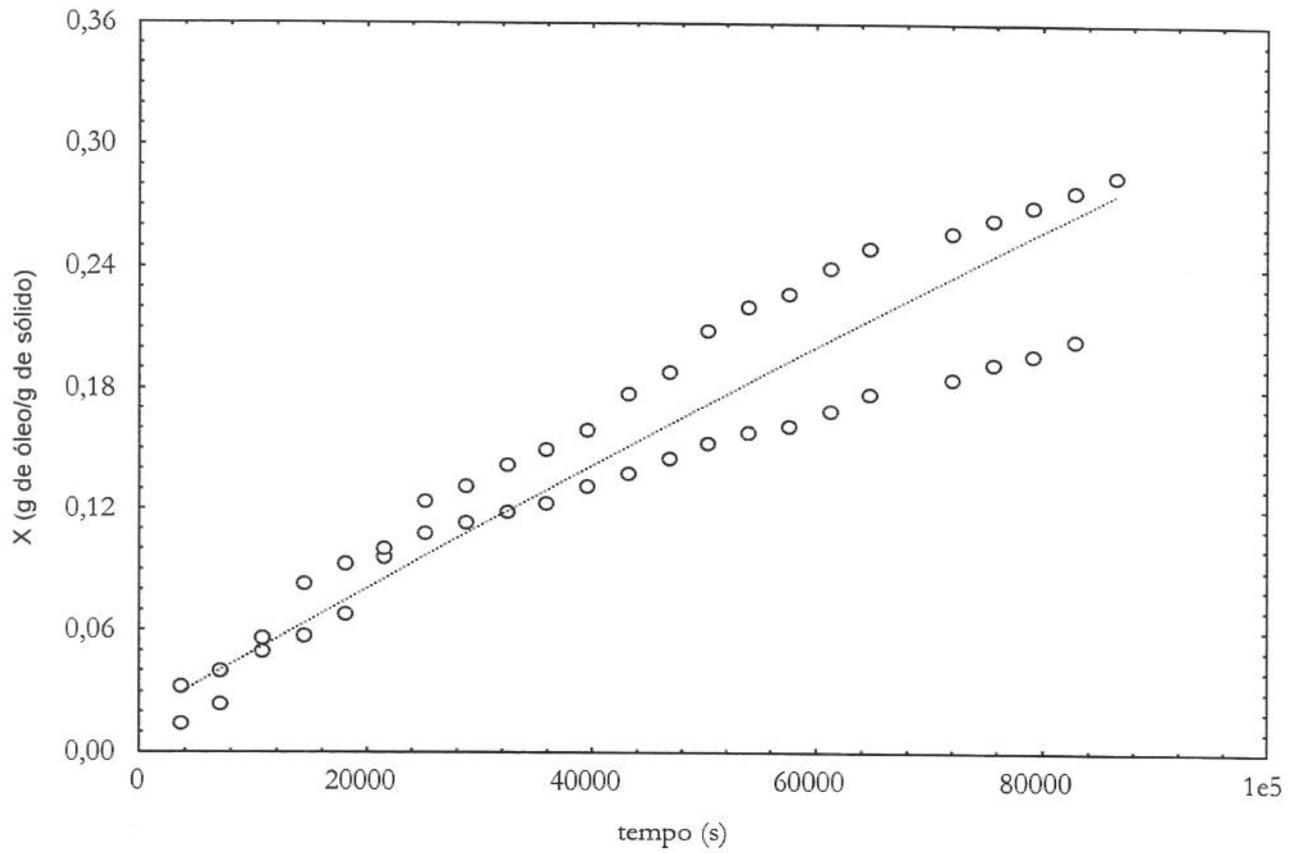


Figura 4.8 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros et al (1984) para $F_0 > 0,05$ para 15°C .

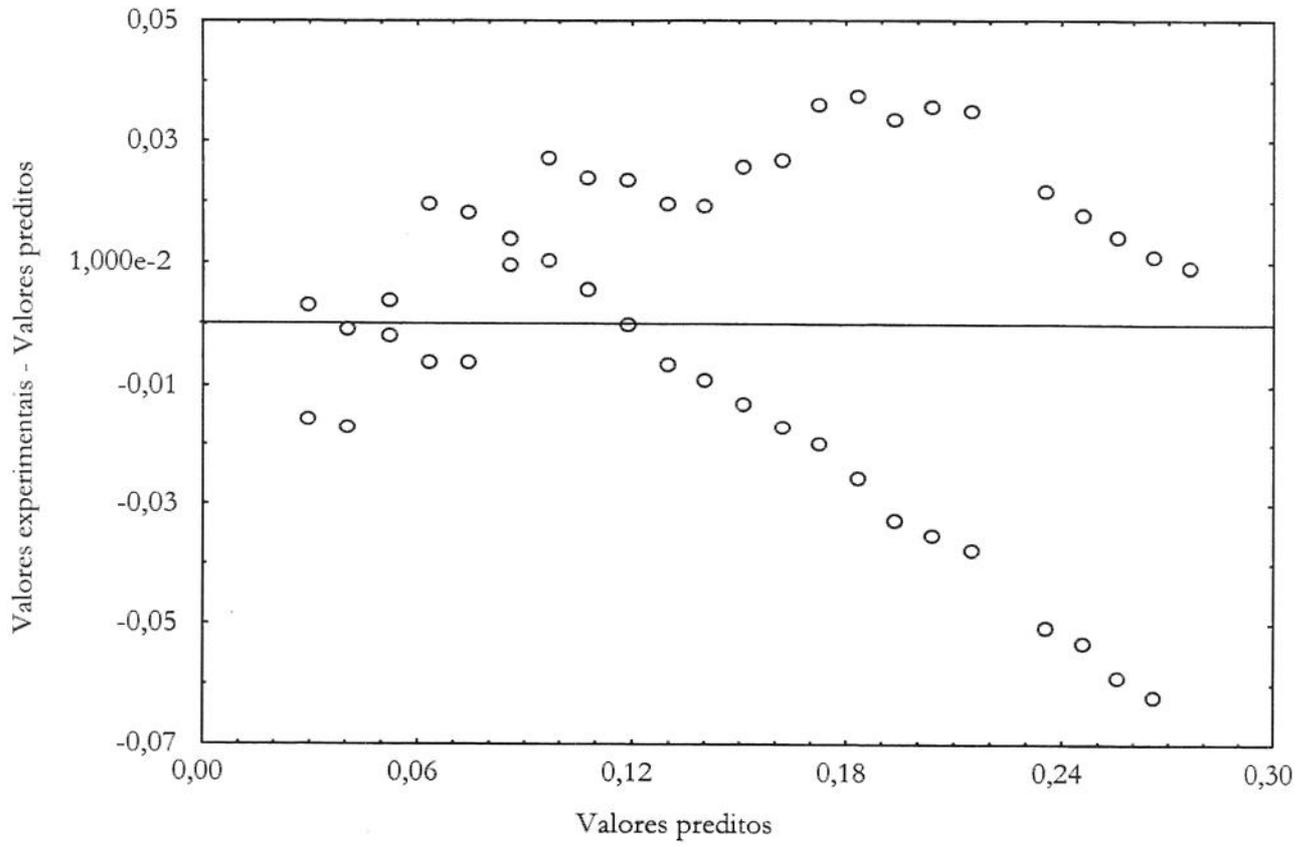


Figura 4.9 – Resíduos da modelagem do experimento realizado a 15°C, 180 bar e 5x10⁻⁵ kg/s

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 – Conclusões

- Foram identificados 13 compostos presentes no óleo essencial de capim-limão: neral, geranial, linalol, mirceno, acetato de butila, orto-dimetilbenzeno, meta-dimetilbenzeno, para-dimetilbenzeno, sec-butilbenzeno, dietilbenzeno, geraniol, undecanona e 2-tridecanona.
- A composição do óleo essencial de capim-limão extraído com CO₂ supercrítico se altera durante a extração.
- A porcentagem relativa de citral (neral+geranial) nas amostras coletadas no frasco coletor no início da extração mostrou valores maiores que as amostras obtidas no final da extração e que as amostras obtidas por destilação por arraste a vapor.
- Os dados estimados para o coeficiente de difusão efetivo são coerentes com dados encontrados na literatura para FSC e se encontram na faixa de 4,2 a 8,7 .10⁻⁸ m²/s.
- O método utilizado para estimativa do coeficiente de difusão binário e pseudo binário originaram dados coerentes para sistemas do tipo matéria-prima vegetal e CO₂.
- O modelo de Gros *et al* (1984) de transferência de massa para $F_0 < 0,05$ se mostrou, dentro dos métodos estudados o método mais apropriado para descrever o comportamento dos dados experimentais do capim-limão.
- Os parâmetros ajustados do D_{ax} foram da faixa de 1,83x10⁻⁹ a 2,46x10⁻⁹ m²/s mostrando-se coerentes com dados apresentados na literatura para sistemas que utilizam FSC.
- O coeficiente de difusão de massa efetivo variou com a temperatura de extração obtendo-se os valores maiores a 15°C.

- O modelo de Gros *et al* (1984) de transferência de massa para $F_0 > 0,05$ não mostrou-se apropriado para descrever o comportamento dos dados difusionais do capim-limão uma vez que os valores do coeficiente de difusão de massa efetivo ajustados foram maiores que os valores estimados do coeficiente de difusão binária

5.2 – Sugestões

Realizar a modelagem, para cálculo do coeficiente de difusão efetivo, considerando que o mesmo é função da razão mássica de óleo no sólido.

Analisar por cromatografia em fase gasosa todas as amostras obtidas durante os ensaios difusionais para verificar a mudança na composição dos extratos durante o processo extrativo.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

ADAMS, R.P. 1995. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**. Allured Publishing Corporation. Illinois,USA

BICHSEL, B.; GAL, S.; SIGNER, R. Diffusion Phenomena During the Decaffeination of Coffee Beans. **Journal of Food Technology**. v.11, p.637-645, 1976.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOD, E. N. 1960. **Transport Phenomena**. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 780p.

BOELEN, M.H. Sensory and Chemical Evaluation of Tropical Grass Oils. **Perfumer and Flavorist**. v.19, n.2, p.29-45, 1994.

BHUPESH, C.R.; MOTONOBU, G.; HISORE, T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling. **Industry and Engineers Chemical Research**. v.35, n.2, p.607-612, 1996.

BRUNNER, G. 1994. **Gas extraction: An Introduction to Fundamental of Supercritical Fluid and the Application to Separation Processes**. Steinkopff Darmstadt Springer. New York.

CABRAL, F. A.; MEIRELES, M. A.A. Modelagem Matemática para um Extrator de Leito Fixo para Óleos Essenciais. **XVIII Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos**, Brasil, 1990.

CALLAME, J.P.; STEINER, R. CO₂ Extraction in the Flavour and Perfumary Industry. **Chemistry and Industry**. v.19. june, p.395-402, 1982

CARDOZO-FILHO,L.; FERRUA, F.Q.; MEIRELES, M.A.A. Study of the Process of the Supercritical Extraction of Essential Oil of Natural products. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n.4, p. 449-455, 1997.

CATCHPOLE, O. J.; KING, M. B. Measurement and correlation of binary diffusion coefficients in near critical fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 33, n.7, p. 1828-1837, 1994.

CRAVEIRO, A.A.; QUEIROZ, D.C. Óleos Essenciais e Química Fina. **Química Nova**. v.16, n.3, p.224-228. 1993.

DEBENEDETTI, P.G.; REID, R.C. Diffusion and Mass Tranfers in Supercritical Fluid. **American Institute Chemical Engineers Journal**. v. 32, n. 12, p.2034-2046, 1986.

DEL VALLE, J.M.; AGUILERA, J.M. Effects of Substrate Densification and CO₂ Condictions on Supercritical Extraction of Mushroom Oleoresins. **Journal of Food Science**. v. 54,n.1, p.135-141, 1989.

DOMINGUEZ, X.A.1988. **Métodos de Investigación Fitoquímica**. Ed. Limusa S.A., México

ERMAN, W.F.; GASSMAN, P.G. 1995. **Chemistry of Monoterpenes**. Ed Basel. New York.

ESQUIVEL, M. M. L. T. Extração supercrítica de óleo de bagaço de azeitona. Lisboa, 1994. Tese (Doutor 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. 220p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

FERREIRA, S.R.S. **Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta-do-Reino**. Campinas, 1996. 218 p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

FERREIRA, S.R.S.; NIKOLOV, Z.L.; DORAISWAMY, L.K.; MEIRELES, M.A.A.; PETENATE, A.J. Supercritical Fluid Extraction of Black Pepper (*Piper nigrum L.*) essential oil. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.14, p.247-256. 1999.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Extraction of Oil from Palm Oil Pressed Fibers (*Elaeis guineensis*) using Supercritical CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.17, n.4, p. 384-385, 1995.

FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M.A.A.; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*), a Fruit from de Amazon Region. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.14, p.247-256. 1999.

FRANÇA, L.F. **Estudo do Aproveitamento dos carotenos das Fibras Resultantes da Prensagem na Indústria de Óleo de Palma, pela Extração com CO₂ Supercrítica**. Campinas, 1999. 144 p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

FILIPPI, R.P. CO₂ as a Solvent: Application to Fats, Oils and other Materials. **Chemistry and Industry**. v.19, june,p.390-393, 1982.

GERMER, S.P.M. Extração de Óleo Essencial de Cravo-da-Índia em Leito Fixo com Dióxido de Carbono Líquido Subcrítico. Campinas, 1989. 140p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

GOODARZANIA, I.; EIKANI, M.H. Supercritical Carbon Dioxide Extraction os Essential Oils: Modeling and Simulation. **Chemical Engineering Science**. v.53, n.7, p.1387-1397. 1998.

GOODWIN, T. W. & MERCER, E.I. 1994. **Introduction to Plant Biochemistry**. Ed. Pergamon Press. New York. USA.

GOTTLIEB, O. Evolução e Função dos Óleos Essenciais. In: **1o Simpósio de Óleos Essenciais**. Cap. 14. Ed. Fundação Cargill. Campinas. 1999.

GROS, J.B.; DUSSAP, C.G. & GONZALES-MENDEZ, N. Solute Difussivities in Meat – A Review. In: Brian McKemma Ed. **Engineering and Food**. London, 1984. p.287-297.

HUANG, F. H.; LI, M. H.; LEE, L. L.; STARLING, K. E.; CHUNG, F. T. H. An accurate equation of state for carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 18, n. 6, p. 237-246, 1985.

KEITH, J. Supercritical Fluids. In: Loos Ed. **Encyclopedia of Chemical Technology**. London. 1984. p.872-893.

LAWRENCE, B.M. Progress in Essential Oils. **Perfumer and Flavorist**. v.17, n.12, p.51-60, 1992.

LEE, K.K.A., 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.

LIONG, K.K. WELLS, P.A.; FOSTER,N.R. Diffusion Coefficients of Long Chain esters in Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 30, n. 6, p.1329-1335, 1991.

LIONG, K.K. WELLS, P.A.; FOSTER,N.R. Diffusion in Supercritical Fluid. **The Journal of Supercritical Fluid**. v. 4, n. 2, p.91-107, 1991.

LIONG, K.K. WELLS, P.A.; FOSTER,N.R. Diffusion of Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 31, n.1, p.390-399, 1992.

McHUG, M.; KRUKONIS, V. 1986. **Supercritical Fluid Extraction: principles and practice**. Boston. Butterworths. Boston. USA.

MEIRELES, M.A.A; GERMER, S.P.M. Extração de Produtos Naturais com Fluidos Pressurizados Subcríticos e Supercríticos. **Anais da III-Mostra Interna de Trabalhos Científicos – FEA/UNICAMP**. v.2, p.489-494, 1993.

MEIRELES, M.,A.A.; NIKOLOV, Z.L. Extraction and fractionation of essential oils with liquid carbon dioxide. In: . Ed. Charalambous. **Spices, Herbs and Edible Fungi**, 1994. p. 171-198.

MEIRELES, M. A. A. Notas de Aula: Disciplina Tópicos Especiais em Engenharia de Alimentos. UNICAMP. 1999.

MONTEIRO, R. A.. **Estudo da Cinética de Extração dos solúveis da Casca do Fruto Bacuri (*Platonia insignis*) com CO₂ Líquido**. Campinas, 1995. 66p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

MONTEIRO, R. A. **Extração do Óleo Essencial/Oleoresina de Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ Supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo**. Campinas, 1999. 176p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

PASQUEL, A.R. **Extração dos Glicosídeos de Estevia com Fluidos Pressurizados**. Campinas, 1999. 170p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

QUEIROZ, F.F. **Extração de Óleo Essencial de Capim-limão com Dioxido de Carbono Líquido Subcrítico**. Campinas, 1993. 155p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. 1987. **The Properties of Gases and Liquids**. 4ª.ed., Mc Graw Hill, New York. USA. 681 p.

REVERCHON, E., DONSI, G.; OSSÉO, L.S. Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 32, p.2721-2726, 1993.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineer Science**. v.52, n.20,p.3421-3428, 1997.

RIZVI, S.S.H, DANIELS, J. A., BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A. Supercritical Fluid Extraction: Operating Principles and Food Applications. **Food Technology**. July, p.57-64, 1986.

RODRIGUES, V.M. Efeito da Vazão do Solvente na Cinética de Extração e na Qualidade do Óleo de Cravo-da-Índia (*Eugenia caryphyllus*) obtido com CO₂ Liquefeito. Campinas.. 1996. 100p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ROY, B.C., GOTO, M.; HIROSE,T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling. **Industrial Engineering Chemical Research**. v.35, p.607-612, 1996a.

ROY, B.C., MOTONOBU,G.; TSUTOMU, H. Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes from Peppermint Leaves. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**. v. 67, p.21-26, 1996.

SILVA, G. F. Extração de pigmentos de urucum com CO₂ supercrítico. Campinas, 1999. 208p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

SMITH, J. M.; Van NESS, H. C. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. 1980. Ed Guanabara Dois. Rio de Janeiro.

SOUZA, M.P.; MATOS, M.E.O.; MATOS, F.J.A. MACHADO, M.I.L.; CRAVEIRA, A.A. **Constituintes Químicos Ativos de Plantas Medicinais Brasileiras**. Fortaleza: EUFC, 1991, 250p.

TUAN,D.Q.; ILANGANTILEKE, S.G. Liquid CO₂ Extraction of Essential Oil from Star Anise Fruits (*Illicium verum* H.). **Journal of Food Engineering**. v. 31, p.47-57, 1997.

WILLIAMS, D.F. Extraction with Supercritical Gases. **Chemical Engineering Science**. v.36, n.11, p.1769-1788, 1981.

