

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

Parcer

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Sandra Regina Sal-
vador Ferreira e aprovada pela Comissão
Julgadora em

SANDRA REGINA SALVADOR FERREIRA ⁿ

19.12.91.

Engenheira de Alimentos



EXTRACÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO

LÍQUIDO SUBCRÍTICO DE ÓLEO


ESSENCIAL DE PIMENTA-DO-REINO

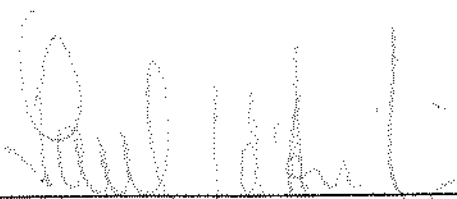
ORIENTADORA: Prof^a Dr^a MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES PETENATE ^x

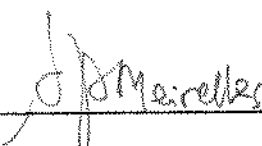
Tese apresentada à faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia de Alimentos.

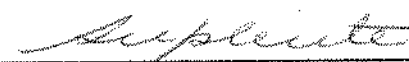
Campinas - SP - 1991

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávilla
(membro)


Prof. Dr. Antonio José Meirelles
(membro)


Prof.^a Dr.^a Florência Menegalli
(membro)

Campinas, 19 de dezembro de 1991.

AGRADECIMENTOS

- À Prof^ª Dr^ª Maria Angela de Almeida Meireles Petenate pela dedicada orientação, estímulo e amizade demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Prof. Fernando Cabral pela importante contribuição.
- Ao Prof. Dr. Ademir Petenate pelas valiosas sugestões.
- Ao técnico Ariovaldo Astini pela preciosa colaboração no desenvolvimento experimental deste trabalho.
- Às alunas Fabiana Queiróz e Roselene Coser pelo auxílio prestado.
- À Liquid Carbonic, na pessoa do engenheiro Ricardo Quaglio pela contribuição material.
- Ao CNPq, à CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro concedido para esta pesquisa.
- À ABIA pela doação das cópias deste trabalho.
- Aos colegas pela calorosa amizade e a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.
- Aos meus pais João Paulo e Beatriz pelo incentivo, compreensão e carinho, meu especial agradecimento.

" Toda ciência seria superflua, se a aparência exterior e a essência das coisas coincidissem diretamente."

KARL MARX

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iii
RESUMO.....	iv
SUMMARY.....	v
NOMENCLATURA.....	iv
CAPÍTULO I	
I - INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II	
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
II.1 - HISTÓRICO.....	06
II.2 - PROPRIEDADES DOS SOLVENTES GASOSOS.....	14
II.2.1 - CONDIÇÕES CRÍTICAS.....	15
II.2.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	18
II.2.2.1 - SOLUBILIDADE.....	22
II.2.2.2 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE.....	26
II.2.2.3 - SELETIVIDADE E PODER DE SOLVATAÇÃO.....	27
II.2.3 - ESCOLHA DO SOLVENTE.....	28
II.2.3.1 - DIÓXIDO DE CARBONO COMO SOLVENTE.....	31
II.3 - APLICAÇÕES.....	33
II.3.1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS.....	35
II.3.2 - APLICAÇÕES EM ALIMENTOS.....	37
II.4 - ESPECIARIAS.....	43
II.4.1 - ÓLEOS ESSENCIAIS E OLEORESINAS.....	44

II.4.2 - PIMENTA-DO-REINO.....	45
II.4.2.1 - TIPOS DE PIMENTA-DO-REINO.....	48
II.4.2.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	49
 CAPÍTULO III	
III - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	52
III.1 - TESTES PRELIMINARES.....	53
III.1.1 - MONTAGEM DO EQUIPAMENTO.....	53
III.1.2 - MATERIAL DE EXTRAÇÃO.....	58
III.2 - EQUIPAMENTO DE EXTRAÇÃO.....	60
III.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	64
III.4 - DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE SOLVENTE.....	69
III.5 - CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (SOLUBILIDADE).....	72
III.6 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	75
III.7 - POROSIDADE DO LEITO DE SÓLIDOS.....	75
III.7.1 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL DO SÓLIDO (PIMENTA-DO-REINO).....	76
III.7.2 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE.....	77
III.8 - DENSIDADE DO SOLVENTE.....	77
III.9 - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA.....	78
III.9.1 - CONDIÇÕES DO CROMATÓGRAFO.....	79
 CAPÍTULO IV	
IV - ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	80
IV.1 - BALANÇO GLOBAL DE MASSA.....	83
IV.2 - MODELAMENTO MATEMÁTICO QUE DESCREVE O PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	86
IV.2.1 - PERFIS DE CONCENTRAÇÃO NAS FASES SOLVENTE E SÓLIDA.....	87

IV.2.2 - CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	92
CAPÍTULO V	
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
V.1 - POROSIDADE DO LEITO DE SÓLIDOS.....	99
V.2 - CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	100
V.3 - SOLUBILIDADE OU CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (y^*).....	104
V.3.1 - EFEITO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NA SOLUBILIDADE.....	107
V.4 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	112
V.5 - FATORES QUE INFLUENCIAM A DINÂMICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	117
V.5.1 - EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE SÓLIDOS.....	117
V.5.2 - EFEITO DA VAZÃO DE SOLVENTE.....	122
V.5.3 - EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A DINÂMICA DO PROCESSO.....	127
V.5.4 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DINÂMICA DO PROCESSO..	129
V.7 - MODELAMENTO MATEMÁTICO.....	133
V.6.1 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE DE MASSA.....	134
V.6.1.1 - CORRELAÇÕES EMPÍRICAS.....	137
V.7.2 - PERFIS DE CONCENTRAÇÃO.....	144
V.7.3 - CURVAS DE EXTRAÇÃO PREDITAS PELO MODELO.....	149
CAPÍTULO VI	
VI - CONCLUSÕES.....	155
VI.1 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161
APÊNDICES.....	169

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA II.1 - DIAGRAMA PRESSÃO-TEMPERATURA PARA UM COMPONENTE PURO.....	16
FIGURA II.2 - GRÁFICO DE PRESSÃO REDUZIDA - DENSIDADE REDUZIDA PARA O DIÓXIDO DE CARBONO.....	21
FIGURA II.3 - SOLUBILIDADE DO NAFTALENO NO DIÓXIDO DE CARBONO.....	24
FIGURA II.4 - IDENTIFICAÇÃO DAS ÁREAS ÓTIMAS PARA ALGUMAS APLICAÇÕES DE EXTRAÇÃO USANDO DIÓXIDO DE CARBONO COM VARIÇÃO NO PODER DE SOLVATAÇÃO.....	29
FIGURA II.5 - PIPERINA E SEUS ISÔMEROS.....	51
FIGURA III.1a - CICLONE.....	56
FIGURA III.1b - "U".....	56
FIGURA III.2 - EQUIPAMENTO PARA EXTRAÇÃO A ALTA PRESSÃO.....	61
FIGURA III.3 - APARATO PARA COLETA DE ÓLEO PARA OS EXPERIMENTOS COM A PIMENTA-DO-REINO TIPO COMERCIAL.....	67
FIGURA III.4 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	70
FIGURA III.5 - RETAS AJUSTADAS À UMA CURVA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA EXTENSÃO DA ETAPA LINEAR.....	74
FIGURA V.1 - CURVA TÍPICA DE EXTRAÇÃO PARA A PIMENTA CHOCHA....	101
FIGURA V.2 - SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE PIMENTA-DO-REINO NO SOLVENTE EM DIVERSAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	109
FIGURA V.3 - CROMATOGRAMAS DO ÓLEO DE PIMENTA TIPO CHOCHA.....	113