VOLLBRECHT, R. Extraction of Hops with Supercritical CO₂. **Chemistry and Industry**. v.19, june, p. 397-399, 1982

ZAPATA-NOREÑA, C.P. Determinação da difusividade mássica efetiva do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*), em CO₂ líquido, a diferentes condições de pressão e temperatura.. Campinas, 1998. 166p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ZAPATA-NOREÑA, C.P.; MEIRELES, M. A. A. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 17, n.4, dez., p.393-398. 1997

Anexo A – Biossíntese e Reações Industriais do Citral.

1 - Biossíntese de metabólitos secundários de origem vegetal

Quando estudamos os processos celulares encontramos que existem dois tipos de metabolismos: o metabolismo primário em que são produzidas substâncias essenciais à célula e ocorre em todos os organismos desde microorganismos até animais superiores e o metabolismo secundário onde são produzidos uma série de compostos não essenciais à célula e que expressam a individualidade do organismo produtor. Estes metabólitos secundários cumprem uma função importante na identificação de espécies (quimiosistemática) mesmo não tendo esclarecida sua função para a qual existem duas teorias: uma delas considera estes compostos uma reserva de carbono e a outra considera que são estruturas de diferenciação (biodiversidade).

O metabolismo primário consiste na transformação via catabólica, por diferentes rotas, de proteínas, carboidratos e lipídios em compostos que podem ser absorvidos no ciclo de Krebs. Assim as proteínas são quebradas em aminoácidos que entram no ciclo de Krebs diretamente como por exemplo isoleucina, e fenilalanina ou através de compostos intermediários. A alanina é um exemplo de aminoácido que transforma-se em piruvato e posteriormente em acetil-Coenzima A (acetil-CoA) e, entra desta forma no ciclo de Krebs. Outros aminoácidos como é o caso da leucina entram no ciclo de Krebs via acetil-CoA entretanto o composto formado anteriormente não é o piruvato e sim o acetoacetil-CoA. Finalmente existem os que entram no ciclo de Krebs via glutamato, entre eles a prolina e a glutamina. Os polissacarídeos são quebrados em moléculas menores, os monossacarídeos que via pentose-fosfato são transformados em piruvato, posteriormente em acetil-CoA entrando desta forma no ciclo de Krebs. Os lipídios são transformados em ácidos graxos que através da β -oxidação são transformados em acetil-CoA e entram no ciclo de Krebs (Figura 1) (Sabaj & Yunes, 1986).

A formação de metabólitos secundários em plantas se dá através da rota dos derivados da acetil-CoA ou via acetato, a do ácido chiquímico ou via chiquimato ou da biossíntese mista.

A via acetato por sua vez pode ser dividida em duas vias menores: os derivados do ácido

mevalônico (terpenoides) e os compostos derivados do manoil-CoA.

A via chiquimato origina os compostos conhecidos como fenilpropanóides (cumarinas, lignanas, ligninas, etc). A biossíntese mista forma os flavonóides através da manoil-CoA (via acetato) e dos ácidos cinâmicos (via chiquimato).

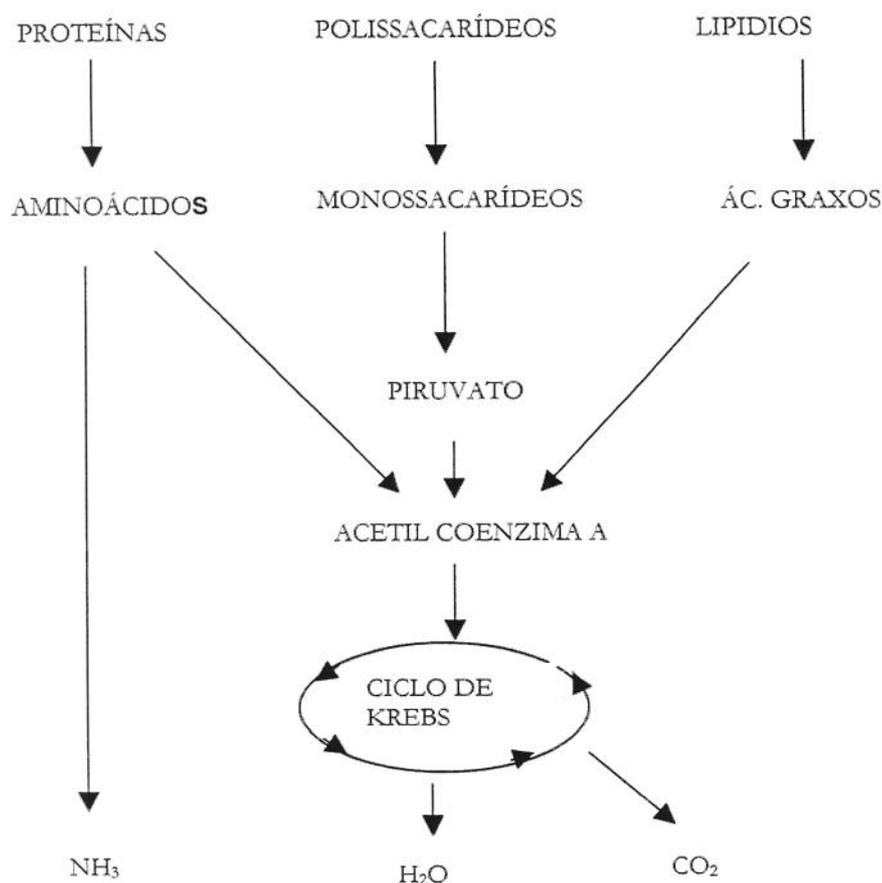


Figura 1- Metabolismo primário

1.1 - Via chiquimato

O ácido chiquímico é o progenitor dos aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano) que além de formarem peptídios e proteínas são utilizados na biossíntese de alguns alcalóides. A via de formação do ácido chiquímico é mostrada na Figura .2. Primeiramente o fosfoenol piruvato (participante da glicólise-metabolismo primário) reage aldolicamente com

um açúcar de 4 carbonos a eritrose-4-fosfato produzindo a 3-deoxi-D-arabino-heptolosoato-7-fosfato (DAHP). A DAHP oxida-se formando uma cetona que permite que o grupo fosfato atue como uma base interna facilitando sua própria eliminação.

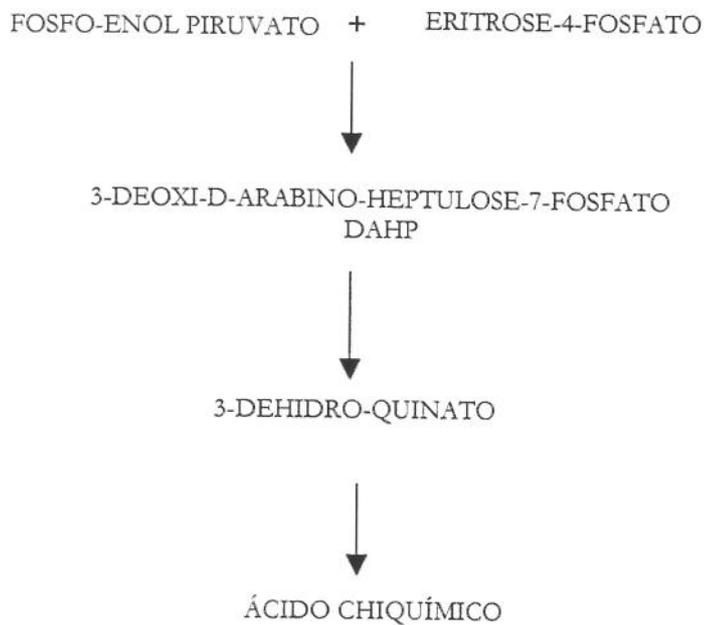


Figura 2 – Formação do Ácido Chiquímico

A redução da cetona até formar o 3-dehidroquinato ocorre através de uma segunda protonação e uma seqüência de processos que acontecem espontaneamente uma vez iniciados. A formação do 3-hidroxichiquimato se dá através de um mecanismo não muito estabelecido e envolve a *syn*-eliminação de água. Finalmente o 3-hidrochiquimato é reduzido produzindo o ácido chiquímico. O Ácido chiquímico é transformado em corismato precursor do triptofano e em prefenato, precursor da fenilalanina e tirosina. Além da formação destes aminoácidos, a via chiquimato forma os ácidos cinâmicos que dão origem aos fenilpropanois (Goodwin & Mercer, 1994; Mann, 1994; Dominguez, 1973).

1.2 - Biossíntese Mista

Esta rota leva esse nome devido a que as cadeias carbônicas dos compostos formados através dela têm origem tanto na via acetato quanto na chiquimato. O precursor para a formação dos flavonóides da via acetato é o malonil-CoA e da via chiquimato são os ácidos cinâmicos. Uma questão ainda não resolvida refere-se à formação dos alcalóides. Alguns autores consideram também uma biossíntese mista visto que os esqueletos carbônicos são provenientes das outras duas vias. Outros pesquisadores consideram um quarta via já que o precursor da via acetato não é a malonil-CoA como nos flavonóides e sim o ácido cítrico proveniente do ciclo de Krebs (Goodwin & Mercer, 1994; Mann, 1994; Dominguez, 1973).

1.3 - Via Acetato

1.3.1 – Derivados da Malonil-CoA

Os metabólitos derivados da malonil-CoA são conhecidos como poli- β -cetoácidos ou acetogeninas e sua síntese é explicada através da reatividade da acetil-CoA que incorpora o dióxido de carbono formando a reativa malonil-CoA a qual pode reagir com outra molécula de acetil-CoA formando a acetilmalolil-CoA que, por sua vez, sofre descarboxilação dando origem a acetoacetil-CoA. Ao reagir esta molécula com outra de maloli-CoA e descarboxilase, alonga-se a cadeia carbônica, podendo repetir-se esta seqüência até hidrolizar-se formando-se um poli- β -cetoácido ou seu derivado (Figura 3) (Goodwin & Mercer, 1994; Mann, 1994; Dominguez, 1973).

Estes compostos podem reduzir-se até ácidos saturados ou insaturados, ou, ainda, sofrer condensações aldólicas originando diversos compostos naturais (fenóis, ácidos graxos, flavonóides, quinonas, tetraciclinas, tropolonas) cujas estruturas vão depender, entre outros:

- do número de unidades de acetato envolvidas;
- da possibilidade do propionil-CoA, o cinamil-CoA ou do fenilpiruvil-CoA participar da

reação;

- de que os grupos ceto se reduzam a álcoois e que estes se desidratem facilmente por serem β -hidroacetonas;

- da possibilidade de ciclização interna como consequência da reatividade dos grupos metileno por terem ambos lados dos grupos carbonilo (eletronegativos). Formando desta forma o ácido arcenílico, floroacetofenona, endocrocina, curvularina, griseofulvina, etc.

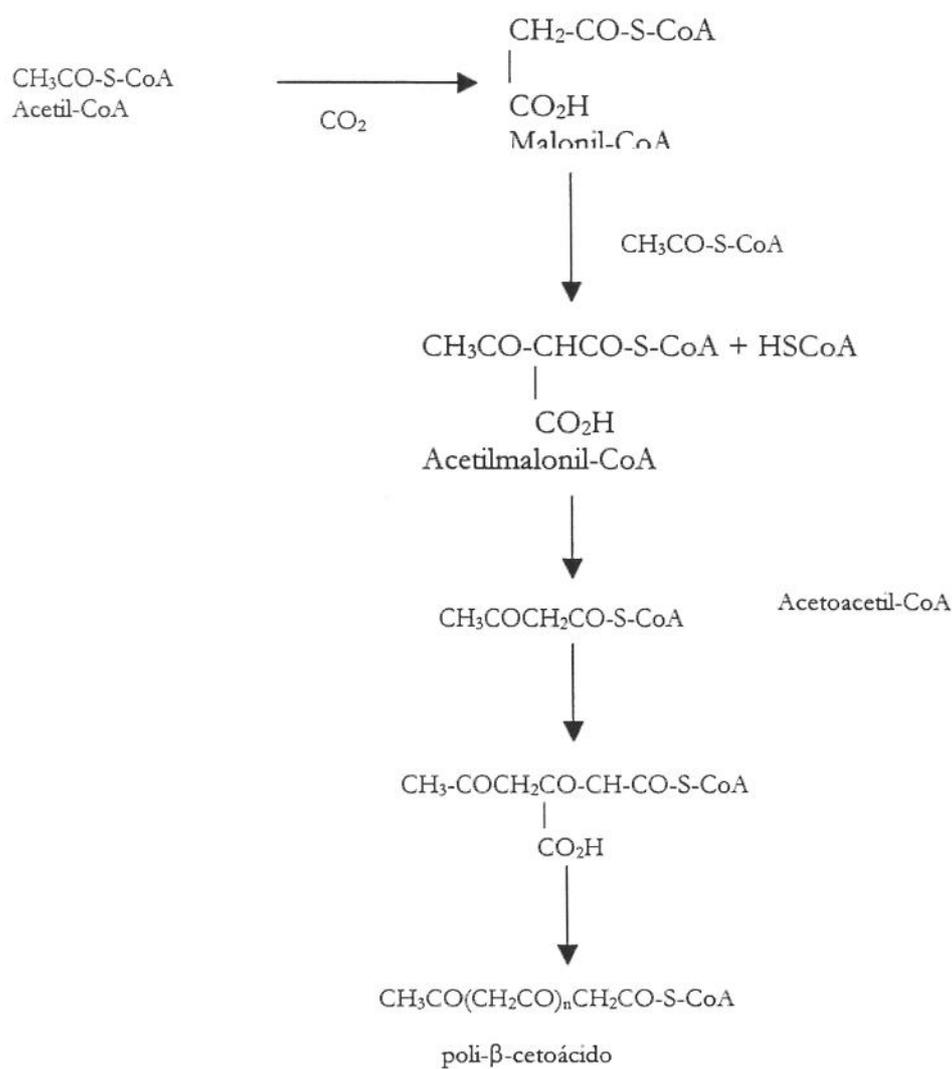


Figura 3 – Derivados da malonil-CoA

1.3.2 - Derivados do Ácido Mevalônico - Isoprenóides

Partindo de duas unidades da acetil-CoA chega-se na acetoacetil-CoA por mecanismos iguais aos mostrados na biossíntese mista. Esta, por sua vez, transforma-se em β -hidroxi- β -metilglutárico-CoA e depois em mevalonato por dupla hidrogenação. A molécula de mevalonato é hidrogenada e transformando-se em ácido mevalônico. O ácido formado ganha duas unidades de fosfato (através da reação $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$) transformando-se em ácido mevalônico-5-pirofosfato e esse por sua vez em isopentil pirofosfato (Figuras 4 e 5) (Goodwin & Mercer, 1994; Mann, 1994; Erman & Gassman, 1995).

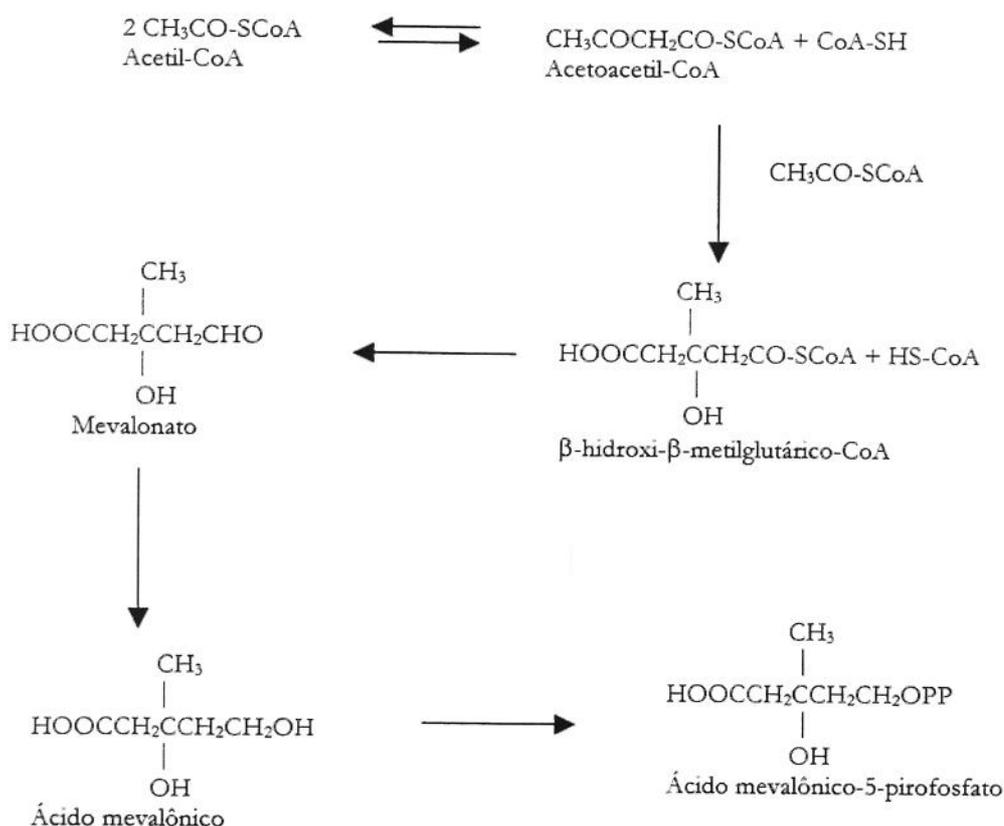


Figura 4 - Rota de formação do ácido mevalônico

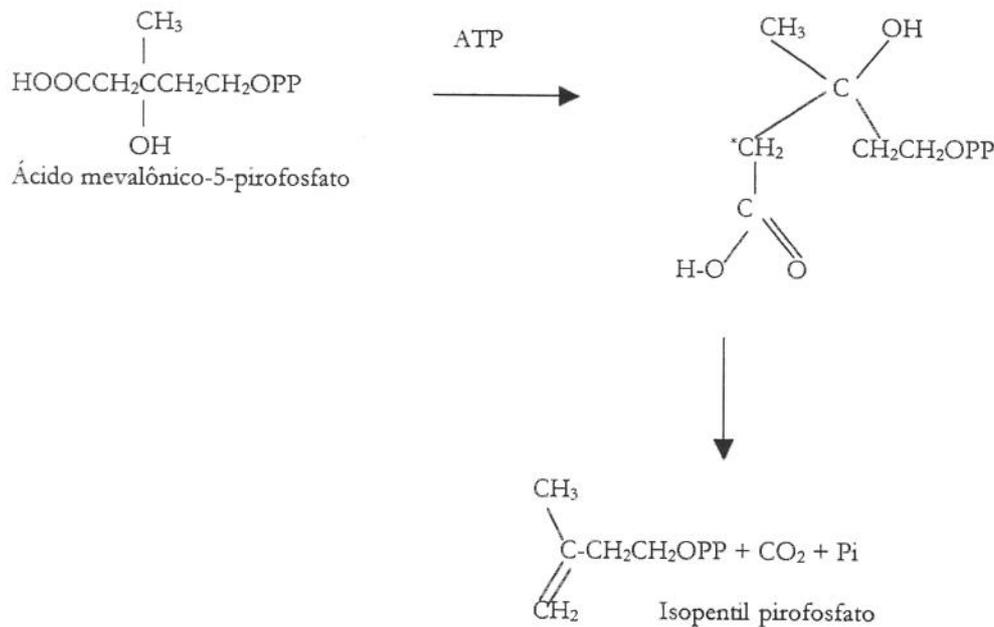


Figura 5 - Formação do Isopentil pirofosfato

Assim depois de formadas as unidades de isopentil pirofosfato (Δ^2 IPP e Δ^3 IPP) ocorre o acoplamento de uma ou mais destas formando uma série de compostos chamados: TERPENOS ou TERPENÓIDES.