FIGURA V.4 - CROMATOGRAMAS PARA A PIMENTA TIPO COMERCIAL.....	114
FIGURA V.5 - CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE SÓLIDOS.....	118
FIGURA V.6 - CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE SÓLIDOS.....	119
FIGURA V.7 - EFEITO DA VAZÃO DE SOLVENTE.....	123
FIGURA V.8 - EFEITO DA VAZÃO DE SOLVENTE.....	124
FIGURA V.9 - EFEITO DA PRESSÃO EM $T=289,2$ K ($T_r=0,951$).....	128
FIGURA V.10 - EFEITO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO PARA A PIMENTA CHOCHA EM 63,5 BAR ($P_r=0,860$).....	131
FIGURA V.11 - PERFIS SIMULADOS DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO LEITO.....	145
FIGURA V.12 - PERFIL SIMULADO DE CONCENTRAÇÃO NA FASE SOLVENTE.....	147
FIGURA V.13 - PERFIL SIMULADO DE CONCENTRAÇÃO NA FASE SÓLIDA.....	148
FIGURA V.14 - PERFIS SIMULADOS DE CONCENTRAÇÃO NAS FASES SOLVENTE E SÓLIDA.....	150
FIGURA V.15 - DADOS EXPERIMENTAIS E CURVA SIMULADA.....	151
FIGURA V.16 - DADOS EXPERIMENTAIS E CURVA SIMULADA.....	153
FIGURA V.17 - CURVAS SIMULADAS DE EXTRAÇÃO E PONTOS EXPERIMENTAIS DE DIVERSOS EXPERIMENTOS.....	154

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA II.1 - DADOS CRÍTICOS PARA SOLVENTES SUPERCRÍTICOS TÍPICOS	18
TABELA II.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS ASSOCIADAS A DIFERENTES ESTADOS DO FLÚIDO.....	19
TABELA II.3 - TEORES DE ÓLEO ESSENCIAL DOS PRINCIPAIS CONDIMENTOS E SEU PRINCIPAL COMPOSTO.....	46
TABELA V.1 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A PIMENTA-DO-REINO TIPO CHOCHA.....	97
TABELA V.2 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A PIMENTA-DO-REINO TIPO COMERCIAL.....	98
TABELA V.3 - DENSIDADE DO SÓLIDO E POROSIDADE DO LEITO.....	100
TABELA V.4 - SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE PIMENTA-DO-REINO.....	105
TABELA V.5 - DADOS DE SOLUBILIDADE PARA CONJUNTOS DE EXPERIMENTOS.....	107
TABELA V.6 - PROVÁVEIS COMPONENTES DO ÓLEO DE PIMENTA-DO-REINO TIPO COMERCIAL.....	116
TABELA V.7 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	135
TABELA V.8 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E NÚMEROS ADIMENSIONAIS.....	137

RESUMO

O processo de extração de essência de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico foi estudado para condições de operação de 63,5 a 73,5 bar e de 286,2 a 293,2 K.

Para o desenvolvimento deste estudo foi montado um equipamento de extração em leito fixo, adequado para operar com o solvente à alta pressão. O processo de extração consistiu na passagem de dióxido de carbono liquefeito, nas condições de operação, pelo leito fixo formado com pimenta moída.

O efeito das seguintes variáveis de operação foi estudado: temperatura, pressão, vazão de solvente, granulometria das partículas e porosidade do leito de sólidos.

Os valores calculados de solubilidade do óleo no solvente variaram de 0,055 a 0,084 kg óleo/kg CO₂. O coeficiente global volumétrico de transferência de massa apresentou valores entre 0,0628 e 0,2173 kg CO₂/m³s. Estes dados foram obtidos para vazões de solvente de 7,0 x10⁻⁶ a 23,3 x10⁻⁶ kg CO₂/s e para porosidades de 0,13 e 0,35. O solvente foi utilizado com densidade reduzida de 1,562 a 1,766.

Os dados experimentais foram utilizados para o modelamento matemático do extrator subcrítico de leito fixo.

SUMMARY

The extraction of black pepper essence using subcritical liquefied carbon dioxide has been studied. The operating conditions ranged from 63.5 to 73.5 bar and from 286.2 to 293.2 K.

The equipment used was a fixed bed extractor, suited to be operated at high pressures. The extraction process consisted in letting the carbon dioxide to pass through the fixed bed formed with grinded black pepper.

The effects of the following operating conditions were studied: temperature, pressure, solvent flow rate, particle size and porosity of the bed of solids.

The calculated solubility of the oil in the solvent varied from 0.055 to 0.084 kg oil/kg CO₂. The overall volumetric mass transfer coefficient ranged from 0.0628 to 0.2173 kg CO₂/m³s. These data were obtained for solvent flow rate from 7.0 × 10⁻⁶ to 23.3 × 10⁻⁶ kg CO₂/s and for porosities of 0.13 and 0.35. The solvent has been used with reduced density ranging from 1.562 to 1.766.

The experimental data were used in the modelling of the subcritical fixed bed extractor.

NOMENCLATURA

- A - Área da secção transversal do leito de sólidos [m]
- d - Comprimento equivalente = diâmetro da partícula de sólido [m]
- d_a - Densidade aparente do leito de sólidos [kg sólido/m³]
- D_{AB} - Difusividade do soluto no solvente [m²/s]
- D_p - Diâmetro das partículas de sólido [m]
- d_r - Densidade real do sólido [kg sólido/m³]
- H - Comprimento total do leito = 0,648 [m]
- h - Posição no leito de sólidos [m]
- h_s - Posição final do extrator = H [m]
- h^* - Posição relativa à frente de concentração mínima [m]
- k - Taxa de deslocamento do perfil de concentração [Adimensional]
- K_a - Coeficiente global volumétrico de transferência de massa [kg CO₂/m³.s]
- k_L - Coeficiente de transferência de massa [m/s]
- M - Massa total de solvente que sai do extrator [kg CO₂]
- \dot{M} - Vazão de solvente [kg CO₂/s]
- M_s - Massa total de óleo extraída [kg óleo]
- N_a - Número de moles da água [Moles]
- N_{CO_2} - Número de moles do dióxido de carbono [Moles]
- N_t - Número de moles totais [Moles]
- P - Pressão [Bar]
- P_a - Pressão da água [Bar]