O acoplamento de duas unidades de pirofosfato pode ocorrer através de complexas reações de ciclização e rearranjo entretanto um número limitado de monoterpênicos (C_{10}) é formado na natureza por um acoplamento não usual destas unidades. Na maioria dos casos o acoplamento das unidades que ocorre é do tipo "cabeça-cauda" e dá origem ao geranyl pirofosfato o precursor dos monoterpênicos, que por sua vez, se acopla da mesma maneira a uma outra unidade de Δ^3 IPP obtendo-se o farnesilpirofosfato que é o precursor dos sesquiterpênicos (C_{15}). Estas unidades de farnesilpirofosfato podem sofrer dimerização ou o acoplamento de uma unidade de Δ^3 IPP. Se ocorrer dimerização dá origem às cadeias de 30 carbonos chamadas triterpênicos, que por sua vez, originam os fitosteróis precursores dos esteróis. Se, por outro

lado, ocorrer o acoplamento do farnesilpirofosfato a uma unidade de Δ^3 IPP obtém-se o geranylgeranylpirofosfato, precursor dos diterpenos (C_{20}).

Estas mesmas unidades de geranylgeranylpirofosfato podem sofrer acoplamento de uma ou mais unidades de Δ^3 IPP. Quando acopla-se uma única unidade de Δ^3 IPP obtém-se o geranyl-farnesilpirofosfato, precursor dos sesterpenos (C_{25}). Quando o acoplamento se dá com mais de uma unidade de Δ^3 IPP dá origem aos "prenols" e latex com n unidades de carbono. Por outro lado além do acoplamento com Δ^3 IPP, o geranylgeranylpirofosfato pode sofrer dimerização (C_{40}) e dar origem aos tetraterpenos e carotenoides.

Existem ainda os hemiterpenos (C_5) que são provavelmente derivados do isopropenilfosfato (Δ^2 IPP ou Δ^3 IPP) ou de seu precursor o ácido mevalônico. Finalmente, existe uma fração de produtos naturais denominada meroterpenos que é construída partir do isoprenoide e nonisoprenoide ligados carbono a carbono que dão origem às quinonas, cumarinas, acilfloroglucínóis, flavoglaucinas, flavonóides, resorsinois e fenóis (Goodwin & Mercer, 1994; Mann, 1994; Erman & Gassman, 1995).

2 - Biossíntese do citral

Igarashi (1994) citando a Gliden propõe que os precursores do citral são o alfa e beta pineno (Figura 6). Para formação destes precursores existem duas propostas: a) A primeira sugere que o geranylpirofosfato é isomerizado em uma mistura de (-)(3R) e (+)(3R)-linalilpirofosfato ((-)(3R)-LPP e (+)(3R)-LPP) que ciclizam-se estereoespecificamente dando origem ao alfa e beta pineno, respectivamente; b) A segunda via proposta supõem a formação de um intermediário que origina todos os monoterpenos cíclicos.

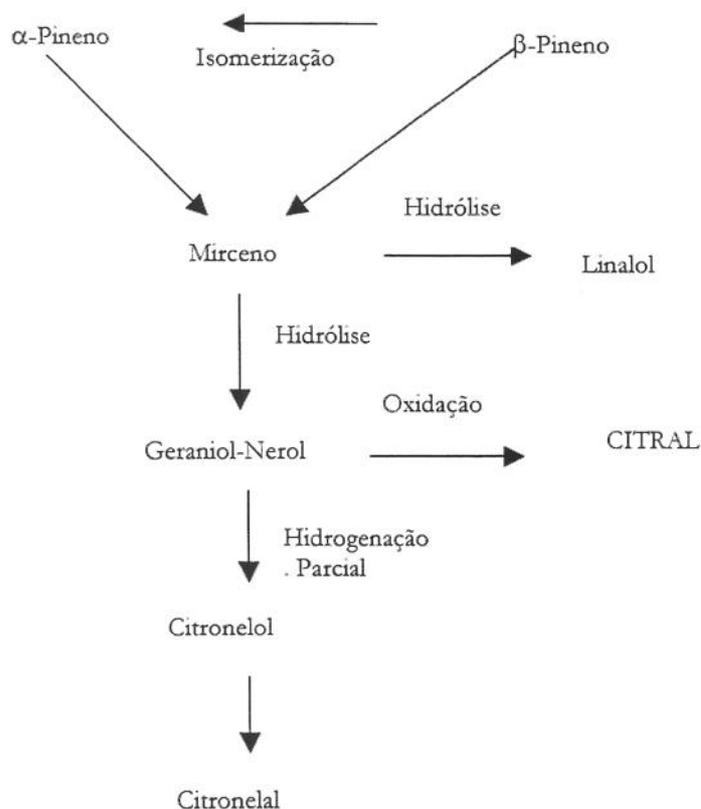


Figura 6 – Biossíntese do citral

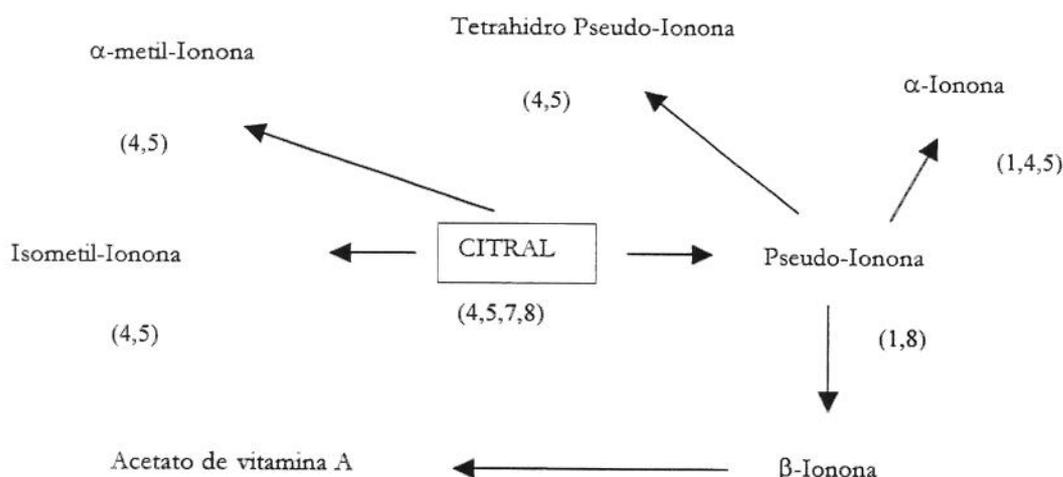
3 - Reações de interesse industrial do citral

Neste item abordaremos algumas reações de interesse industrial do citral, sendo a mais importante a reação que dá origem à pseudoionona já que é a base da vitamina A.

Tabela 6 – Usos principais do óleo essencial de Capim-limão e seus derivados

1	Fragrância
2	Sabão, detergentes e crem Dehidrolgenação.
3	Loções e perfumes
4	Bebidas não alcólicas
5	Sorvetes, doces, gelatinas, pudins e goma de mascar
6	Xaropes
7	Condimentos e conservas
8	Solventes e intermediários de síntese

A condensação do citral com cetonas é bastante conhecida e estes derivados são comercializados como produtos finos ou como substâncias de partidas para outras sínteses (Figura 7). Alfa-metil ionona e isometil ionona são usadas na indústria de alimentos, principalmente em bebidas não alcoólicas, sorvetes, doces, gelatinas, pudins, etc. enquanto a pseudoionona é utilizada como fragrância e intermediária na síntese de alfa e beta-iononas, que por sua vez, são intermediários importantes. Uma rota para vitamina A utilizou por muito tempo a beta-ionona, que era transformada no acetato de retinol e este por sua vez pode ser transformado em retinol ou oxidado a ácido retinóico.



Obs.: Os números entre parênteses representam os usos descritos na Tabela 6

Figura 7 – Produtos de condensação do citral com cetonas

A condensação simples do citral com álcoois e glicóis produz cetais apresentados na Figura 8, todos com emprego na indústria de aromas e alimentos.

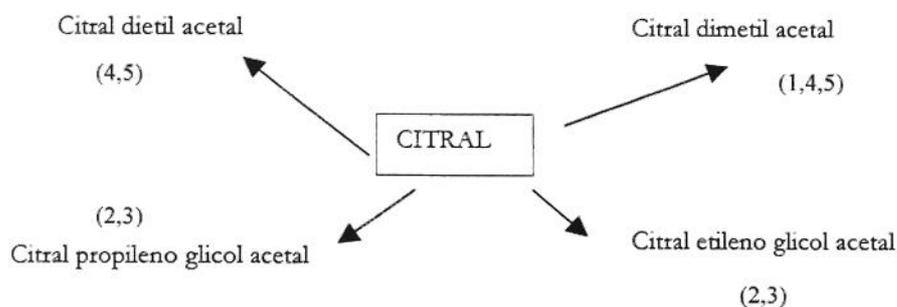


Figura 8 – Reação do citral com álcoois (cetais)

E finalmente a Figura 9 mostra outros produtos derivados do citral e que apresentam interesse industrial. O p-cimeno é um intermediário para obtenção de Mosqueno, Tonalídeo e Pantolídeo, todos da categoria de "Musks" sintéticos.

É importante ressaltar que estes produtos são obtidos por conversões extremamente simples do ponto de vista químico, o que pode tornar atrativo o cultivo do capim-limão em regiões economicamente pobres, usando tecnologia química para transformar o óleo bruto em produtos mais rentáveis..

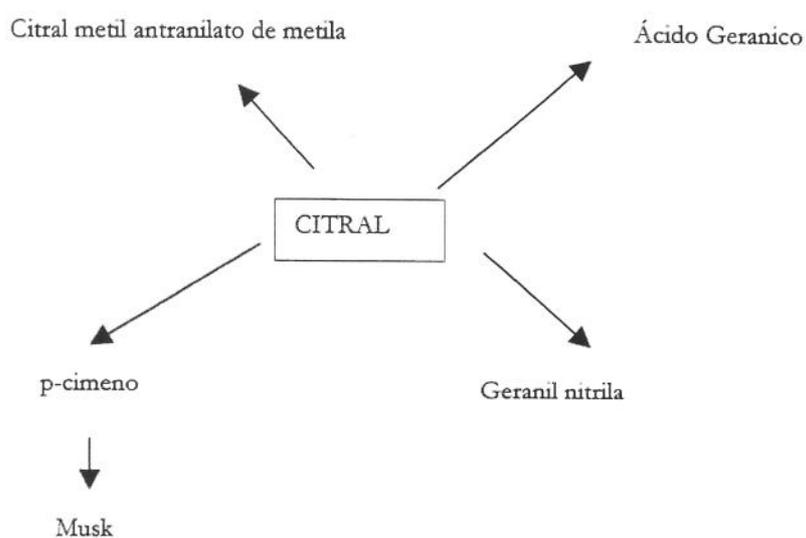


Figura 9 – Outros produtos derivados do citral

4 - Referências Bibliográficas

DOMINGUEZ, X.A.1973. **Métodos de Investigación Fitoquímica**. Ed. Limusa S.A., México.

ERMAN, W.F.; GASSMAN, P.G. 1995. **Chemistry of Monoterpenes**. Ed Basel. New York.

GOODARZANIA, I.; EIKANI, M.H. Supercritical Carbon Dioxide Extraction os Essential Oils: Modeling and Simulation. **Chemical Engineering Science**. v.53, n.7, p.1387-1397. 1998.

GOODWIN, T. W. & MERCER, E.I. 1994. **Introduction to Plant Biochemistry**. Ed. Pergamon Press. New York. USA.

GOTTLIEB, O. Evolução e Função dos Óleos Essenciais. In: **1o Simpósio de Óleos Essenciais**. Cap. 14. Ed. Fundação Cargill. Campinas. 1999.

MANN, J. **Chemical Aspects of Biosynthesis**. 1994. Oxford Science Publications. Oxford. USA.

Anexo B – Testes e ensaios preliminares

Neste anexo são apresentados os testes realizados para determinação da metodologia de corte do material, tamanho da partícula, forma de empacotamento do leite, método cromatográfico assim como cálculos auxiliares utilizados para determinação das condições operacionais dos ensaios difusionais.

1 – Testes preliminares de determinação do método de corte do material e do tamanho da partícula

Inicialmente foi feito um experimento para definir o corte da matéria-prima antes de se realizar o empacotamento. O processo consistiu no corte da mesma em sólidos de aproximadamente 1,5 cm com o auxílio de uma faca elétrica. Devido às características da matéria-prima e ao grau de secagem da mesma foi impossível o corte homogêneo, além da formação de uma grande quantidade de partículas muito finas que deveriam ser eliminadas.

A seguir foi testado o corte em multiprocessador e separação das partículas através de peneiragem. Este processo permitiu a separação de partículas cilíndricas de aproximadamente 1,5 a 2,0 cm de comprimento sendo, este processamento, repetido até todo o material atingir o tamanho desejado. É importante ressaltar que este procedimento promoveu uma maior homogeneidade do material (comparado com o primeiro teste) permitindo um empacotamento mais homogêneo.

Durante este procedimento verificamos que o material ainda não era satisfatoriamente homogêneo e optamos por peneirar. O primeiro teste foi realizado com material previamente cortado no multiprocessador por 20 segundos e peneirado num conjunto de peneiras tipo Tyler (6, 8, 24 e 48) por 10 minutos em agitação máxima visando a obtenção das partículas que ficavam retidas na peneira 48. O material retido nas peneiras 6, 8 e 24 foi novamente triturado por 20 segundos e peneirado novamente usando os procedimentos descritos anteriormente por mais duas vezes. Obtivemos 16% em massa de partículas retidas em 48 e as

perdas foram de 2%. As partículas apresentaram homogeneidade quanto a espessura mas apresentaram variabilidade quanto ao comprimento.

Finalmente realizamos um teste de corte onde o material foi submetido à moagem no multiprocessador, na velocidade 1 por 40, 60, 70, 90, 100 e 120 segundos. A seguir o material foi peneirado por 10 minutos na velocidade máxima e as partículas que ficaram retidas na peneira de 24 mehs foram selecionadas. Verificamos uma homogeneidade satisfatória destas partículas e optamos por seguir este procedimento de corte (velocidade 1 por 40 segundos) e peneiramento.

2 – Testes preliminares para a determinação do método de empacotamento do leito.

Os testes foram realizados visando encontrar uma metodologia que permitisse uma formação do leito tal que: permitisse o controle da vazão isto é, sem formação de canais preferenciais e que fosse possível considerar um sólido homogêneo.

O primeiro teste de empacotamento foi realizado a 69,5 bar e 20°C com as partículas obtidas utilizando-se faca elétrica. Para formação do leito utilizou-se 69,5 g de material que foi introduzido na célula de extração através de um funil e acomodado com uma haste de metal de ¼ polegada de diâmetro. Durante a extração que durou 90 minutos não foi possível o controle da vazão do solvente e atribuímos este comportamento à formação de canais preferenciais. Como consequência este procedimento foi descartado.

A seguir utilizando as partículas obtidas pela metodologia adotada no último teste de corte e peneiragem do material (descrita no item B1) foram realizadas 3 extrações. Nos 3 testes foram adotados os procedimentos dos experimentos cinéticos e conseguiu-se um bom controle da vazão de solvente, sendo assim, este método foi adotado para posteriores ensaios cinéticos.

A seguir diferentes métodos de empacotamento, para os experimentos difusionais, foram testados. A primeira tentativa foi no sentido de fazer medidas de concentração de soluto ao longo do leito para um tempo pré-estabelecido, mantendo válida a suposição do leito ser um sólido homogêneo. Primeiramente foi estudada a possibilidade de retirar o material após a extração, mediante pressão com um bastão metálico e posterior corte em módulos. Este procedimento se mostrou inapropriado devido à alta pressão necessária para retirada do material o que causava deformações no leito.

No segundo teste, novamente tentamos fazer medidas de concentração ao longo do leito mantendo fixo o tempo. Neste sentido foi elaborada uma célula de extração em teflon dividida em módulos. Esta metodologia de empacotamento mostrou-se inadequada em função de que devido ao baixo conteúdo de óleo na matriz sólida não foi possível determinar o perfil de concentração ao longo do leito.

Finalmente estes testes de empacotamento nos mostraram que o perfil de concentração no leito devia ser feito através da medida da concentração média de soluto no óleo para um tempo pré-estabelecido. A formação do leito foi feita na célula de extração com a metodologia descrita para os experimentos difusionais.

3 – Determinação do método de análise dos extratos

Para realização das análises cromatográficas partimos do método utilizado como padrão (Tabela .1) na análise de óleos essenciais no LASEFI. Este método vem sendo utilizado pelo grupo de pesquisa para análise de diferentes extratos, ao qual foram introduzidas algumas modificações, em função das características do óleo. Os principais parâmetros de controle no método são: atenuação, rampa de temperaturas e diluição.

Para análise do óleo essencial de capim-limão, inicialmente foi feita a injeção, no cromatógrafo à gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM), utilizando o método "padrão", do óleo essencial de capim-limão extraído por destilação por arraste a vapor para identificar os

compostos presentes na amostra através da comparação dos espectros de massas gerados com a biblioteca do equipamento (WILEY 139Lib).

Tabela .1 - Método padrão para análise de óleos essenciais

Solvente	acetato de etila
Diluição	5 mg de óleo em 1 ml de solvente
Volume de injeção	1µl
Equipamento de CG	Shimadzu modelo
Coluna	DB5 (30mx0,25mmx0,25µm)
Temperatura do detetor	230°C
Temperatura do injetor	250°C
Gás de arraste	Hélio
Rampa de temperatura	50°C por 5 min. 50°C a 280°C (5°C/min) 280°C por 10 min.
Split	1/25
Atenuação	4
Vazão	1,7 mL/min

Posteriormente injetamos o óleo essencial de capim-limão no cromatógrafo à gás (CG-DIC) usando a mesma programação e verificamos que, mesmo realizando modificações na atenuação, só eram visíveis dois picos, que através da comparação dos tempos de retenção do CG-EM concluímos ser o neral e o geranial. Para melhorar o cromatograma optamos por diminuir a diluição (5 mg de óleo em 0,5 ml de acetato de etila) e usarmos uma atenuação menor (3) o que se mostrou adequado. Porém verificamos a presença de compostos pesados (picos no final do cromatograma) o que nos levou a modificar a rampa de temperatura . Estabelecemos desta forma o método denominado Capim-limão descrito na Tabela 3.1 do Capítulo de Materiais e Métodos.

Anexo C – Equipamentos auxiliares utilizados

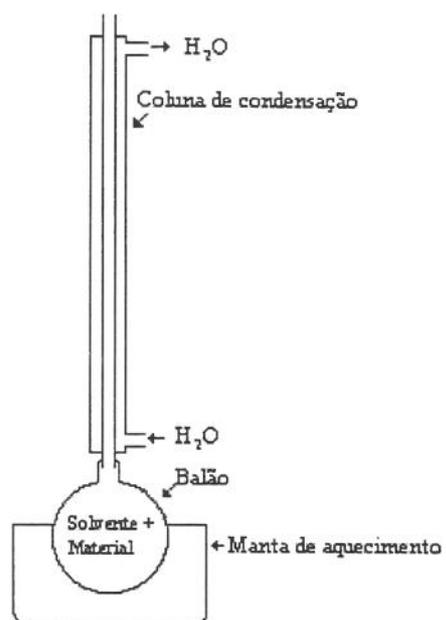


Figura 1 - Aparelho utilizado para determinação de umidade pelo método de Jacobs

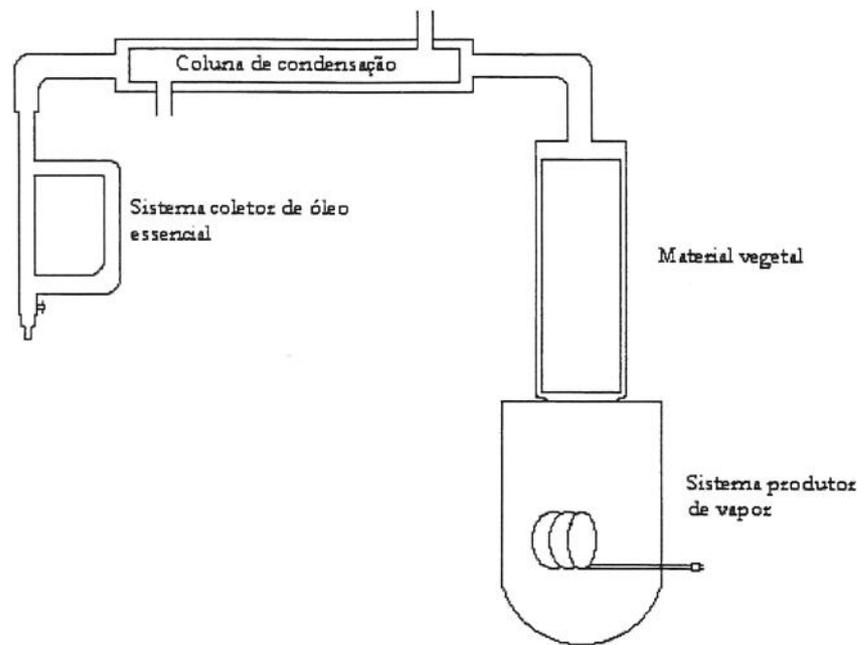


Figura 2 – Equipamento de extração por arraste a vapor

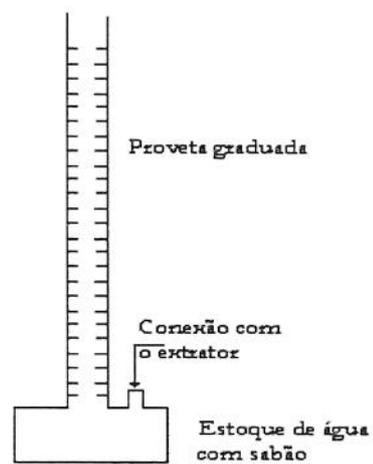


Figura 3 – Bolhómetro

Anexo D – Dados dos experimentos difusionais

Neste anexo são apresentados os dados referentes aos experimentos difusionais, feitos em duplicata: massa acumulada de extrato extraído por tempo.

Tabela D.1 – Difusão 180 bar, 15°C e 5×10^{-5} KgCO₂/s

Massa acumulada (g)	Tempo (h)	Massa acumulada (g)	tempo (h)
0,0323	1	0,0139	1
0,0400	2	0,0237	2
0,0499	3	0,0557	3
0,0570	4	0,0829	4
0,0682	5	0,0925	5
0,0953	6	0,0996	6
0,1238	7	0,1071	7
0,1314	8	0,1132	8
0,1420	9	0,1185	9
0,1491	10	0,1229	10
0,1596	11	0,1312	11
0,1768	12	0,1381	12
0,1885	13	0,1451	13
0,2084	14	0,1526	14
0,2205	15	0,1577	15
0,2270	16	0,1607	16
0,2398	17	0,1690	17
0,2494	18	0,1768	18
0,2569	19	0,1845	19
0,2631	20	0,1922	20
0,2699	21	0,1967	21
0,2768	22	0,2038	22
0,2849	23		

Tabela D.2 – Difusão 180 bar, 20°C e 5×10^{-5} KgCO₂/s

Massa acumulada (g)	Tempo (h)	Massa acumulada (g)	tempo (h)
0,0054	1	0,0088	1
0,0082	2	0,0146	2
0,0142	3	0,0193	3
0,0201	4	0,0253	4
0,0269	5	0,0313	5
0,0324	6	0,0373	6
0,0379	7	0,0447	7
0,0440	8	0,0535	8
0,0485	9	0,0612	9
0,0535	10	0,0674	10
0,0571	11	0,0743	11
0,0616	12	0,0806	12
0,0686	13	0,0866	13
0,0729	14	0,0931	14
0,0795	15	0,0997	15
0,0818	16	0,1070	16
0,0856	17	0,1137	17
0,0917	18	0,1198	18
0,0963	19	0,1267	19
0,1027	20	0,1335	20
0,1055	21	0,1394	21
0,1078	22	0,1443	22

Tabela D.3 – Difusão 180 bar, 25°C e 5×10^{-5} KgCO₂/s

Massa acumulada (g)	tempo (h)	Massa acumulada (g)	tempo (h)
0,0082	1	0,0085	1
0,0157	2	0,0125	2
0,0233	3	0,0159	3
0,0295	5	0,0261	4
0,0369	6	0,0330	5
0,0425	8	0,0385	6
0,0491	9	0,0459	7
0,0551	10	0,0535	8
0,0638	11	0,0599	9
0,0679	12	0,0669	10
0,0727	13	0,0736	11
0,0791	14	0,0799	12
0,0839	15	0,0869	13
0,0907	16	0,0943	14
0,0987	17	0,1013	15
0,1050	18	0,1064	16
0,1128	20	0,1086	17
0,1184	21	0,1163	18
0,1259	22	0,1247	19
0,1335	23	0,1275	20
0,1379	24	0,1349	21
		0,1375	22

Tabela D.4 – Difusão 180 bar, 30°C e 5×10^{-5} KgCO₂/s

Massa acumulada (g)	tempo (h)	Massa acumulada (g)	tempo (h)
0,0044	1	0,0087	1
0,0136	2	0,0142	2
0,0190	3	0,0228	3
0,0238	4	0,0287	4
0,0286	5	0,0355	5
0,0356	6	0,0431	6
0,0404	7	0,0511	7
0,0487	8	0,0583	8
0,0548	9	0,0646	9
0,0577	10	0,0694	10
0,0663	11	0,0765	11
0,0723	12	0,0834	12
0,0786	13	0,0897	13
0,0879	14	0,0912	14
0,0979	15	0,0991	15
0,1053	16	0,1073	16
0,1134	17	0,1142	17
0,1209	18	0,1210	18
0,1285	19	0,1255	19
0,1359	20	0,1298	20
0,1432	21	0,1383	21
0,1511	22	0,1465	22
0,1560	23	0,1490	23

Tabela D.5 – Difusão 180 bar, 35°C e 5×10^{-5} KgCO₂/s

Massa acumulada (g)	tempo (h)	Massa acumulada (g)	tempo (h)
0,0005	1	0,0004	1
0,0036	2	0,0068	2
0,0058	3	0,0156	3
0,0091	4	0,0211	4
0,0115	5	0,0269	5
0,0117	6	0,0286	6
0,0176	7	0,0360	7
0,0259	8	0,0441	8
0,0297	9	0,0517	9
0,0362	10	0,0599	10
0,0440	11	0,0693	11
0,0496	12	0,0757	12
0,0580	13	0,0821	13
0,0672	14	0,0871	14
0,0746	15	0,0941	15
0,0800	16	0,0992	16
0,0885	17	0,1055	17
0,0946	18	0,1136	18
0,1003	19	0,1189	19
0,1083	20	0,1255	20
0,1116	21		
0,1187	22		
0,1230	23		

Anexo E – Ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo proposto por Gros *et al* (1984) para $F_0 < 0,05$

Neste anexo é mostrado o ajuste linear dos dados experimentais de massa coletada de óleo (Mt) e a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$). Cada condição de temperatura gerou dois ajustes: o primeiro foi feito utilizando todos os dados coletados ($t > 1h$) e o segundo foi feito utilizando os dados coletados após 7 horas de extração ($t > 7h$). Cada ponto experimental foi gerado como sendo a média de duas observações.

1 – Experimentos realizados a 15°C , 180 bar e 5×10^{-5} kg CO_2/s

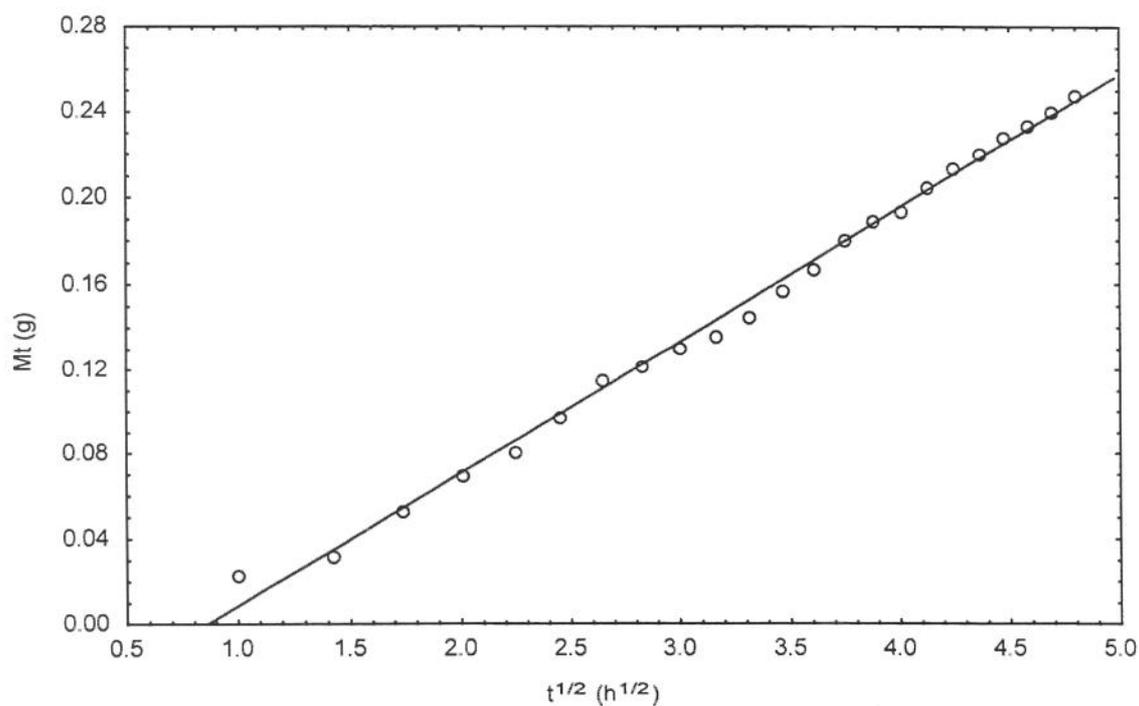


Figura 1.1 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 1h$.

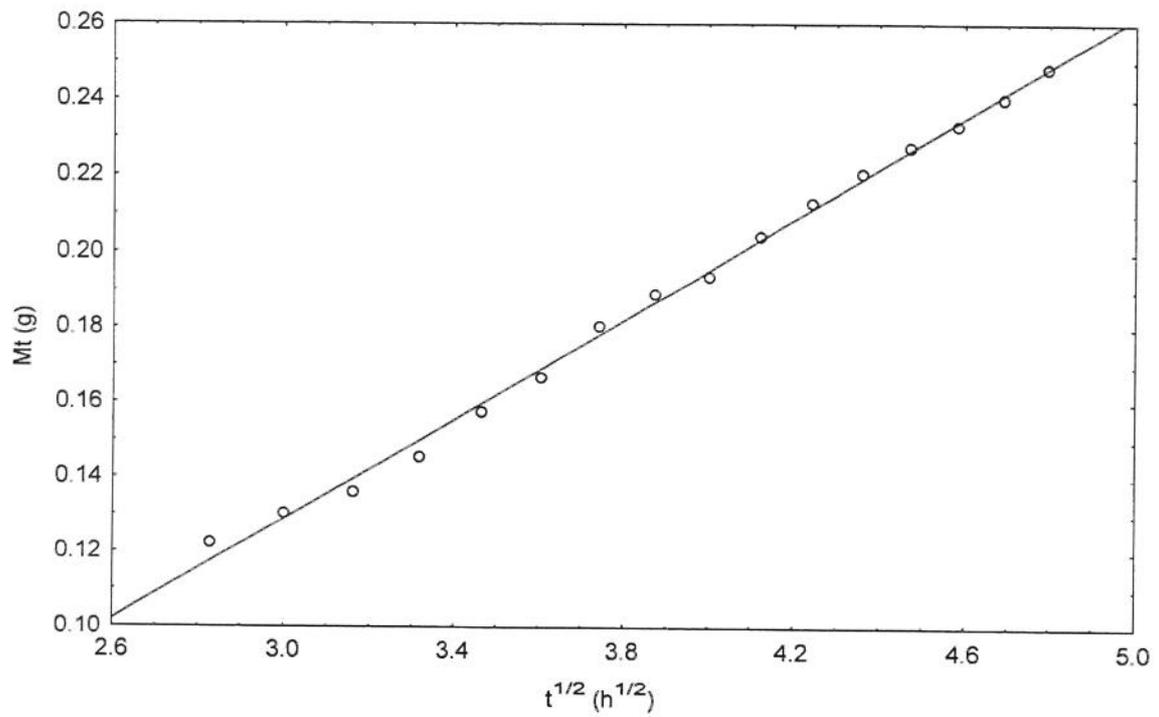


Figura 1.2 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 7h$

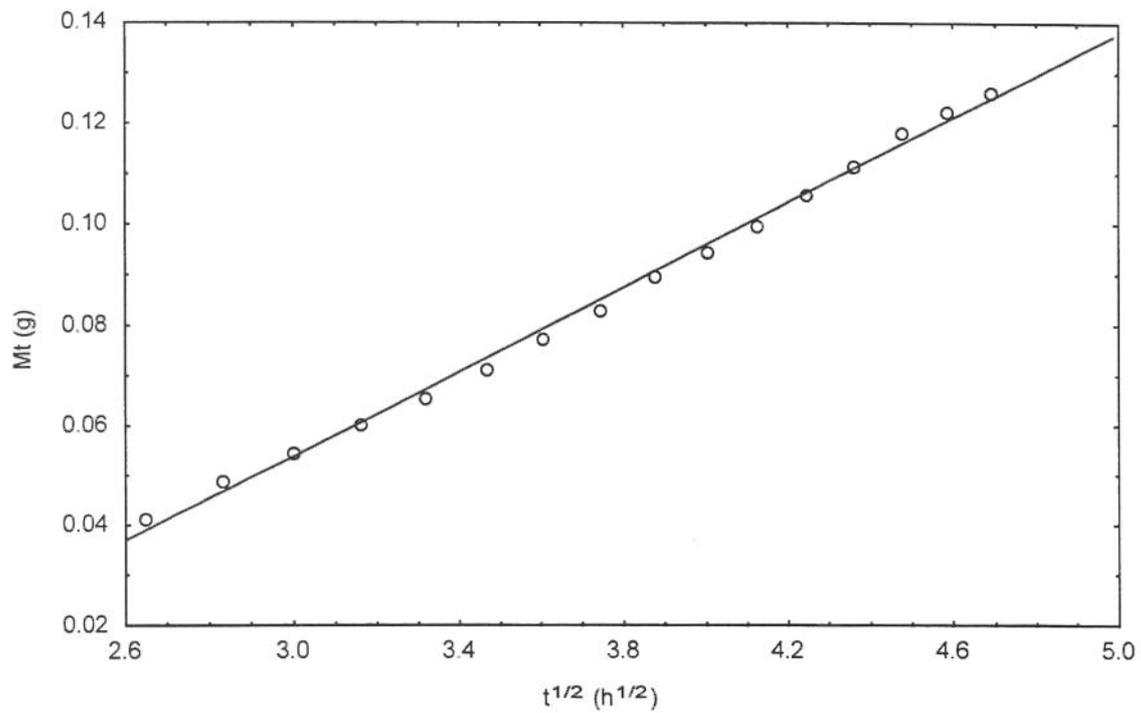
2 - Experimentos realizados a 20°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 2.1 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 1h$

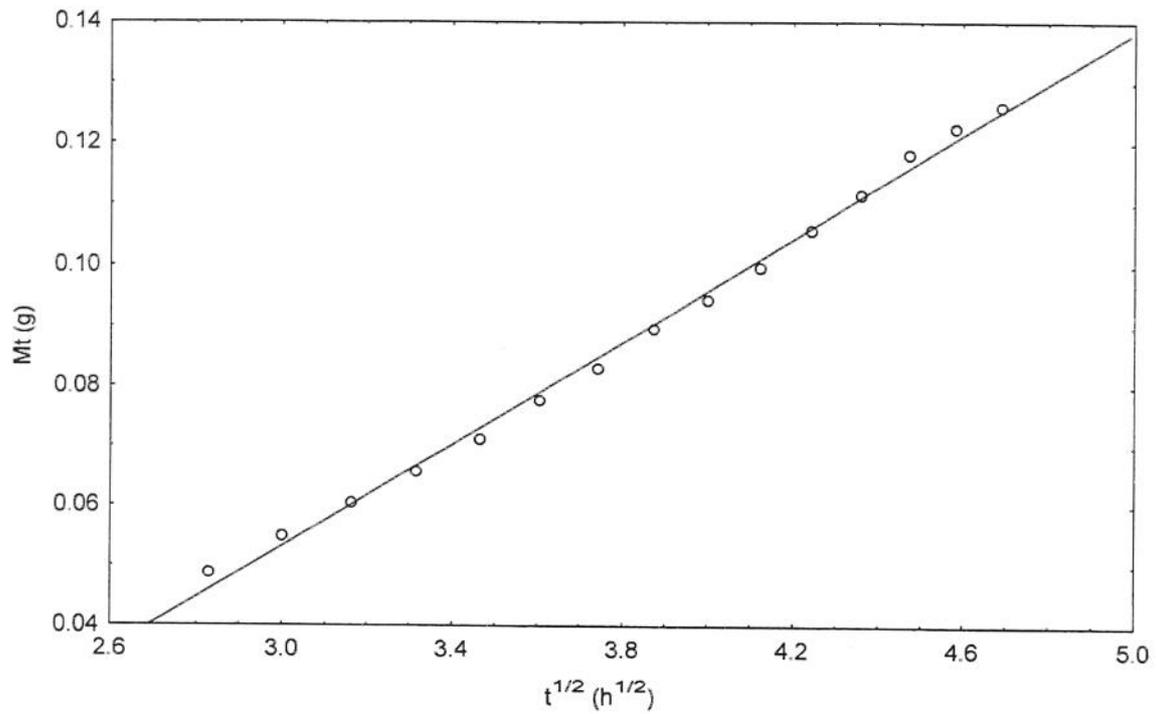


Figura 2.2 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 7h$

3 – Experimentos realizados a 25°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s.