- P_a^v - Pressão de vapor da água [Bar]
 P_c - Pressão crítica [Bar]
 P_{CO_2} - Pressão do dióxido de carbono [Bar]
 P_r - Pressão reduzida [Adimensional]
 P_t - Pressão total [Bar]
 PM - Peso molecular [kg/kmol]
 PM_{CO_2} - Peso molecular do dióxido de carbono [kg CO₂/kmol]
 R - Constante universal dos gases = 83,14 [Bar/Mol.K]
 Re - Número de Reynolds [Adimensional]
 Sc - Número de Schmidt [Adimensional]
 Sh - Número de Sherwood [Adimensional]
 T - Temperatura [K]
 t - Tempo [s]
 t^* - Tempo para que a frente de concentração no sólido atinja o seu valor mínimo (X_A^m) [s]
 T_c - Temperatura crítica [K]
 t^f - Tempo para extração total [s]
 Tr - Temperatura reduzida [Adimensional]
 U - Velocidade mássica [m/s]
 v - Velocidade intersticial do solvente = U/ϵ [m/s]
 V_A - Volume molar
 V_c - Volume crítico [m³/kmol]
 V_{desl} - Volume de água deslocado
 X_A - Fração mássica do óleo na matriz sólida (massa de óleo/massa da matriz sólida livre de óleo) [kg óleo/kg sólido]
 $x_{água}$ - Fração molar da água
 X_A^0 - Concentração inicial de óleo na fase sólida [kg óleo/kg

sólidos]

- X_A^m - Concentração mínima de óleo na fase sólida [kg óleo/kg sólidos]
- Y_A - Fração mássica do óleo no solvente (massa de óleo/massa de solvente [kg óleo/kg solvente])
- Y_A^* - Fração mássica de equilíbrio do óleo na fase solvente (Solubilidade) [kg óleo/kg CO_2]
- Z - Tempo que indica a posição da frente de concentração [s]
- Z_s - Tempo no qual a concentração mínima atinge o final do extrator [s]

LETRAS GREGAS

- ϵ - Porosidade do leito de sólidos [adimensional]
- ϕ - Fator de associação do solvente [Adimensional]
- μ - Viscosidade do solvente [kg CO_2 /m.s]
- μ_0 - Viscosidade do solvente à baixa pressão [kg CO_2 /m.s]
- ρ - Densidade [kg/m³]
- ρ_c - Densidade crítica [kg/m³]
- ρ^f - Densidade do solvente [kg CO_2 /m³]
- ρ_r - Densidade reduzida [Adimensional]
- ρ^s - Densidade do sólido [kg sólido/m³]
- φ - Viscosidade de colisão [Adimensional]
- ω - Fator acêntrico [Adimensional]

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

O estímulo ao desenvolvimento de técnicas alternativas para processos industriais convencionais é devido em parte à crescente crise energética mundial. Além deste fator, o maior interesse por produtos "naturais", ou seja, de qualidade superior e isentos de substâncias tóxicas, têm se tornado requisito básico para a implantação de novas pesquisas, principalmente nos países do primeiro mundo.

Nas últimas décadas muitas pesquisas industriais e acadêmicas têm sido realizadas para a investigação de processos que utilizam gases pressurizados como solventes em operações de extração e/ou separação. O interesse por estes solventes advém de observações experimentais que comprovam o aumento no poder de solvatação de muitos gases quando comprimidos à condições próximas ao ponto crítico [McHUGH & KRUKONIS, 1986]. Além disto, estes processos podem atender às demandas de otimização do consumo de energia e conservação das características naturais dos produtos.

Os processos de extração que utilizam gases pressurizados, são técnicas que exploram o poder de solubilização dos agentes de extração, a temperaturas e pressões próximas do ponto crítico destes solventes. Estas operações envolvem altas taxas de transferência de massa devido às propriedades favoráveis de transporte destes fluidos (ver item II.2).

São inúmeras as áreas onde as operações de extração e/ou separação que utilizam solventes pressurizados vem crescendo

em importância. Dentre elas podemos citar a de química fina, a farmacêutica e a de alimentos, onde a qualidade do produto final é fator determinante. Para estas áreas o solvente gasoso mais empregado é o dióxido de carbono devido as suas propriedades críticas amenas, a atoxicidade e o baixo custo.

As operações de separação com gases pressurizados (sub e supercríticos) atendem as exigências das áreas citadas, pois os produtos finais obtidos são isentos dos solventes empregados. Isto ocorre devido a facilidade de separação soluto-solvente, proveniente da completa volatilização do solvente.

Os compostos de alta volatilidade mais representativos das indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos são os utilizados como veículos incrementadores das sensações organolépticas. Estas substâncias, de baixa pressão de vapor, se apresentam principalmente na forma de aromatizantes e especiarias.

As especiarias apresentam grande importância histórica, como a pimenta-do-reino, que no século XIII foi empregada como moeda devido a falta de ouro [DZIERZAK, 1989], e que hoje figura como o condimento mais largamente utilizado no mundo. Sua importância comercial vem de tempos remotos, continuando até a atualidade com sua comercialização "in natura" e na forma de extratos.

A pimenta-do-reino tem grande valor comercial para o Brasil, que é um dos maiores exportadores mundiais do produto "in natura". Apesar da grande produção nacional, o Brasil é um dos países importadores dos "extratos" de pimenta-do-reino, uma vez que a produção destes produtos é insuficiente para o consumo

interno.

Todos estes fatores possibilitaram a escolha do estudo da transferência de massa na extração com dióxido de carbono líquido subcrítico da essência de pimenta-do-reino, como tema deste trabalho. Para tanto, foi montado um equipamento de extração em leito fixo onde podem ser controladas a temperatura e pressão de operação e obtidas as seguintes condições: vazão de solvente, porosidade do leito de sólidos e granulometria das partículas.

Este estudo tem por objetivos a obtenção de uma metodologia experimental adequada, que permita a determinação das condições ótimas de extração e a verificação, através de análises cromatográficas, da seletividade do dióxido de carbono. Outro objetivo deste estudo é o desenvolvimento de um modelo matemático que possibilite a descrição do processo de extração de essência de pimenta-do-reino.

O estudo de todos os fatores que envolvem o processo extrativo vai possibilitar o desenvolvimento de uma tecnologia de ponta aplicada aos recursos existentes no País. O emprego desta técnica e o desenvolvimento de novas pesquisas podem facilitar a exploração de nossos recursos internos de uma forma mais eficiente e, conseqüentemente, mais compensadora.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - HISTÓRICO

Nas últimas décadas, em especial nas de 70 e 80, os princípios básicos das técnicas de extração com solventes pressurizados tiveram rápido avanço. O principal motivo deste avanço tecnológico se deve às características desta técnica, além do aumento das exigências mercadológicas.

Mesmo que o interesse por estas técnicas tenha sido despertado recentemente, o conhecimento de seus fundamentos básicos data do início do século passado. Por exemplo, o Barão Cagniard de la Tour determinou em 1822 o ponto crítico de uma substância [McHUGH & KRUKONIS, 1986]. Além disto, a comprovação da existência de gases liquefeitos, incluindo o dióxido de carbono, é muito anterior a qualquer estudo de suas aplicações e foi apresentada por FARADAY em 1823. Posteriormente, em 1945, foram desenvolvidas bombas para produzir dióxido de carbono líquido em grande escala [GRIMMETT, 1981].