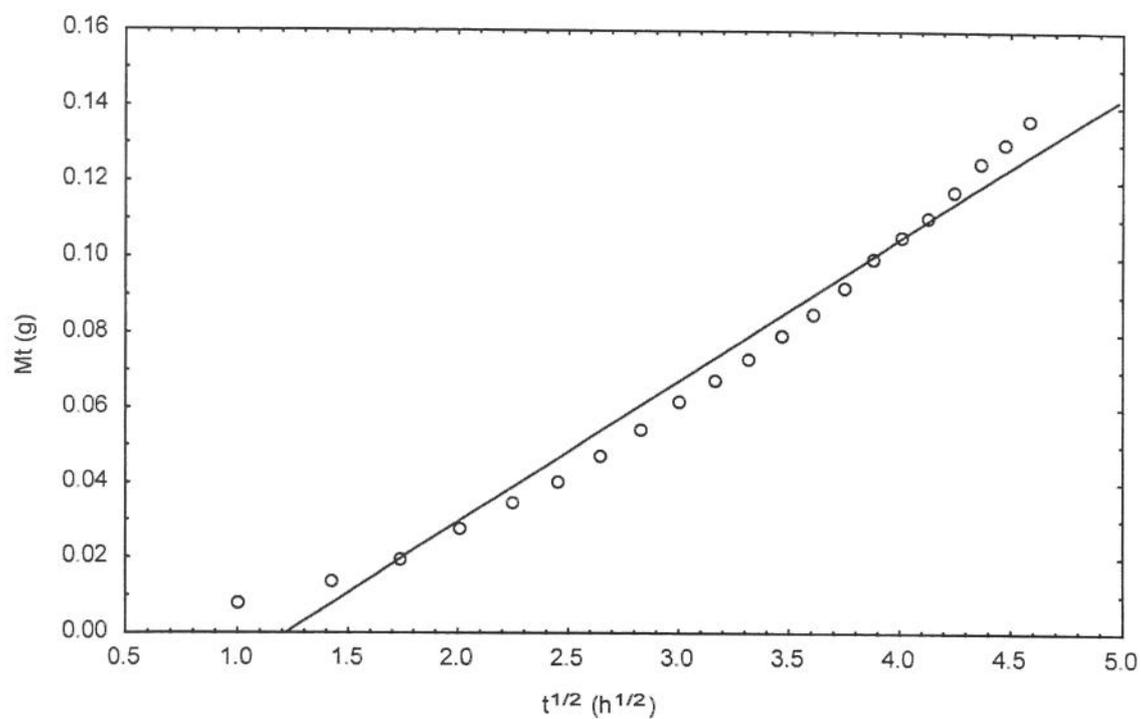


Figura 3.1 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 1h$

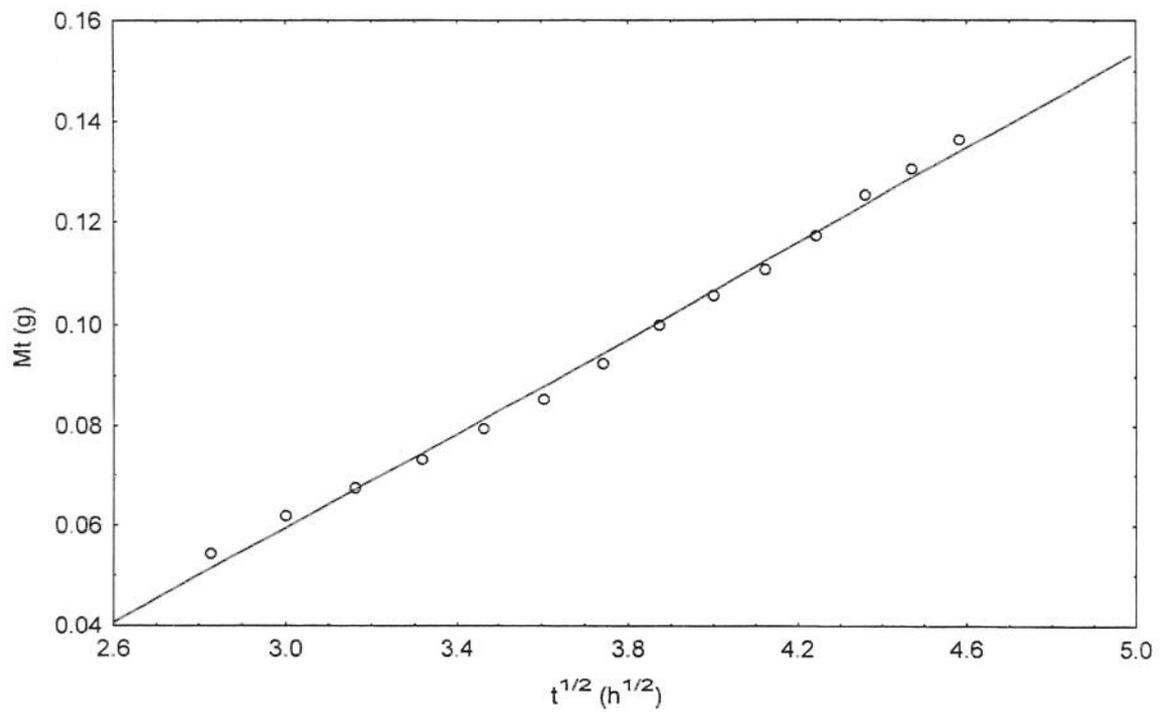


Figura 3.2 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 7h$

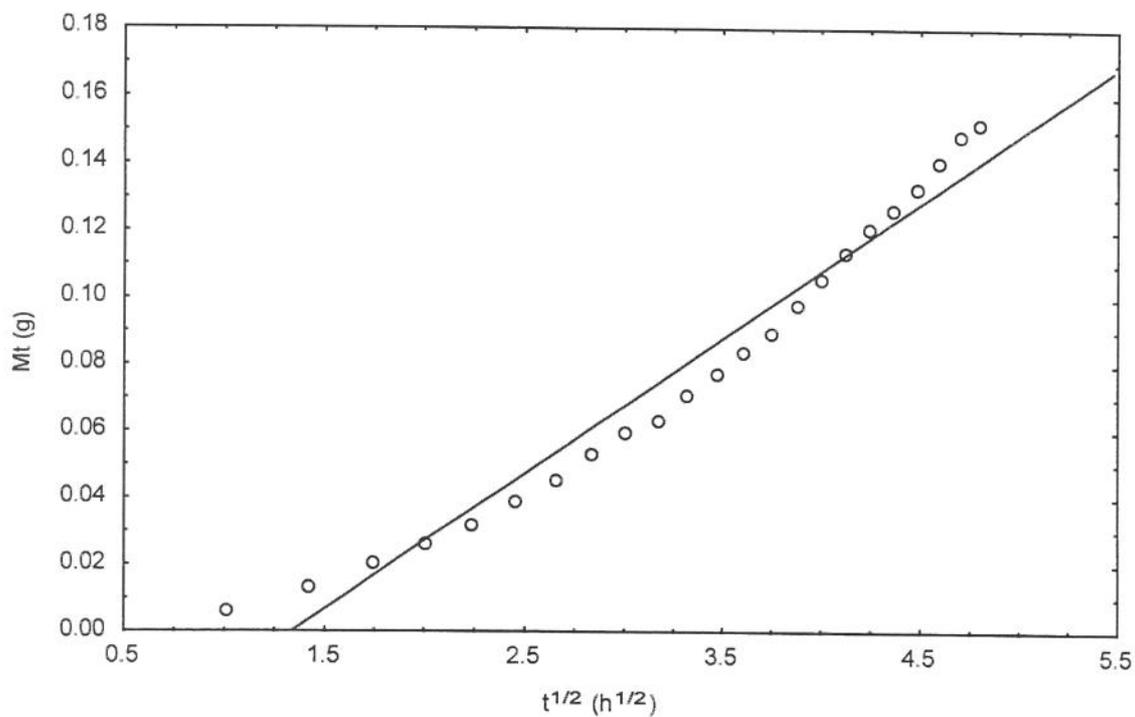
4 – Experimentos realizados a 30°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 4.1 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 1h$.

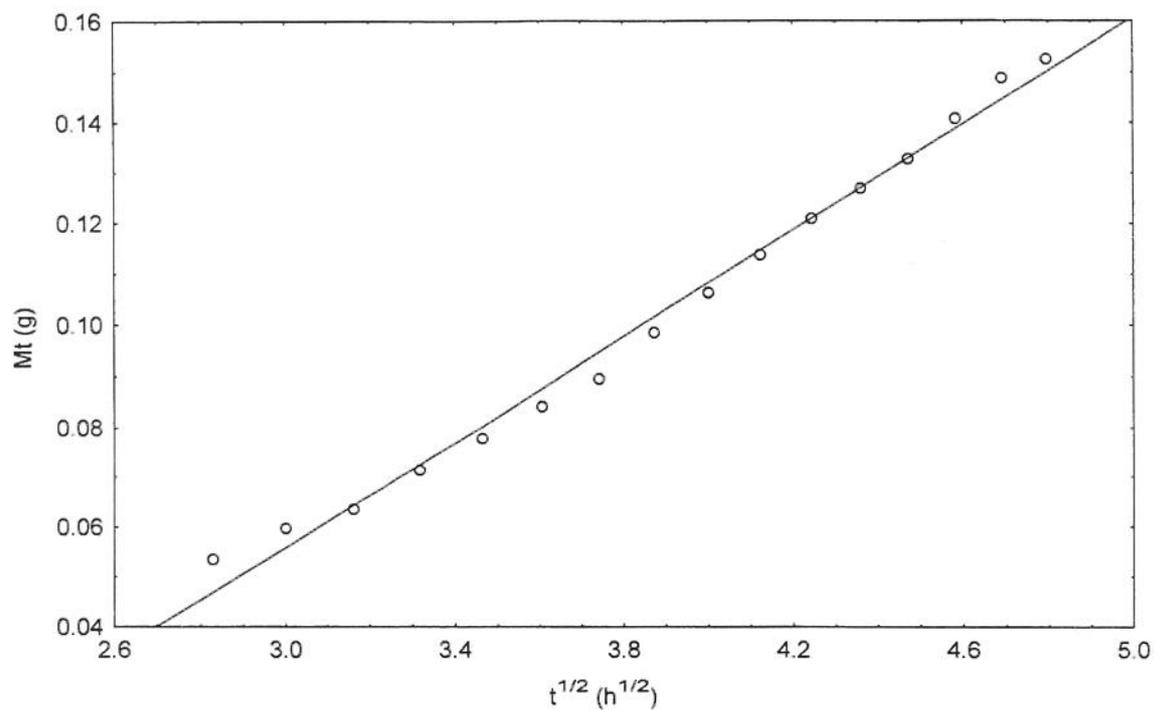


Figura 4.2 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 7h$.

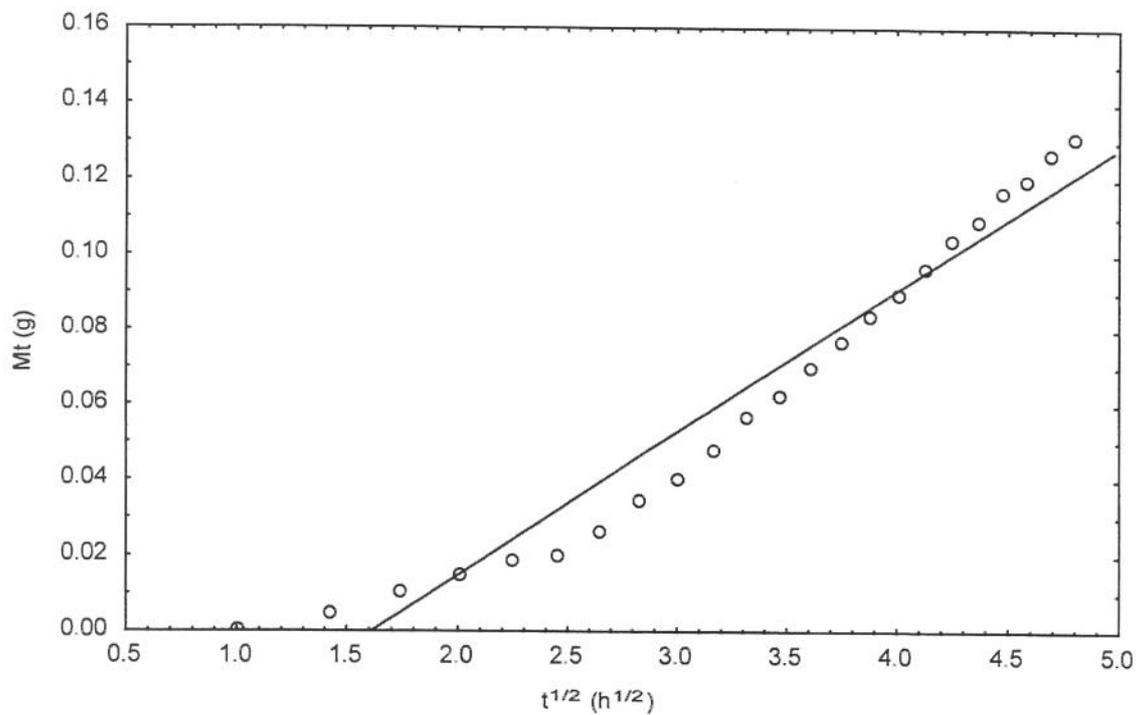
5 – Experimentos realizados a 35°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 5.1 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 1$ h.

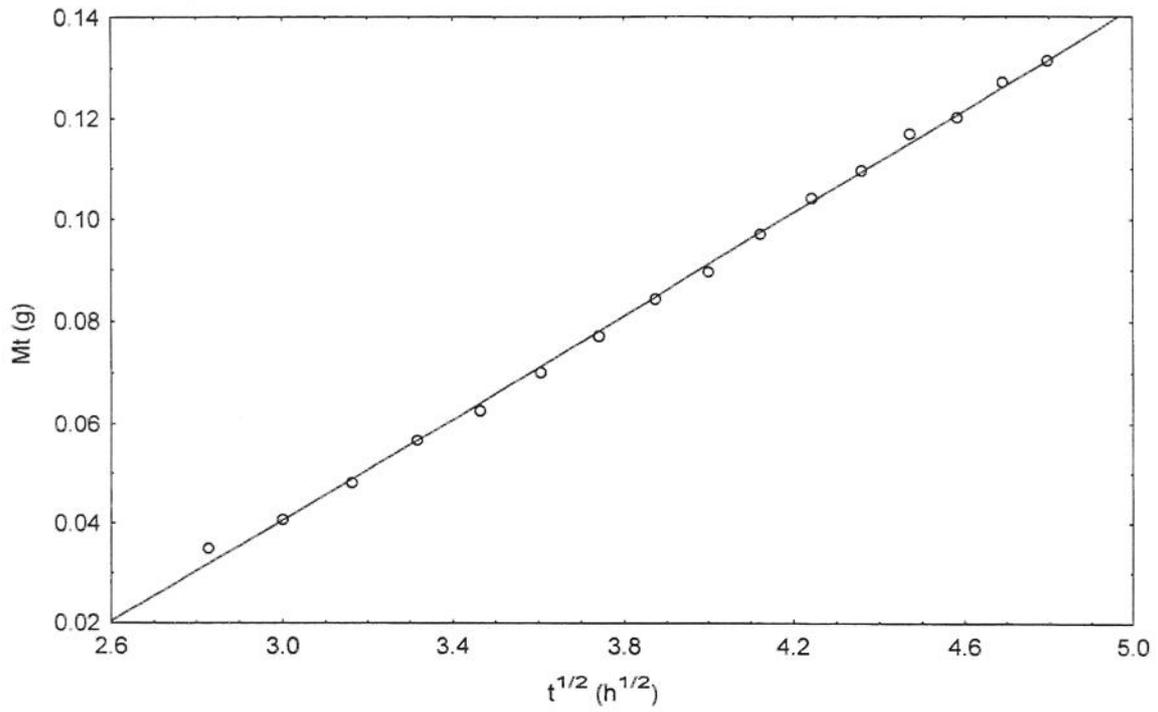


Figura 5.2 – Gráfico de massa difundida (Mt) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) para $t > 7h$

Tabela 1- Valores estimados do coeficiente de difusão de massa efetivo utilizando o modelo utilizado por Gros et al (1984) para $F_0 < 0,05$.

	Coef. Angular (g/h ^{1/2})	Desvio Padrão	R ²	D _{ax} (m ² /s)10 ⁻⁹
15°C				
t>1h	0,06371077	0,00072835	0,997523	2,40
t>7h	0,06661424	0,00119108	0,995861	2,46
20°C				
t>1h	0,03686904	0,00103079	0,985366	1,83
t>7h	0,04261784	0,00073582	0,99614	1,96
25°C				
t>1h	0,03983866	0,00120793	0,983721	1,90
t>7h	0,0477576	0,00096458	0,994987	2,08
30°C				
t>1h	0,04281765	0,0016115	0,972451	1,97
t>7h	0,05242164	0,00135632	0,990715	2,18
35°C				
t>1h	0,03848722	0,00200269	0,955995	1,87
t>7h	0,0557769	0,00098637	0,996261	2,25

Anexo F - Gráficos dos resíduos do modelo usado por Gros *et al* (1984) para $F_0 < 0,05$.

Neste anexo são mostrados os resíduos do ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo de sólido semi-infinito para todos os ensaios. Para cada ensaio experimental são apresentados dois gráficos de resíduos que correspondem aos ajustes dos tempos de coleta maiores que 1h ($t > 1h$) e maiores que 7h ($t > 7h$).