Apesar destes conhecimentos anteriores, foi somente em 1861 que GORE publicou dados de solubilidade do naftaleno, do iodo e do canfrêno no dióxido de carbono liquefeito e foi esta a primeira publicação sobre o uso de dióxido de carbono líquido como solvente [GRIMMETT, 1981; McHUGH & KRUKONIS, 1986 e SCHULTZ & RANDALL, 1970].

A utilização de fluidos supercríticos para a dissolução de materiais relativamente não voláteis (materiais sólidos de baixa pressão de vapor) foi inicialmente observada por HANNAY & HOGART em 1879. O conceito de fluidos supercríticos foi reconhecido com a dissolução do iodeto de potássio em etanol supercrítico [McHUGH & KRUKONIS, 1986; RIZVI *et alii*, 1986a; WILLIAMS, 1981].

Ainda em 1879, AMAGAT descreveu um método para comprimir gases até 405 bar usando colunas de mercúrio. Em 1891, CAILLET gerou pressões maiores com colunas de mercúrio alcançando o topo da Torre Eiffel. Em 1896 VILLARD descreveu o fenômeno de solubilidade dos fluidos supercríticos enfatizando a habilidade do metano, etileno, dióxido de carbono e óxido nitroso em dissolver hidrocarbonetos líquidos e sólidos [McHUGH & KRUKONIS, 1986].

Alguns trabalhos subsequentes também tiveram importância no desenvolvimento desta técnica de extração, como o trabalho de BÜCHNER (1906) sobre o comportamento da solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono [McHUGH & KRUKONIS, 1986]. BÜCHNER também concluiu que a solubilidade de materiais orgânicos de baixa volatilidade em dióxido de carbono supercrítico apresentam ordem de magnitude superior à esperada se fosse considerada somente o efeito da pressão de vapor [RIZVI *et alii*, 1986a].

O conceito de fluidos supercríticos também foi reconhecido por NIGGLI (1912) e INGERSON (1934) ao afirmarem que o poder de solvatação destes solventes pode estar envolvido nos processos geológicos através da influência da água nas formações

rochosas e por LANCY (1932), KATZ (1940) E GERBER (1963) com a constatação da influência do metano na formação e migração do petróleo [WILLIAMS, 1981].

A primeira patente envolvendo o princípio da extração supercrítica foi obtida por ETAIX em 1917 e se refere a transferência do aroma do café torrado e moído para o café solúvel em pó, utilizando nitrogênio gasoso frio. Seguindo esta, outras patentes foram concedidas, como a de FARBEN (1930) sobre a extração com amônia líquida de café para a produção de café solúvel; a de HORVATH (1939) para a concentração de café e suco utilizando dióxido de carbono e nitrogênio, nos estados líquido e gasoso; além de duas patentes de BRANDT (1942; 1944), referentes ao uso de solventes polares como o dióxido de enxofre e o óxido de etileno para a transferência de aroma de café torrado para café instantâneo [SCHULTZ & RANDALL, 1970].

Inúmeras outras patentes concedidas na primeira metade do século sugeriam a utilização de solventes pressurizados, como o dióxido de carbono, nos estados líquido e supercrítico. Dentre estas, podemos citar as patentes para a extração de compostos de alto peso molecular (PILAT & GODELEWIC, 1936) e para a extração de óleos e gorduras (DICKINSON, 1947; GROLL, 1953; PALMER & FRANWOOD, 1950) [STAHL, SCHÜTZ & MANGOLD, 1980].

Dados de equilíbrio líquido-vapor em misturas de hidrocarbonetos a alta pressão começaram a ser obtidos na década de 30. Estes dados foram apresentados inicialmente por SAGE (1936) e KAY (1938) [RIZVI *et alii*, 1986a; WILLIAMS, 1981]. Ainda em 1936, QUIN *et alii* publicaram um livro exclusivamente sobre o

dióxido de carbono, o que possibilitou um maior conhecimento sobre este importante solvente [SCHULTZ & RANDALL, 1970].

As técnicas para utilização do dióxido de carbono líquido como solvente de materiais orgânicos foram estabelecidas por FRANCIS [1954; 1955]. Em 1954, FRANCIS determinou a solubilidade mútua de 261 compostos em dióxido de carbono líquido, nas condições de 65 bar e 298,2 K considerando a separação de hidrocarbonetos dicíclicos de misturas com hidrocarbonetos alifáticos e monocíclicos. Também apresentou diagramas triangulares para 464 sistemas ternários envolvendo o dióxido de carbono. Das 261 substâncias estudadas, cerca de 50 % são miscíveis no dióxido de carbono líquido, comprovando a grande capacidade de solubilização deste solvente. FRANCIS também verificou a importância da utilização de co-solventes na efetivação das propriedades de solubilização dos solventes [FRANCIS, 1954; SCHULTZ & RANDALL, 1970; RIZVI *et alii*, 1986a].

Pesquisando a utilização de co-solventes, FRANCIS [1955] afirmou que eles atuam na diluição do óleo aumentando sua solubilidade no dióxido de carbono. Além disto, apresentou 132 co-solventes com possibilidades de utilização em vários processos.

Estes trabalhos de FRANCIS podem ser empregados como referência quando se utiliza o dióxido de carbono como solvente, tanto no estado líquido como no supercrítico, pois os resultados obtidos para o estado líquido são comparáveis com o estado supercrítico quanto à regra de solubilidade.

As pesquisas na área de refinação do petróleo forneceram grande avanço no campo dos solventes gasosos a alta

pressão. Isto pode ser comprovado através da primeira proposta de aplicação prática realizada por MESSMORE em 1947, que obteve uma patente para a separação dos óleos do petróleo, utilizando fluido supercrítico; ou por inúmeros artigos, como o de BASTA (1984), que utilizou a extração supercrítica de óleos residuais para a remoção de produtos mais leves do óleo cru, provenientes da destilação comercial. Além disto, vários pesquisadores russos (ZHUZE, 1959; 1960; ZHUZE & YUSHKEVICH, 1957a; b; ZHUZE & SUFROVNA, 1958) descreveram a utilização de hidrocarbonetos leves supercríticos para a separação e a resinação do petróleo [RIZVI *et alii*, 1986a].

Em 1955 TODD & ELGIN propuseram que a compressão de um gás sobre uma mistura de compostos pode dissolver seletivamente um composto, permitindo a remoção deste da mistura. Esta conclusão partiu de estudos de solubilidade e equilíbrio de fase de ácidos graxos e álcoois de alto peso molecular. ELGIN & WEINSTOCK (1959) propuseram um método para separar misturas orgânicas em frações ricas em água e em compostos orgânicos [RIZVI *et alii*, 1986a].

As extrações de componentes de alimentos com fluidos supercríticos começaram a ser estudadas no início dos anos 70. Muitas patentes resultaram destes primeiros estudos, compreendendo a extração supercrítica de lúpulo, café, chá, tabaco e especiarias. Dentre estas podemos citar as patentes de ROSELIUS *et alii*, 1972a; b; 1973a; b; VITZTHUM & HUBERT, 1972; 1973; 1976; VITZTHUM *et alii*, 1975; 1976; ZOSEL, 1971; 1972; 1974; 1975 [RIZVI *et alii*, 1986a].

A primeira planta para produção em larga escala utilizando fluido supercrítico para sistemas de alimentos foi

desenhada para a remoção da cafeína de grãos de café verde, com o dióxido de carbono como solvente. Esta planta começou as atividades em 1979 na Alemanha Ocidental [RIZVI *et alii*, 1986a].

O crescente interesse nesta área, gerou inúmeras publicações envolvendo solventes gasosos, para as mais diversas aplicações (ver item II.3). Além dos artigos de aplicações, muitos pesquisadores publicaram revisões sobre a extração supercrítica. Segundo WILLIAMS [1981], várias destas revisões são de destaque, como a de PAUL & WISE (1971) que discute as bases físicas das operações supercríticas em relação a destilação e a extração convencional, mostrando possíveis áreas de aplicação e a de IRANI & FUNK (1977) que descreve os avanços na análise termodinâmica e nos dados experimentais. WILKE [1978] apresentou uma revisão sobre as características gerais e as aplicações dos fluidos supercríticos. Ainda em 1978, SCHNEIDER discorreu sobre os princípios físico-químicos da extração supercrítica, onde os importantes tipos de diagramas de fase são tratados [SCHNEIDER, 1978]. Diversas utilizações da extração supercrítica e os princípios básicos que regem esta operação foram abordados por BOTT [1980].

WILLIAMS [1981] publicou um artigo que descreve a teoria da extração supercrítica, com a apresentação de dados críticos de vários solventes, a classificação do comportamento de fase de sistemas binários e a descrição de várias aplicações, como a descafeinização do café, a extração de lúpulo, especiarias e tabaco, o fracionamento de misturas de alto ponto de ebulição, a separação das frações pesadas do petróleo, a recuperação de óleo,

a extração de depósitos minerais, a extração supercrítica no processamento do carvão e a extração de celulose com acetona supercrítica. Além disto, o processo de extração supercrítica é comparado com a destilação e a extração convencional.

BRUNNER & PETER [1982] classificaram o estado termodinâmico do agente de extração para vários processos de separação e apresentaram uma descrição da extração de componentes voláteis do carvão e do processamento de gorduras naturais (remoção de ácidos e desodorização), enfatizando a capacidade e a seletividade dos gases supercríticos para substâncias de baixa volatilidade.

BROGLE [1982] descreveu as características do dióxido de carbono como solvente e apresentou suas possibilidades de aplicação. BOTT [1982] listou as vantagens e desvantagens, os fundamentos teóricos e os aspectos práticos da utilização do dióxido de carbono como solvente em processos de extração.

Em trabalhos mais recentes, a abordagem dada a extração supercrítica tem caráter mais específico, como no artigo de JOSHI & PRAUSNITZ [1984], onde são discutidas as considerações para o uso de misturas de solventes na extração supercrítica, ressaltando as vantagens e citando aplicações destas misturas.

Também em 1984, FRANCK discorreu sobre as propriedades físico-químicas dos fluidos supercríticos, apresentando a solubilidade e a miscibilidade de vários compostos nestes fluidos. SUBRAMANIAM [1985] publicou uma extensa revisão sobre as reações em fluidos supercríticos, com uma discussão sobre o comportamento de fase a alta pressão.

HOYER [1985] escreveu sobre as características dos fluidos supercríticos, dando destaque a propriedade de retrogradação, que é exemplificada pela solubilidade do naftaleno no dióxido de carbono à diferentes temperaturas.

A investigação da cinética de transferência de massa em extração supercrítica foi realizada por EGGERS, SIEVERS & STEIN [1985], através do ajuste de uma equação de estado para os dados experimentais, no cálculo do equilíbrio de fase do sistema dióxido de carbono-óleo de semente. O processo de extração supercrítica foi comparado com a extração com hexano.

Seguindo a linha do trabalhos básicos para a extração supercrítica, RIZVI publicou em 1986 uma revisão apresentando os princípios fundamentais do processo, as características dos fluidos pressurizados, o equilíbrio de fases, as considerações termodinâmicas e os aspectos principais da região crítica [RIZVI *et alii*, 1986a]. Ainda em 1986, RIZVI *et alii* [1986b] descreveram as práticas operacionais dos processos de extração supercrítica, mostrando uma visão geral de seu potencial e das aplicações existentes, com atenção especial para a aplicação em alimentos e biomateriais. Neste trabalho foram feitas considerações sobre as características de diferentes solventes, possibilitando a seleção do solvente apropriado para aplicação em alimentos, de acordo com as necessidades de extração total, desodorização e fracionamento.

II.2 - PROPRIEDADES DOS SOLVENTES GASOSOS

Qualquer processo físico que depende de, ou resulta em diferenças no potencial químico, é amplamente adequado como técnica de separação. Exemplos destas técnicas são a destilação, a absorção gasosa e a extração líquida, cujas teorias são bem conhecidas. Recentemente, a atenção tem sido voltada para técnicas alternativas, como a extração supercrítica. Isto é resultado, das propriedades dos solventes quando no estado supercrítico e da crescente disponibilidade de equipamentos para alta pressão [HOYER, 1985].

Paralelamente, o maior consumo de alimentos processados criou uma indústria de alimentos dinâmica, que converte os produtos "in natura" em alimentos, cujos conteúdos químicos e nutricionais, "flavor", cor, textura e outras propriedades são cuidadosamente controladas. Consequentemente, os processos de separação tornaram-se a operação mais empregada, com especial atenção para métodos eficientes e não causadores de degradação térmica aos produtos. Com isto, a extração com solvente gasoso tem se tornado constante objeto de estudo, com possibilidades de aplicação bem atrativas [RIZVI *et alii*, 1986a].

Existem outros termos alternativos para esta técnica de separação, como "extração com gás denso", proposto por PAUL & WISE (1978), que enfatiza a necessidade de altas pressões e densidades para que o solvente seja eficiente [WILLIAMS, 1981]. A palavra "dextração", proposta por ZOSEL [1978], é derivada das palavras em

latim "destillare" e "extrahere", pois o processo pode substituir em uma só etapa o conjunto dos processos de destilação e extração líquido-líquido. Um outro termo foi proposto por ELLIS em 1971, e designa o processo como "extração com fase vapor". Todos eles tem sido usados para descrever os processos que usam fluidos com "poder de solvatação variável" [RIZVI *et alli*, 1986a].

O desenvolvimento desta técnica, como um processo alternativo de separação, é motivado por [McHUGH & KRUKONIS, 1986]:

- 1 - elevação nos custos de energia, o que aumenta os custos das técnicas convencionais de separação, como a destilação;
- 2 - aumento das pressões governamentais e regulamentação sobre os solventes industriais comuns, como hidrocarbonetos clorados, o que tem tornado os solventes supercríticos, como o dióxido de carbono, uma opção alternativa;
- 3 - legislação mais severa no controle de poluição e
- 4 - aumento da demanda por performance de materiais, que técnicas tradicionais de processamento não podem encontrar.