1 – Experimento realizado a 15°C, 180 bar e 5×10^{-5} kgCO₂/s.

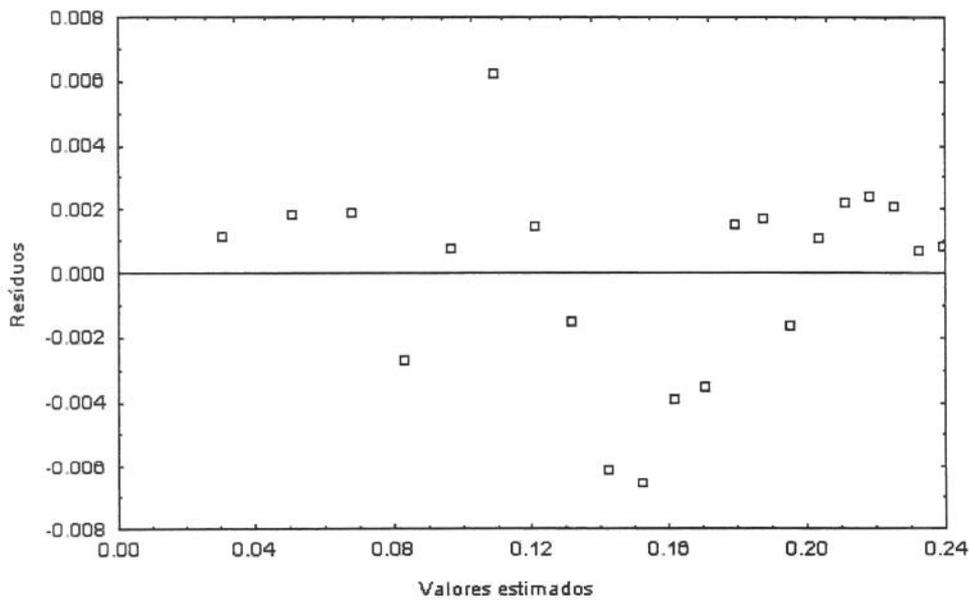


Figura 1.1 – Gráficos dos resíduos para o modelo $F_0 < 0,05$ para $t > 1h$.

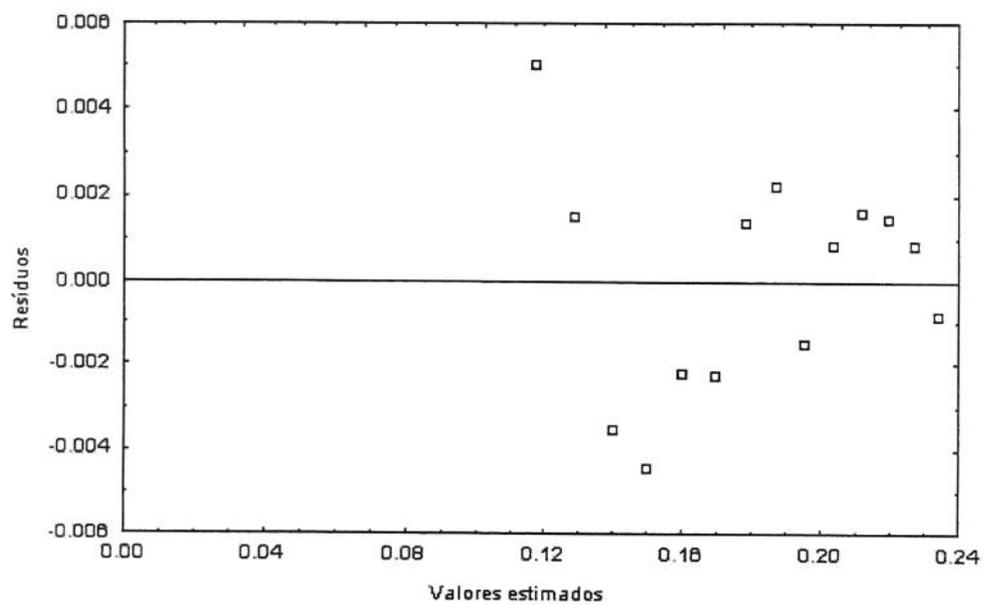


Figura 1.2 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 8h$.

2 – Experimento realizado a 20°C, 180 bar e 5×10^{-5} kgCO₂/s.

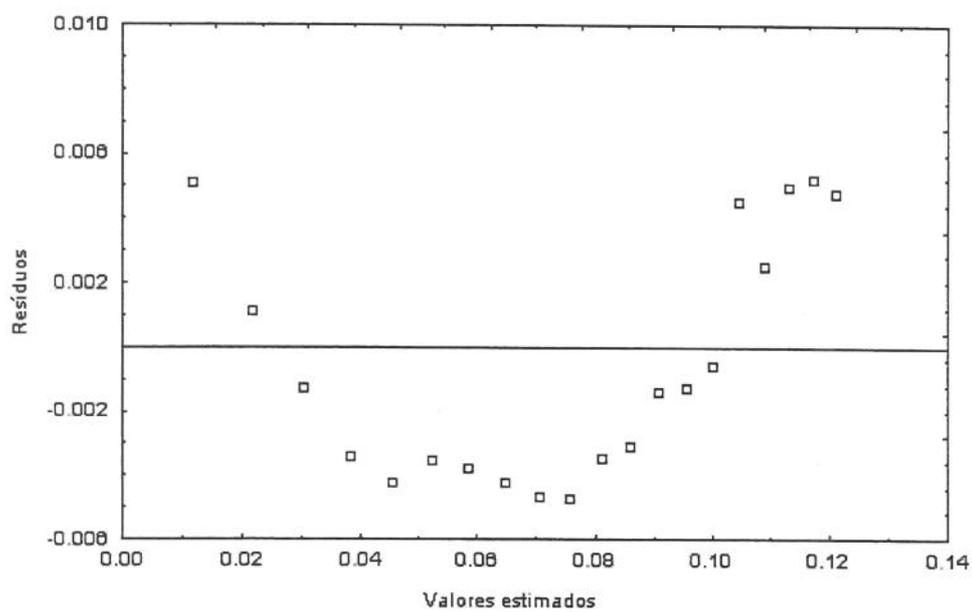


Figura 2.1 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 1h$.

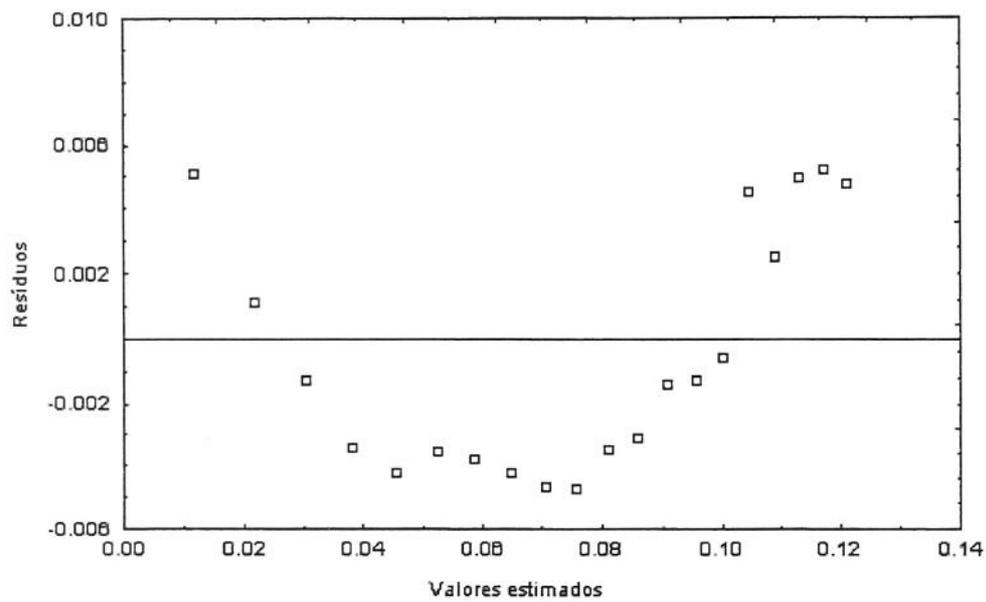


Figura 2.2 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 7h$.

3 – Experimento realizado a 25°C, 180 bar e 5×10^{-5} kgCO₂/s.

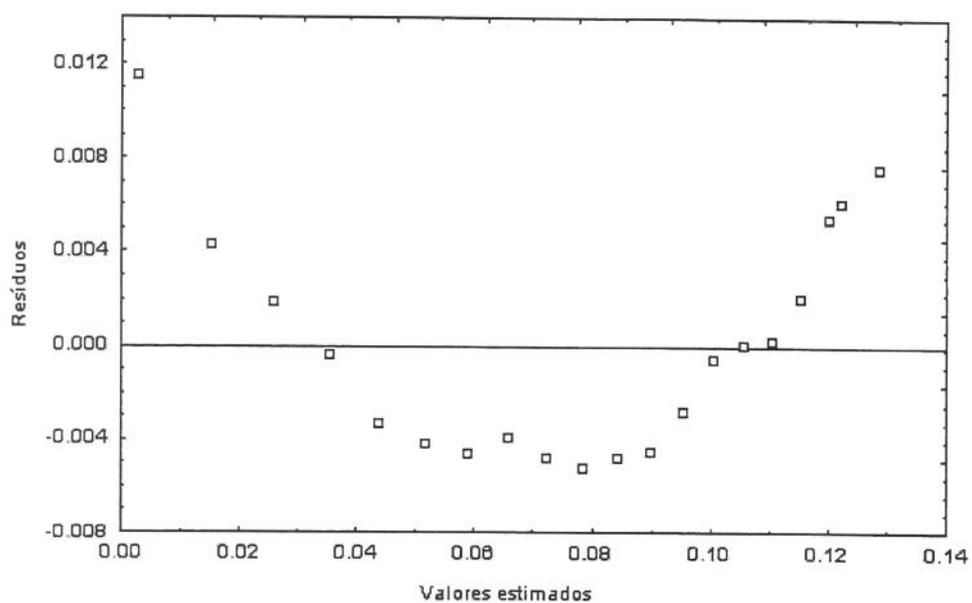


Figura 3.1 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 1h$.

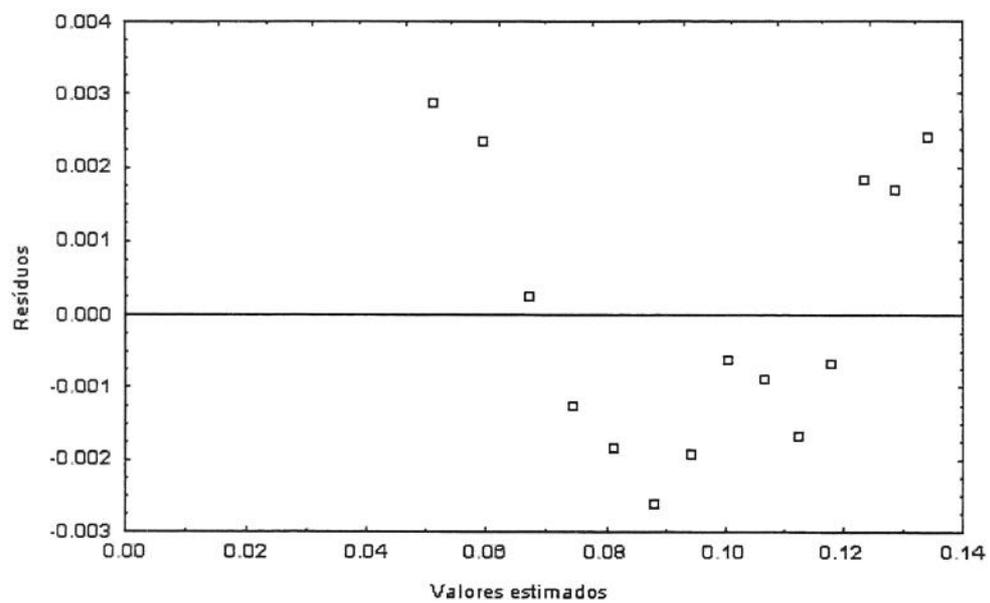


Figura 3.2 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 8h$.

4 – Experimento realizado a 30°C, 180 bar e 5×10^{-5} kgCO₂/s.

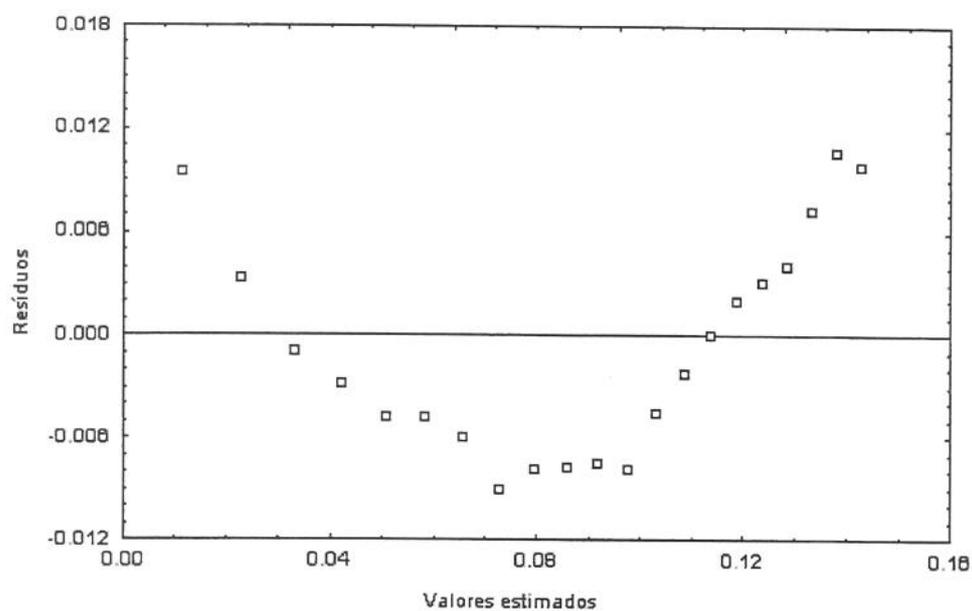


Figura 4.1 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 1h$.

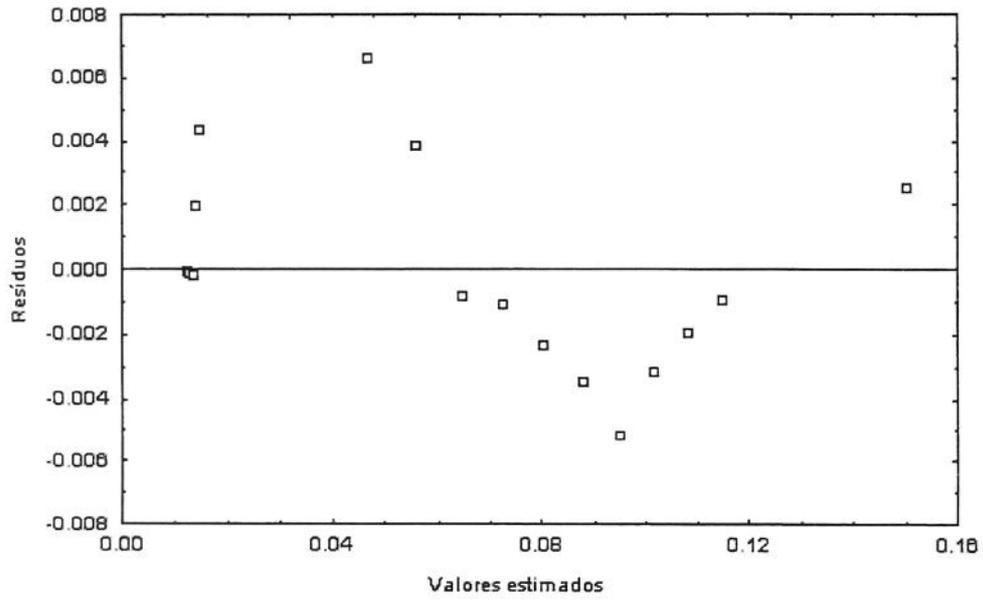


Figura 4.2 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 7h$.

5 – Experimento realizado a 35°C, 180 bar e 5×10^{-5} kgCO₂/s.

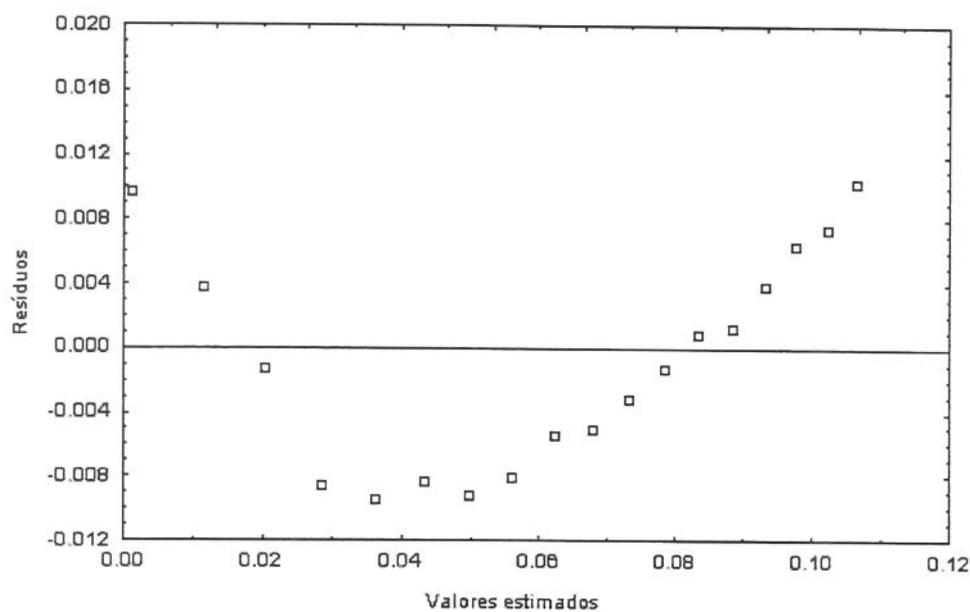


Figura 5.1 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 1h$.