II.2.1 - CONDIÇÕES CRÍTICAS

Se um gás como o dióxido de carbono ou o etileno for comprimido, certas variações distintas nas propriedades físicas serão observadas. Como pode ser notado no diagrama típico pressão-temperatura (FIGURA II.1), aumentando-se suficientemente a

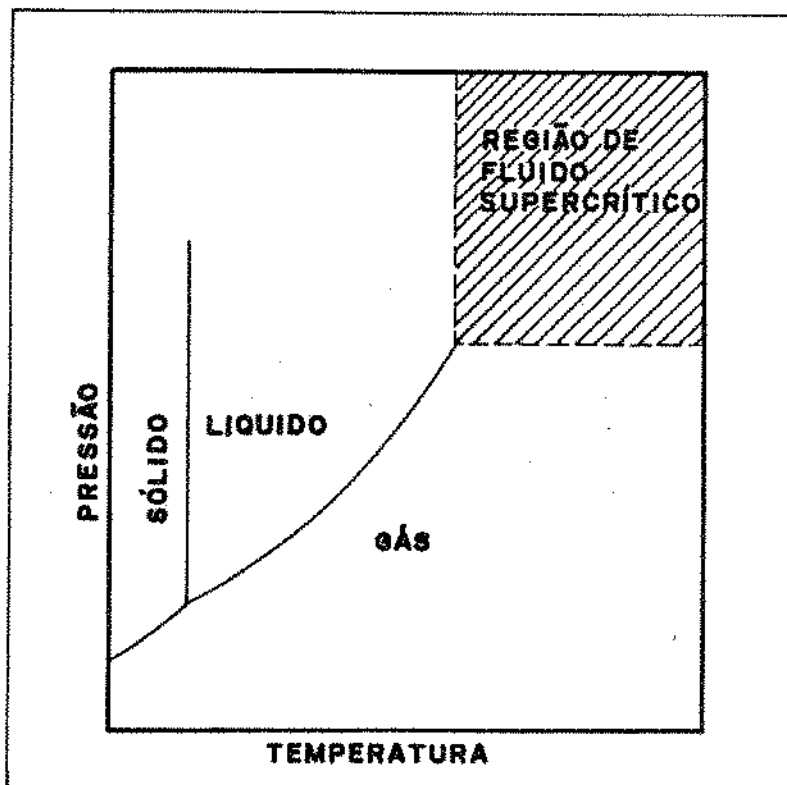


FIGURA II.1 - DIAGRAMA PRESSÃO-TEMPERATURA PARA UM COMPONENTE PURO
[McHUGH & KRUKONIS, 1996].

pressão deste gás a uma temperatura menor do que a temperatura crítica (T_c), líquido e vapor saturado podem existir juntos. Abaixo de um certo volume, para uma dada pressão, o material deve ser todo líquido. Se o volume for aumentado, para uma dada pressão, todo o material se gaseifica. Em temperaturas acima de T_c , não é mais possível liquefazer o gás, não importando quanta pressão seja aplicada. Desta forma, T_c é a temperatura crítica do gás, e P_c a pressão crítica, ou seja, a pressão requerida para liquefazer o gás na temperatura crítica da substância [BOTT, 1980; TEMELLI, CHEN & BRADDOCK, 1988].

As condições de temperatura crítica e pressão crítica designam o ponto crítico. Acima deste ponto existe a região supercrítica, demarcada na FIGURA II.1 pela área hachurada. Nesta região o "gás" se encontra no estado de fluido supercrítico [MARENTIS, 1988; McHUGH & KRUKONIS, 1986].

Na FIGURA II.1 a região do estado líquido próximo ao ponto crítico foi denominado por GERMER [1989] de região de líquido subcrítico e as extrações que operam nesta região de extrações subcríticas. Para pressões acima da pressão crítica e temperaturas abaixo da temperatura crítica, a região é denominada de região de líquido supercrítico.

Para a escolha do solvente apropriado para operações de extração à alta pressão, é importante o conhecimento das condições críticas destes solventes. A TABELA II.1 mostra as condições críticas (temperatura, pressão e densidade) de diversos gases e líquidos [HOYER, 1985].

TABELA II.1 - DADOS CRÍTICOS PARA SOLVENTES SUPERCRÍTICOS TÍPICOS*

SOLVENTES	PROPRIEDADES CRÍTICAS		
	TEMPERATURA [K]	PRESSÃO [BAR]	DENSIDADE [kg/m ³] $\times 10^3$
METANO	190,2	46,0	0,16
ETANO	305,2	48,8	0,20
ETILENO	282,2	50,3	0,22
PROPANO	370,2	42,5	0,22
PROPILENO	285,2	46,2	0,23
ÓXIDO NITROSO	309,2	72,4	0,45
CLOROTRIFLUORMETANO	302,2	39,2	0,58
TRICLOROFLUORMETANO	471,2	44,1	0,55
AMÔNIA	405,2	112,8	0,24
DIÓXIDO DE CARBONO	304,2	73,8	0,47
HEXAFLUORIDO DE ENXOFRE	318,2	37,6	0,74
n-HEXANO	507,2	29,7	0,23
ISOPROPANOL	508,2	47,6	0,27
ETANOL	516,2	63,8	0,28
TOLUENO	591,2	41,1	0,29
ÁGUA	647,2	220,6	0,32

* [HOYER, 1985]

II.2.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Na região supercrítica o fluido apresenta propriedades intermediárias entre o gás e o líquido, o que valoriza seu poder de solvatação em relação ao estado gasoso [HOYER, 1985].

A TABELA II.2 lista as propriedades físicas para

diferentes estados dos fluidos e, como pode ser notado, a densidade do estado supercrítico é alta, como a de um líquido, conferindo ao fluido um bom poder de solvatação. Por outro lado, os baixos valores de viscosidade e os altos valores de difusividade (como de gás), produzem grande poder de penetração na matriz sólida. Esta combinação aumenta as taxas de transferência de massa em relação aos solventes líquidos [HOYER, 1985; RIZVI *et alii*, 1986a].

TABELA II.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS ASSOCIADAS A DIFERENTES ESTADOS DO FLÚIDO. **

ESTADO	DENSIDADE [kg/m ³] $\times(10^3)$	DIFUSIVIDADE [m ² /s] $\times(10^4)$	VISCOSIDADE [kg/m. s]
GÁS	$(0,6-2,0)\times 10^{-3}$	0,1-0,4	$(1-3)\times 10^{-5}$
SUPERCRÍTICO			
PC, TC	0,2-0,5	$0,7\times 10^{-3}$	$(1-3)\times 10^{-5}$
4PC, TC	0,4-0,9	$0,2\times 10^{-3}$	$(3-9)\times 10^{-5}$
LÍQUIDO			
1 BAR	0,6-1,6	$(0,2-2)\times 10^{-5}$	$(0,2-3)\times 10^{-3}$

** [RIZVI *et alii*, 1986a]

Quanto a propriedade viscosidade, esta aumenta com o aumento da temperatura em pressões moderadas (comportamento de gases), enquanto que diminui com o aumento da temperatura para pressões elevadas (comportamento de líquidos) [FRANCK, 1984 e BRODKEY & HERSHEY, 1988]. Para os fluidos supercríticos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois o fluido

encontra-se na região de alta densidade, ou seja, em altas pressões.

O poder de solubilização de um solvente gasoso que se encontra na região crítica pode ser descrito pelo comportamento da densidade [McHUGH & KRUKONIS, 1986; WILLIAMS, 1981].

A FIGURA II.2 representa um diagrama de pressão-densidade-temperatura para o dióxido de carbono, onde se verifica que as maiores variações da densidade com a temperatura e com a pressão ocorrem perto do ponto crítico do solvente. Com o aumento da temperatura, nesta região, a densidade do solvente diminui rapidamente e a solubilidade, que é função essencialmente da densidade do solvente, também deve declinar, apesar do aumento da pressão de vapor. A pressões muito altas, entretanto, a pressão de vapor do soluto varia mais intensamente com a temperatura do que a densidade do solvente. Assim, a solubilidade de um soluto aumenta com o aumento da temperatura a altas pressões [RIZVI *et alii*, 1986a].

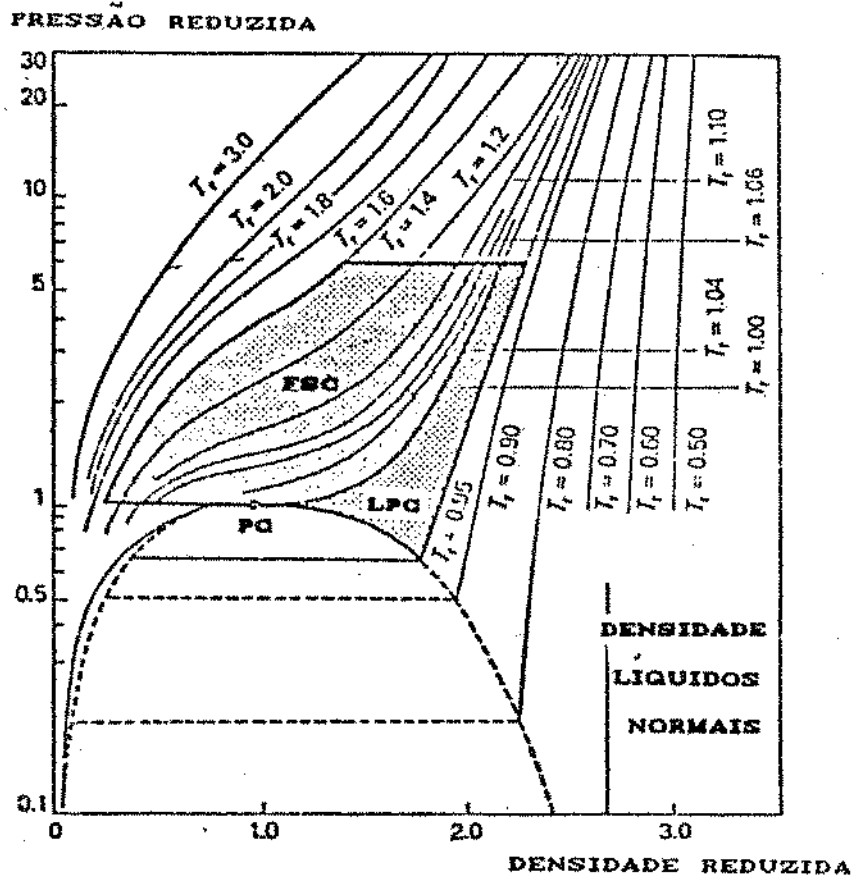


FIGURA II.2 - GRÁFICO DE PRESSÃO REDUZIDA - DENSIDADE REDUZIDA PARA O DIÓXIDO DE CARBONO [DE FILIPPI, 1982].

II.2.2.1 - SOLUBILIDADE

Como são limitados os dados disponíveis em literatura sobre a solubilidade de compostos orgânicos em dióxido de carbono supercrítico, a solubilidade no estado subcrítico, onde os dados são mais facilmente disponíveis, pode ser utilizada como guia. Para um dado soluto, a diferença em sua solubilidade entre os estados líquido e supercrítico é frequentemente de uma ordem de magnitude. Algumas conclusões sobre a solubilidade de diversos compostos em dióxido de carbono líquido e, conseqüentemente em supercrítico, são apresentadas [RIZVI et alii, 1986b]:

- * materiais com peso molecular acima de 500 Daltons tem solubilidade limitada;
- * halocarbonetos, aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois e éteres de baixo a médio peso molecular são muito solúveis;
- * hidrocarbonetos alifáticos com mais de 20 carbonos, não polares e hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular são solúveis;
- * compostos orgânicos polares como ácidos carboxílicos são solúveis se o peso molecular é bem baixo. Amidas, uréias, uretanas e azo corantes são pouco solúveis;
- * ácidos graxos e seus triglicerídeos apresentam baixa solubilidade, entretanto, a mono-esterificação enriquece a solubilidade dos ácidos graxos;
- * a adição de grupos polares como hidroxilas, carboxilas ou

nitrogênio, geralmente diminui a solubilidade do composto original;

* a solubilidade dentro de uma série homóloga diminui com o aumento do peso molecular;

* alcalóides, fenóis e anilinas também apresentam baixa solubilidade;

* clorofila, carotenóides, aminoácidos, ácidos de frutas e a maioria dos sais inorgânicos são insolúveis.

A solubilidade de um soluto, em geral, é função da densidade do solvente. Para um solvente líquido, perto do estado crítico, a densidade aumenta rapidamente com o abaixamento da temperatura, sendo fortemente dependente desta variável e apresentando pequena variação com relação a pressão. Acima da temperatura crítica a densidade tanto é dependente da temperatura como da pressão, aumentando com o aumento da pressão e caindo com o aumento da temperatura.

A ação da temperatura sobre a solubilidade é bastante complexa devido a combinação de dois efeitos. Um efeito tende a aumentar a solubilidade com o aumento da temperatura e o outro tende a diminuir. Com o aumento da temperatura ocorre uma elevação na pressão de vapor do soluto, propiciando uma maior solubilidade, em contrapartida, a densidade do solvente diminui, causando também a diminuição da solubilidade [MARENTIS, 1988].