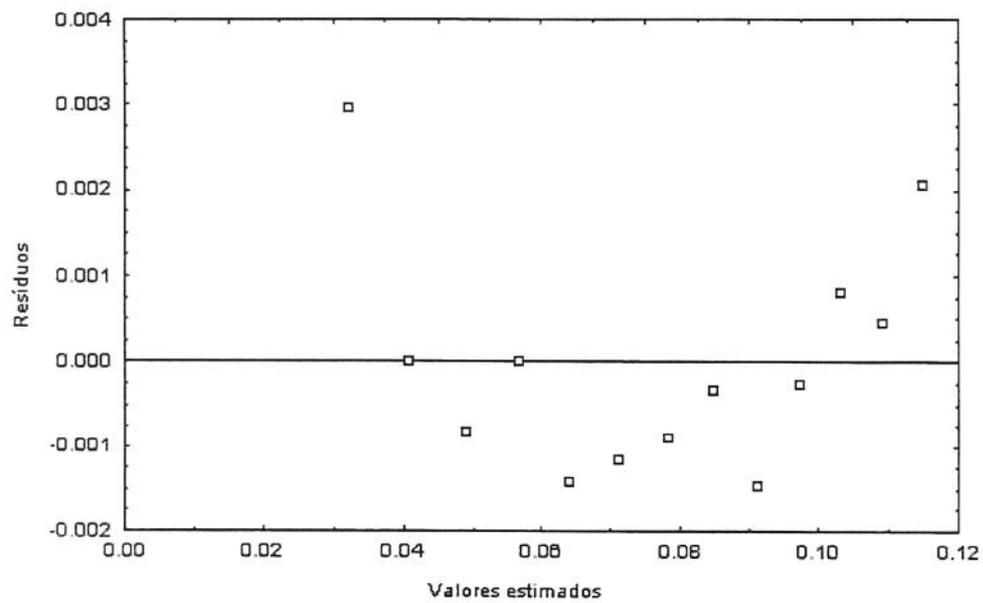


Figura 5.2 – Gráficos dos resíduos para o modelo $Fo < 0,05$ para $t > 8h$.

Anexo G – Programa utilizado para ajuste não linear do modelo para $F_0 > 0,05$

Aqui é apresentada a listagem do programa (SAS 6.12) utilizado no ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo utilizado por Gros para $F_0 > 0,05$

```

data gros;
    input X    T
          (ENTRADA DOS DADOS EXPERIMENTAIS)
    run;
proc nlin data=gros BEST=5 method=MARQUARDT;

L=0.375; (comprimento do leito)
Pi=3.1416;
Xo= (VALOR DE RAZÃO MÁSSICA INICIAL-Variou de experimento para experimento);

parms
    Xi=0 to Xo by 0,01
    D = 1e-7 to 1e-10 by 1e-2

model
    X=Xo-(Xo-Xi)*2*exp(((Pi**2)*D*T)/(4*(L**2)));

    _LOSS_ = ABS(X-(Xo-(Xo-Xi)*2*exp(((Pi**2)*D*T)/(4*(L**2)))))/C;

output      out=b      p=yhat      r=yres;

proc print
    var      yhat      T      X      yres;
run;

```


Anexo H – Modelo de Gros *et al* (1984) para $F_0 > 0,05$

Neste anexo são mostrados os resultados das modelagens dos dados experimentais utilizando o modelo de Gros para $F_0 > 0,05$ e os respectivos resíduos.

Nesta modelagem foi utilizado o programa listado no Anexo H onde os parâmetros de ajuste foram: razão mássica na interfase sólido/FSC (X_i) e coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}).

1 – Ensaio realizado a 15°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

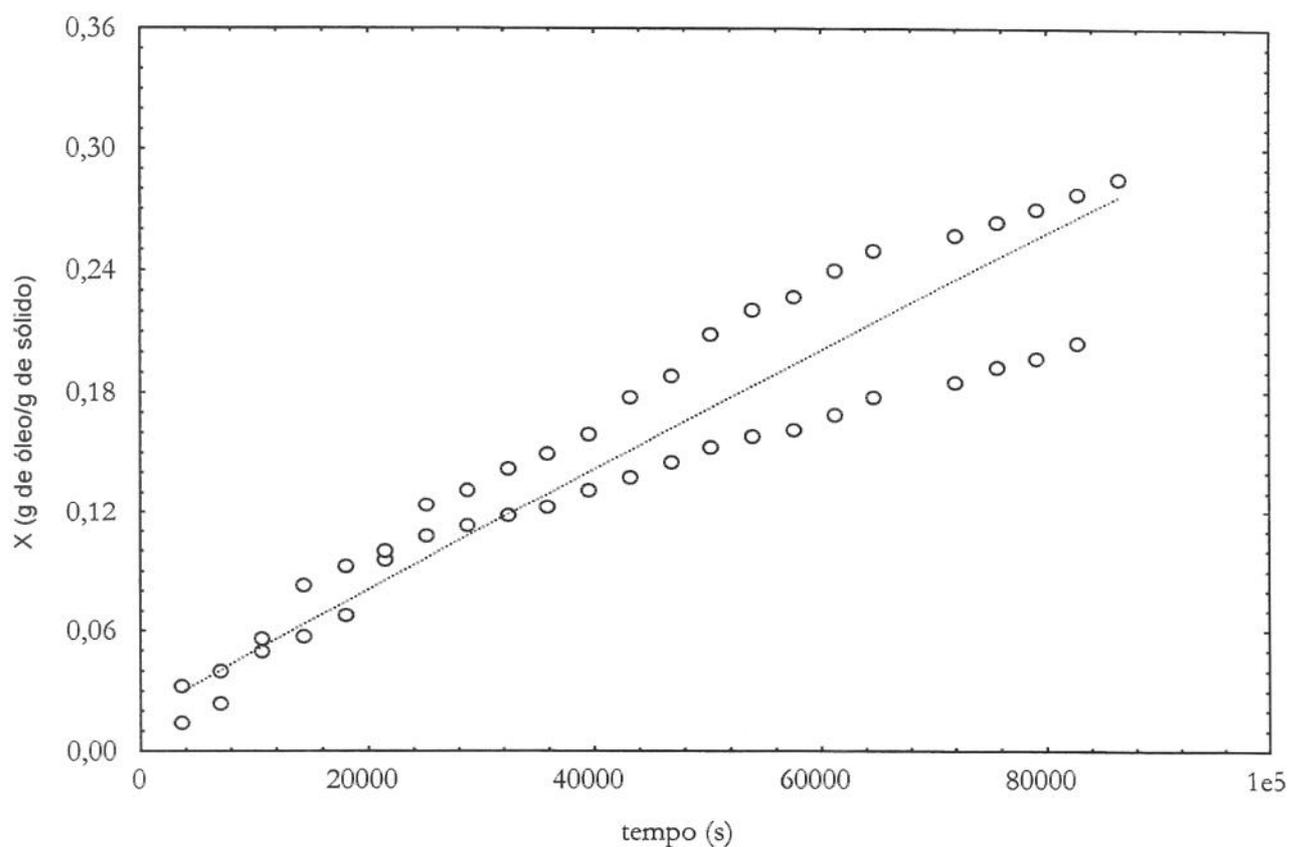


Figura 1.1 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros *et al* (1984) para $F_0 > 0,05$ para 15°C.

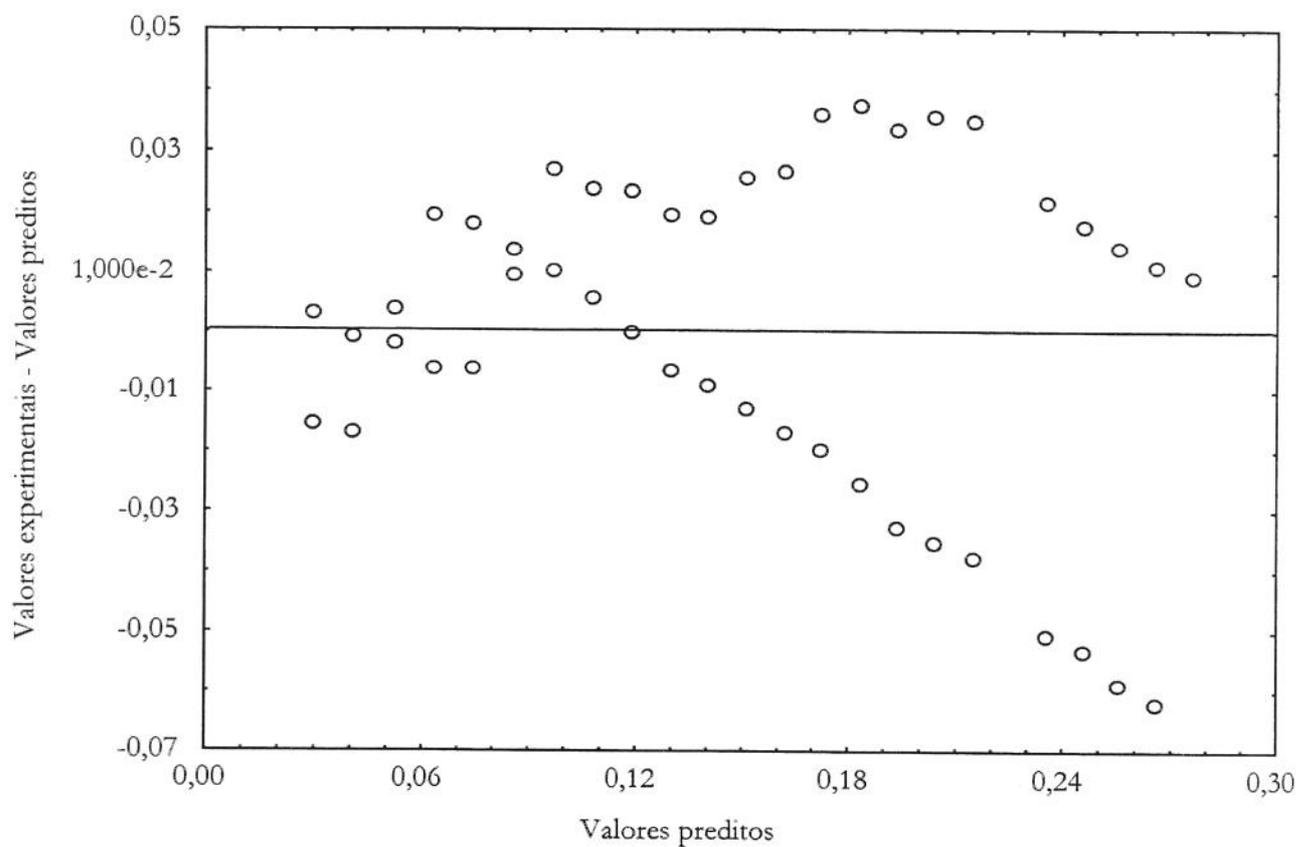


Figura 1.2 – Resíduos da modelagem do experimento realizado a 15°C

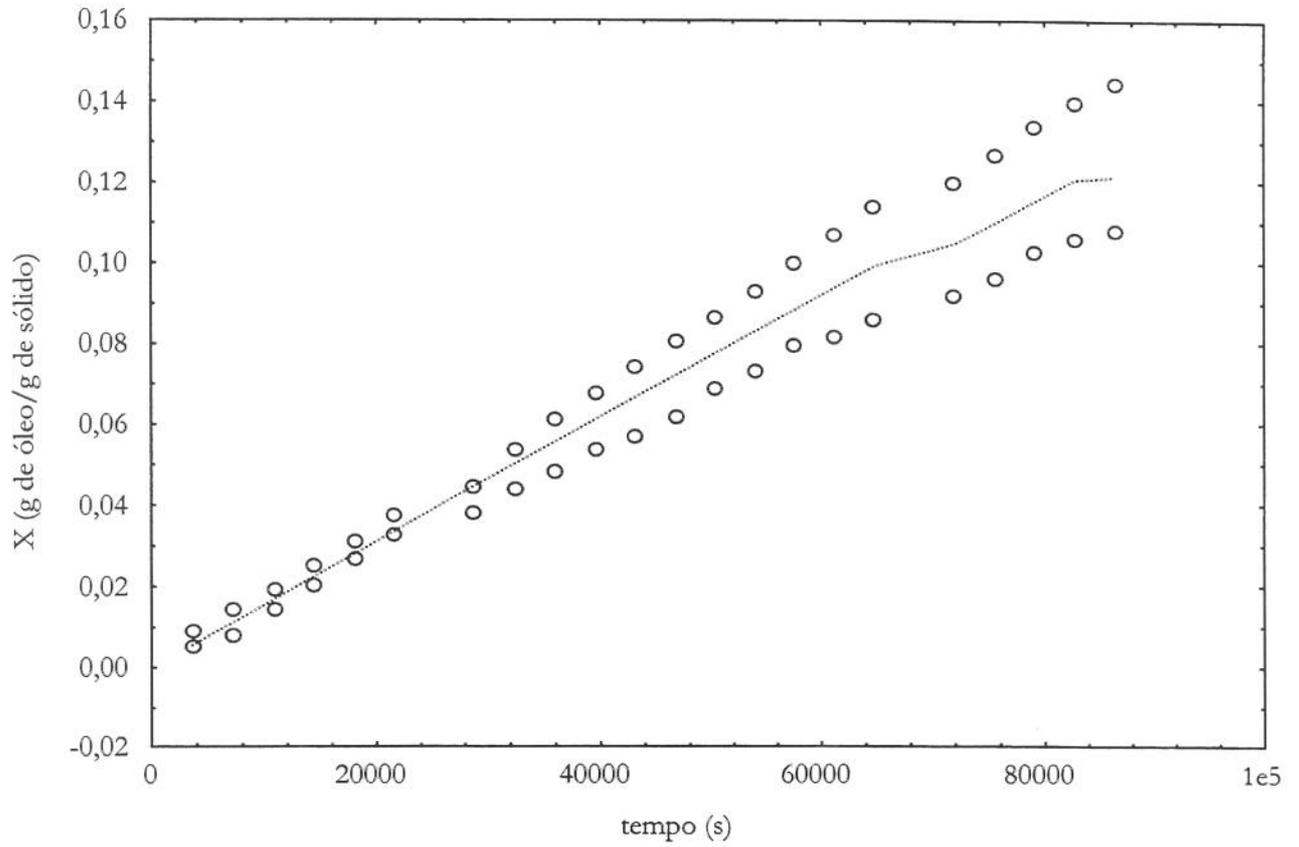
2 – Ensaio realizado a 20°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 2.1 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros et al (1984) para $Fo > 0,05$ para 20°C.

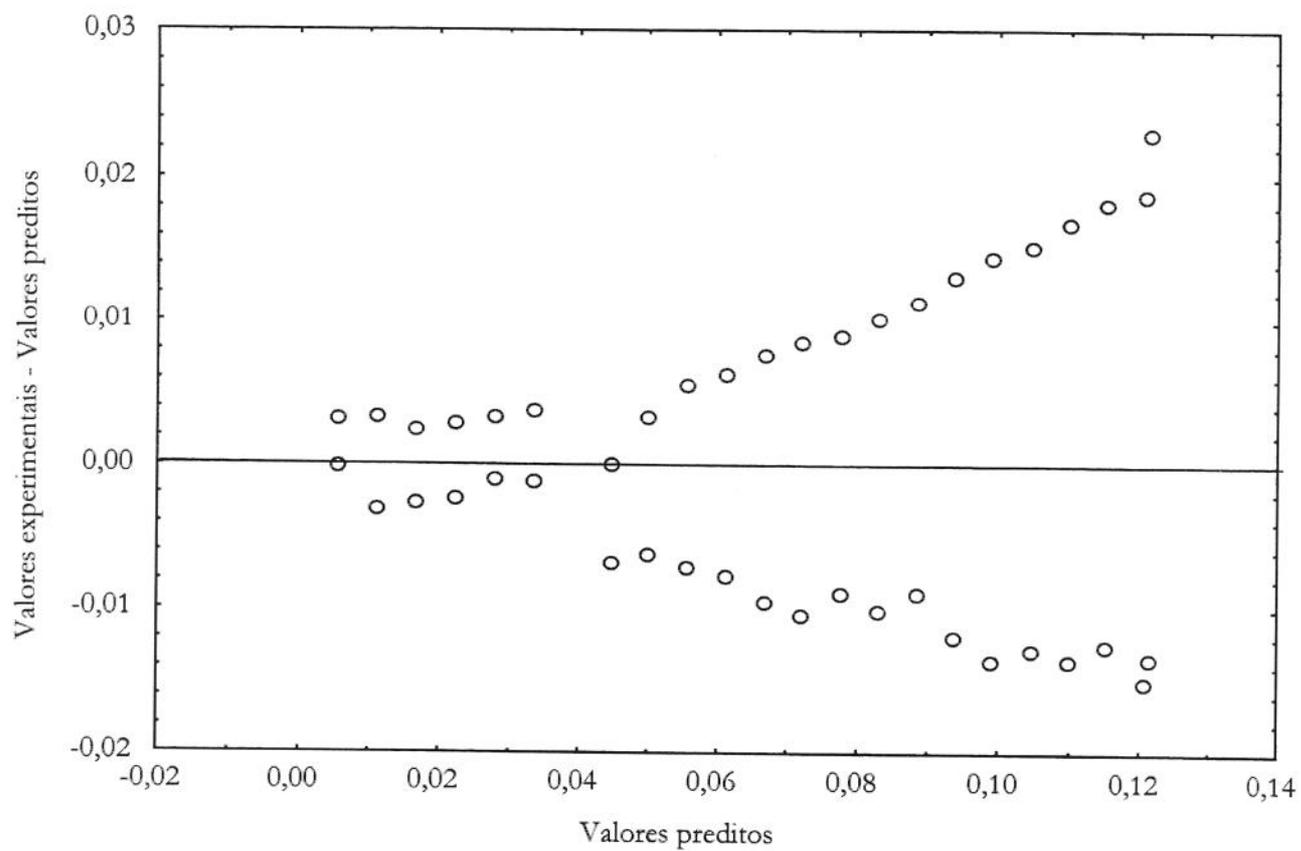


Figura 2.2 – Resíduos da modelagem do experimento realizado a 20°C

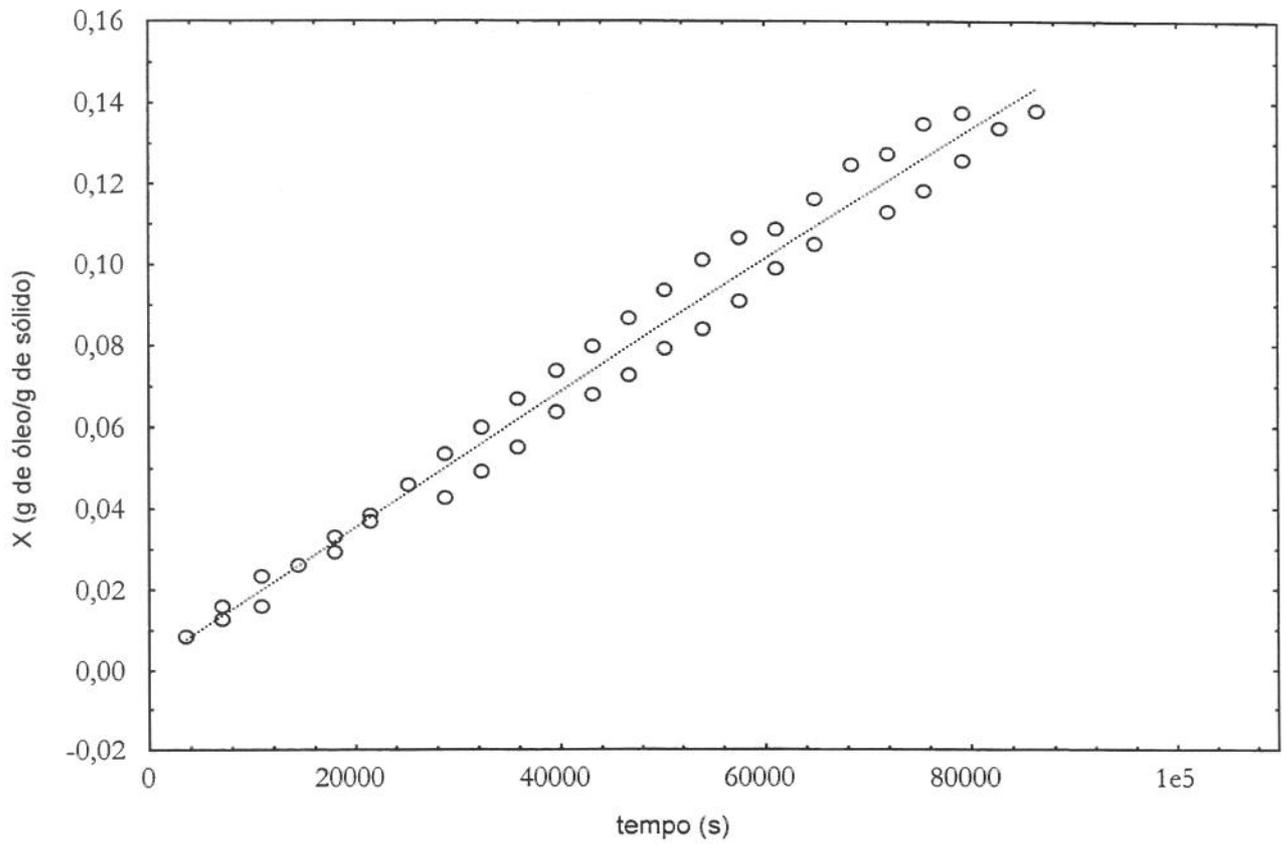
3 – Ensaio realizado a 25°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 3.1 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros et al (1984) para $Fo > 0,05$ para 25°C.

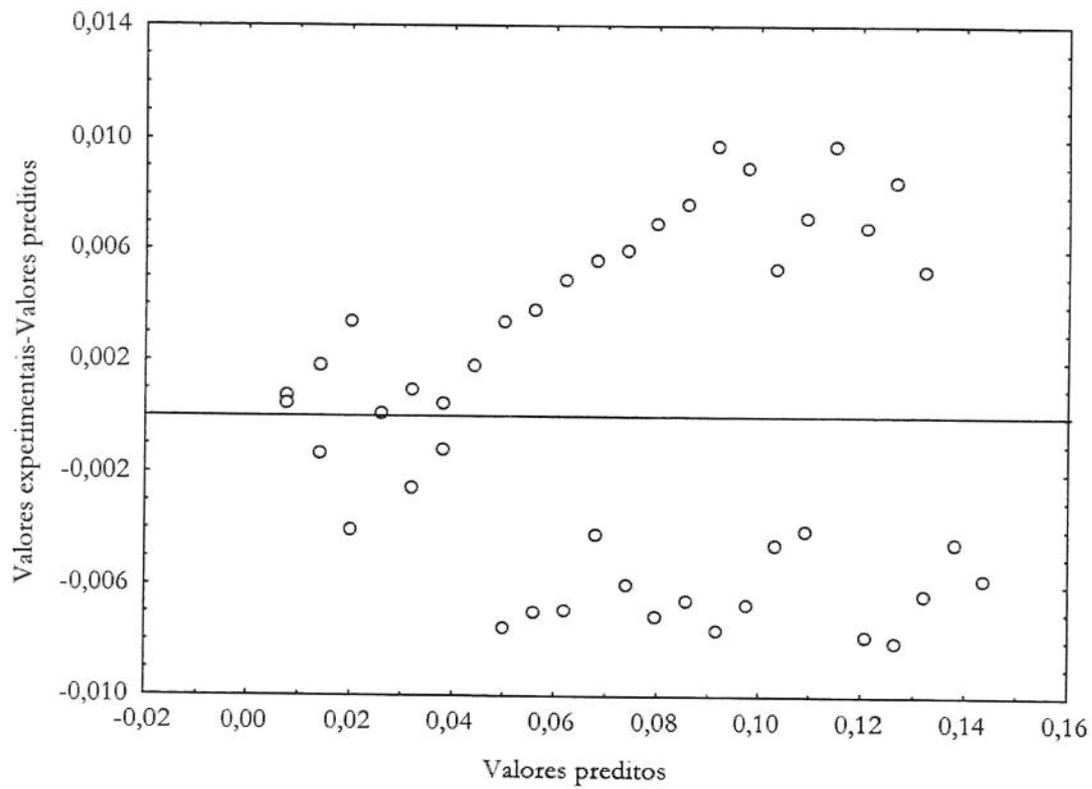


Figura 3.2 – Resíduos da modelagem do experimento realizado a 25°C

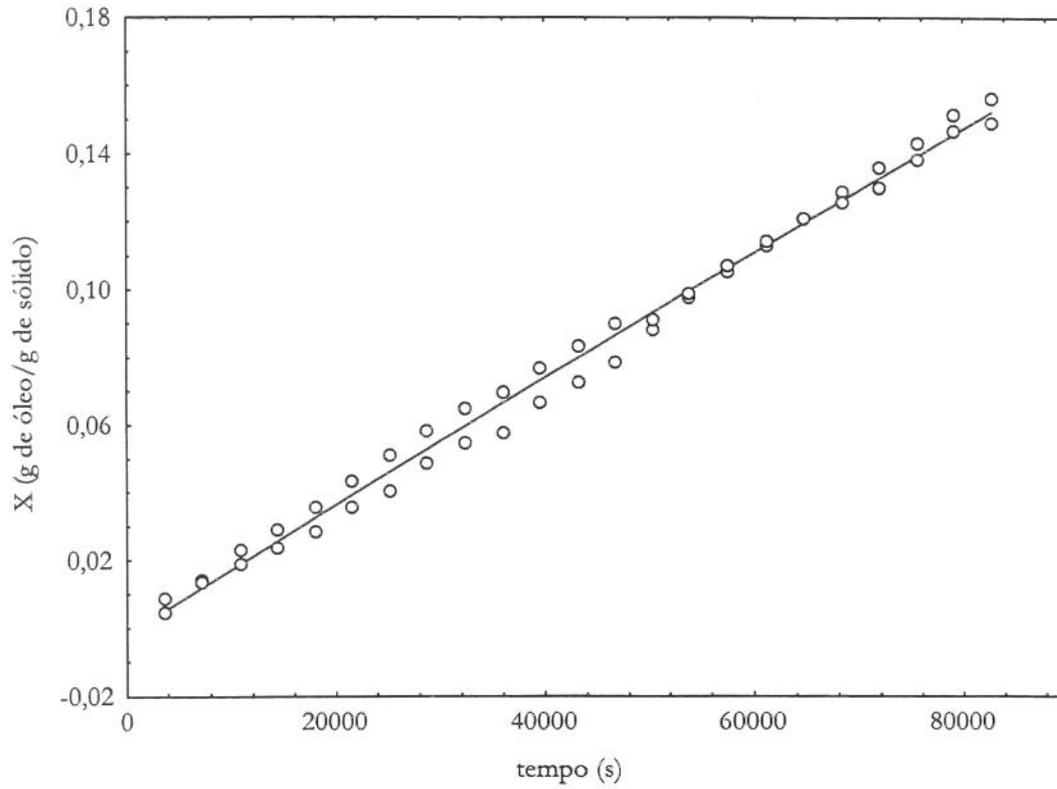
4 – Ensaio realizado a 30°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 4.1 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros et al (1984) para $Fo > 0,05$ para 30°C.

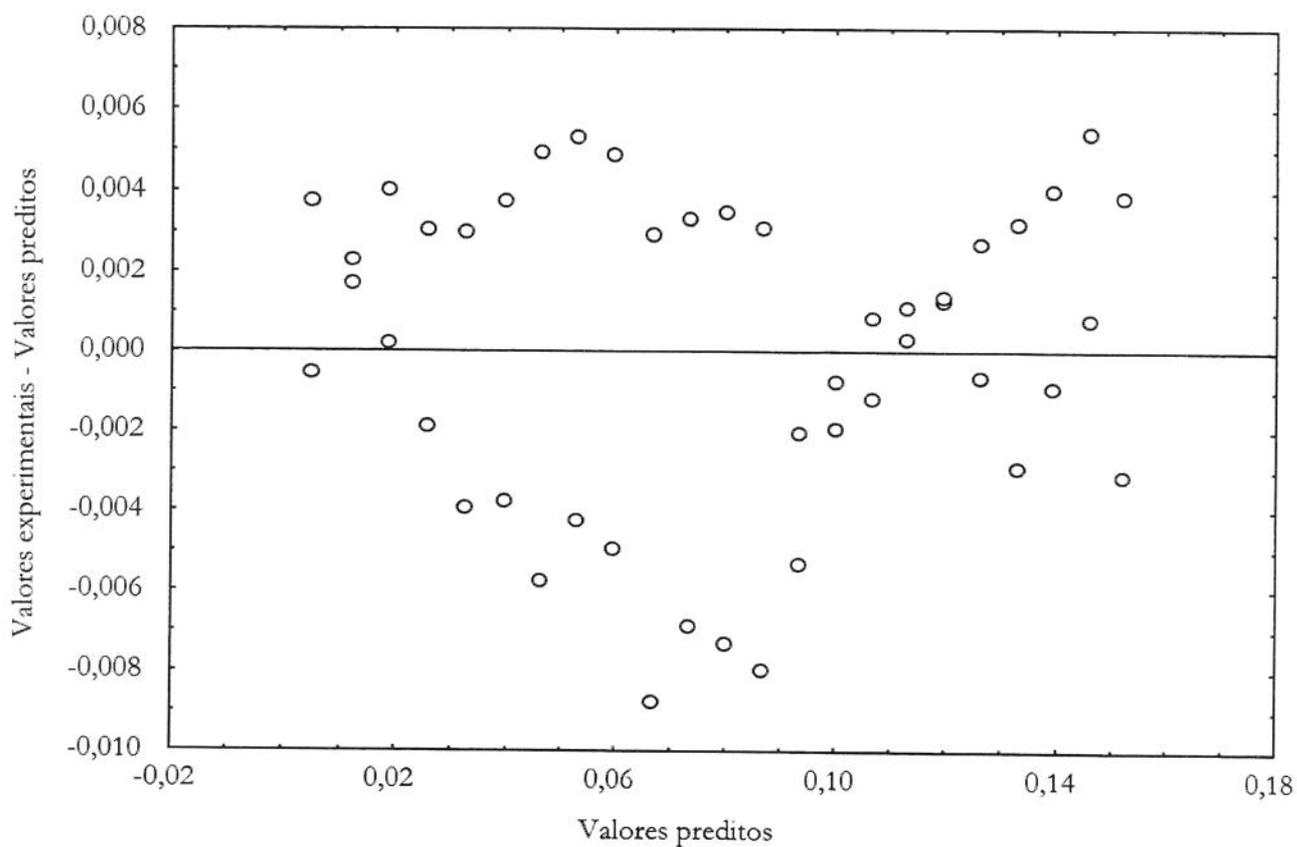


Figura 4.2 - Resíduos da modelagem do experimento realizado a 30°C

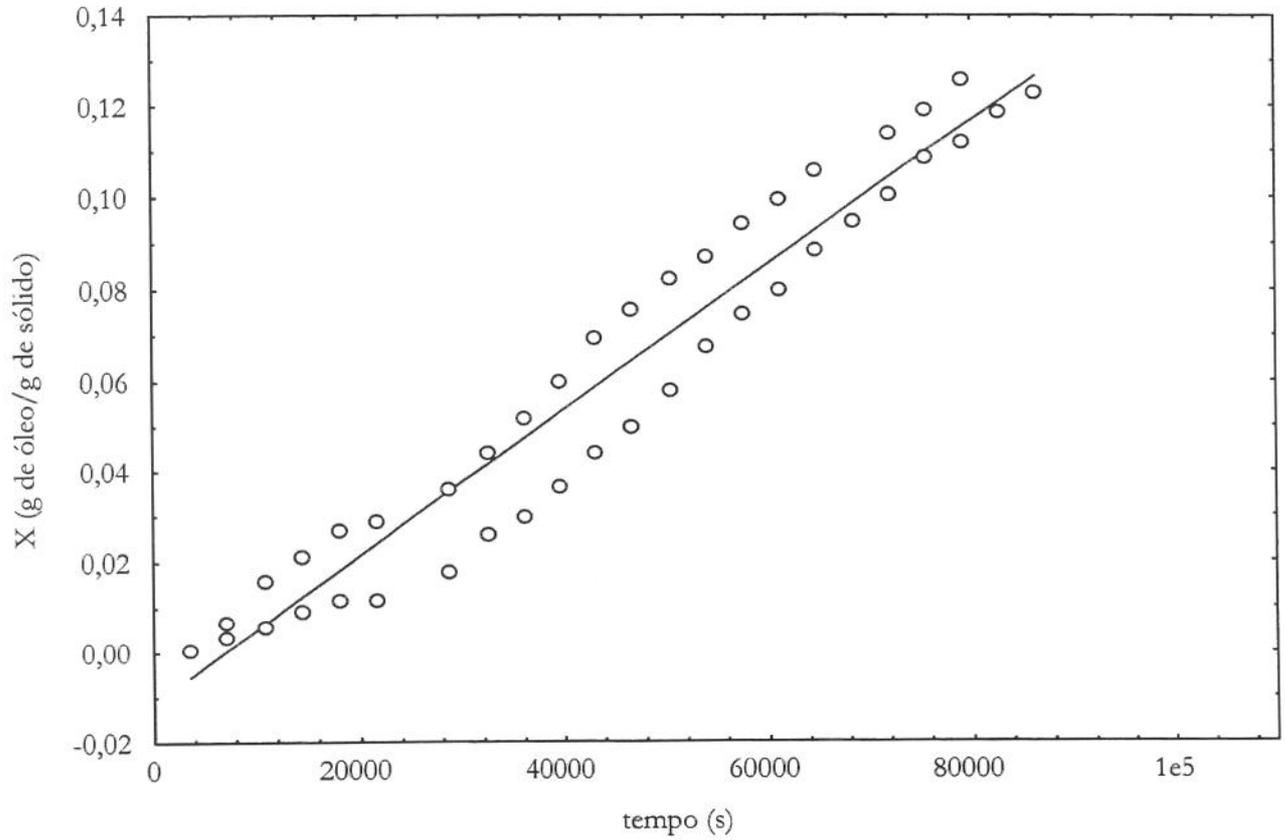
5 – Ensaio realizado a 35°C, 180 bar e 5×10^{-5} kg CO₂/s

Figura 5.1 – Gráfico dos dados experimentais e a modelagem utilizando o modelo de Gros et al (1984) para $Fo > 0,05$ para 35°C.

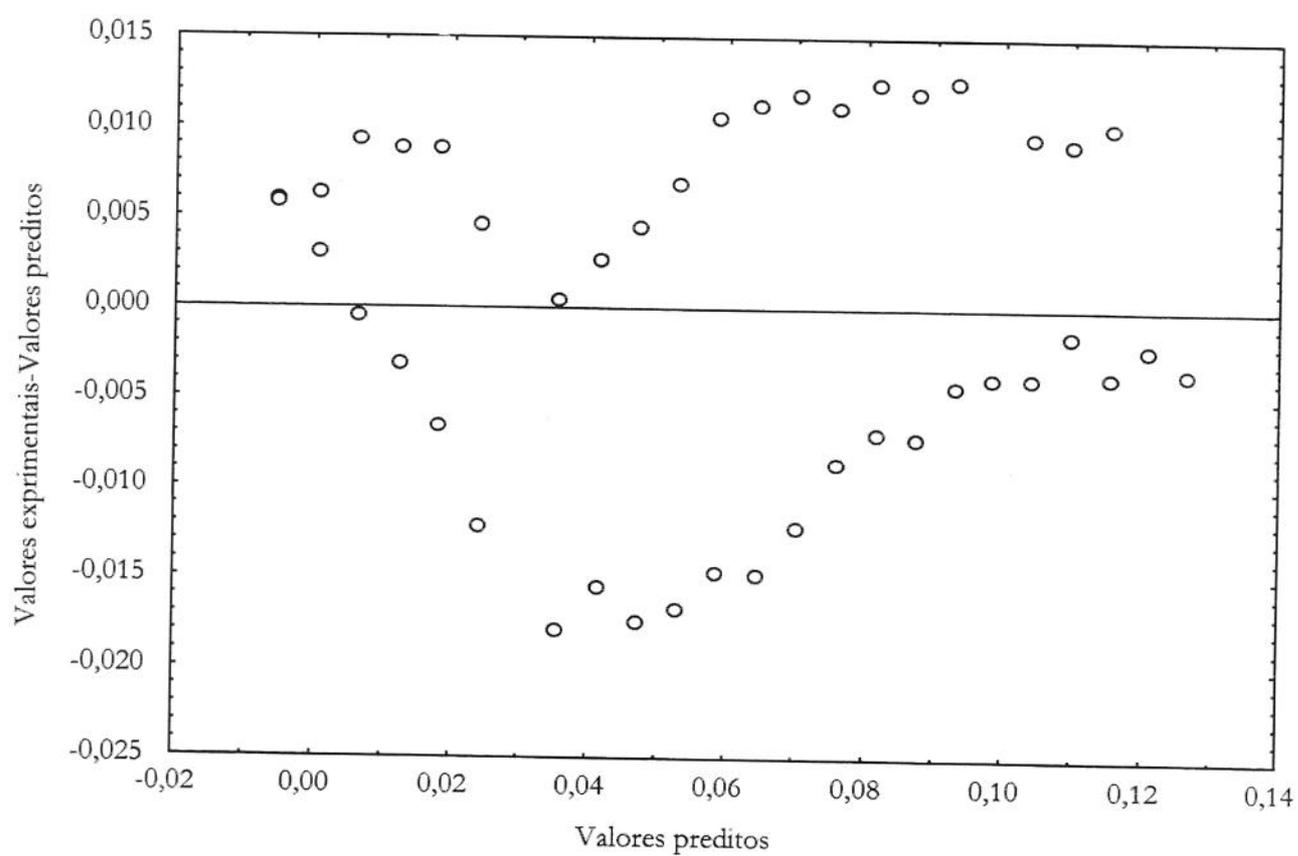


Figura 5.2 - Resíduos da modelagem do experimento realizado a 35°C