A solubilidade do naftaleno no dióxido de carbono é um caso típico de estudo da influência da temperatura na solubilidade. A FIGURA II.3 mostra as curvas de solubilidade do

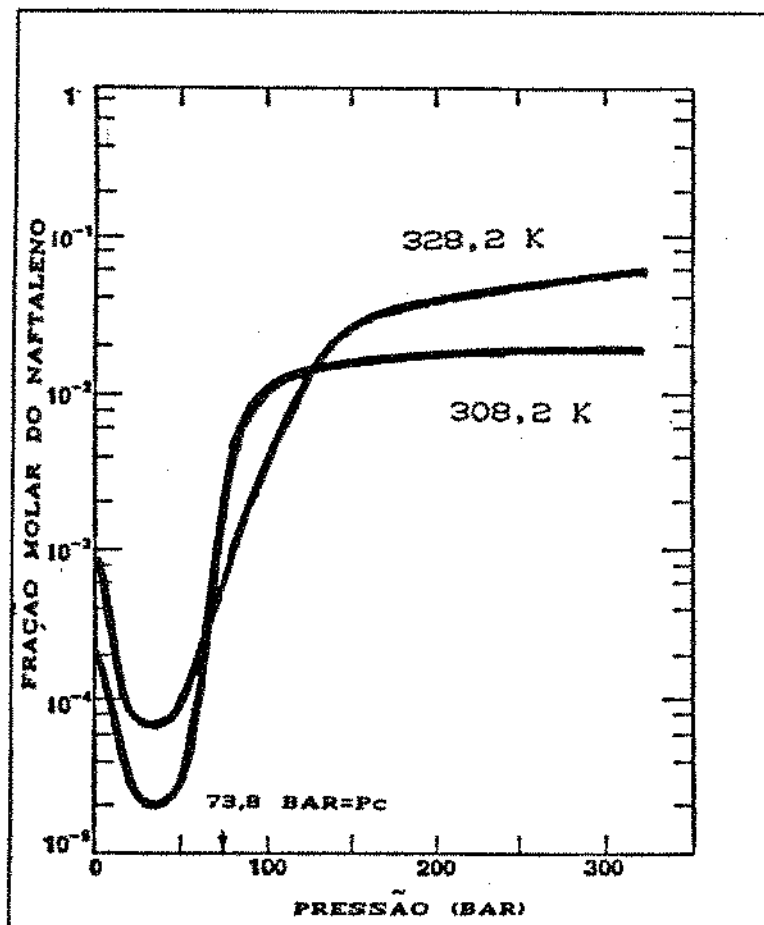


FIGURA II.3 - SOLUBILIDADE DO NAFTALENO NO DIÓXIDO DE CARBONO
 [HOYER, 1985].

naftaleno no dióxido de carbono como função da pressão para duas temperaturas diferentes acima da temperatura crítica do dióxido de carbono [HOYER, 1985].

Em baixas pressões, a solubilidade é determinada pela pressão de vapor do naftaleno, pois nestas condições, o dióxido de carbono não apresenta propriedades especiais de solvatação, comportando-se relativamente como um gás ideal. Com o aumento da pressão, inicialmente a solubilidade diminui até que, com o aumento da densidade do dióxido de carbono a solubilidade também começa a aumentar. Elevando-se a pressão até as proximidades da pressão crítica do dióxido de carbono (73,8 bar), a solubilidade aumenta drasticamente devido ao rápido aumento na densidade do solvente. A partir de uma determinada faixa de pressão, seu acréscimo vai provocar apenas uma moderada elevação na solubilidade, pois o mesmo ocorre com a densidade.

A região de retrogradação também está representada na FIGURA II.3 e é identificada pelo cruzamento das isotérmicas no diagrama pressão - solubilidade. A influência da temperatura na solubilidade é determinada pela combinação dos efeitos de densidade do solvente e pressão de vapor do soluto. Para pressões até 60,8 e acima de 121,6 bar no sistema naftaleno-dióxido de carbono, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que em pressões intermediárias, o efeito do aumento da temperatura provoca a diminuição na solubilidade. Estas pressões delimitam a região de retrogradação. Este comportamento ocorre porque abaixo de 60,8 e acima de 121,6 bar, a densidade do dióxido de carbono é insensível à variações na temperatura e o efeito

dominante é a pressão de vapor do naftaleno que aumenta com a temperatura, aumentando assim a solubilidade. Nas pressões intermediárias o efeito da densidade é superior ao da pressão de vapor, pois a densidade é sensível a temperatura, ou seja, a diminuição da densidade (com o aumento da temperatura) domina e a solubilidade cai. Os dois efeitos são combinados nas pressões de 60,8 e 121,6 bar e a elevação da temperatura praticamente não altera a solubilidade [HOYER,1985].

II.2.2.2 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE

As técnicas experimentais para a medida de solubilidade (concentração de equilíbrio) de um soluto em um fluido supercrítico são dinâmica e estática. A medida dinâmica é realizada quando o soluto é continuamente removido por um fluido supercrítico, enquanto que a medida estática ocorre quando o soluto e o solvente são mantidos em contato dentro de uma célula. A técnica estática é utilizada para determinar, tanto a solubilidade de um sólido em um fluido supercrítico, como as curvas de contorno de fase em um diagrama Pressão-Temperatura. A técnica dinâmica ou de fluxo também é utilizada para a determinação da solubilidade de um soluto em um fluido supercrítico, e é a técnica mais utilizada [McHUGH & KRUKONIS, 1986; GERMER, 1989].

Procedendo-se experimentalmente segundo o método dinâmico, que consiste no escoamento do solvente através de um leito fixo onde se encontra o soluto e que permite a coleta contínua de dados, pode-se determinar os valores de solubilidade do óleo no solvente. Os dados coletados segundo o método dinâmico permitem a obtenção de curvas de extração com a massa de óleo extraída versus a massa de solvente utilizado. Estas curvas apresentam uma etapa linear onde a inclinação desta reta indica o valor da solubilidade do óleo no solvente, pois a solubilidade (Y^*) representa a concentração de óleo na fase solvente em equilíbrio com a concentração de óleo na fase sólida [BULLEY *et alii*, 1984; LEE *et alii*, 1986; EGGERS, SIEVERS & STEIN, 1985 e GERMER, 1989].

II.2.2.3 - SELETIVIDADE E PODER DE SOLVATAÇÃO

A extração supercrítica é uma técnica que explora o poder de solvatação dos fluidos supercríticos a temperaturas e pressões próximas do ponto crítico do solvente [McHUGH & KRUKONIS, 1986; RIZVI *et alii*, 1986a; WILLIAMS, 1981].

As propriedades dos fluidos supercríticos, especialmente a habilidade de controlar o poder de solvatação, são importantes no processo extrativo pois caracterizam a seletividade da operação. A seletividade pode ser determinada através do ajuste de temperatura e pressão, que controlam a densidade do solvente

[HOYER, 1985].

Qualquer aumento no poder de solvatação aumenta não somente a solubilidade de um dado soluto, como também o número de compostos solubilizáveis, ou seja, um solvente dissolverá mais compostos de uma mistura quando usado com alto poder de solvatação, do que quando empregado com baixo poder de solvatação. Portanto, baixo poder de solvatação significa alta seletividade e alto poder de solvatação significa baixa seletividade [BROGLE, 1982].

O poder de solvatação pode ser controlado, como é requerido para uma separação seletiva, para se obter a extração de um componente desejado [HOYER, 1985]. Isto pode ser verificado na FIGURA II.4, onde o efeito da elevação da temperatura em uma dada pressão na região supercrítica, sobre a eficiência e seletividade é variável devido ao aumento na pressão de vapor do soluto [BROGLE, 1982]. Além disto, também podemos notar na figura que a extração de aromas e óleos essenciais ocorre utilizando-se o solvente em condições próximas ao seu ponto crítico e que as operações de fracionamento são obtidas utilizando-se uma ampla faixa de pressões para o solvente, ou seja, com o emprego de grandes variações no poder de solubilização do solvente.

II.2.3 - ESCOLHA DO SOLVENTE

A complexidade química das substâncias presentes em

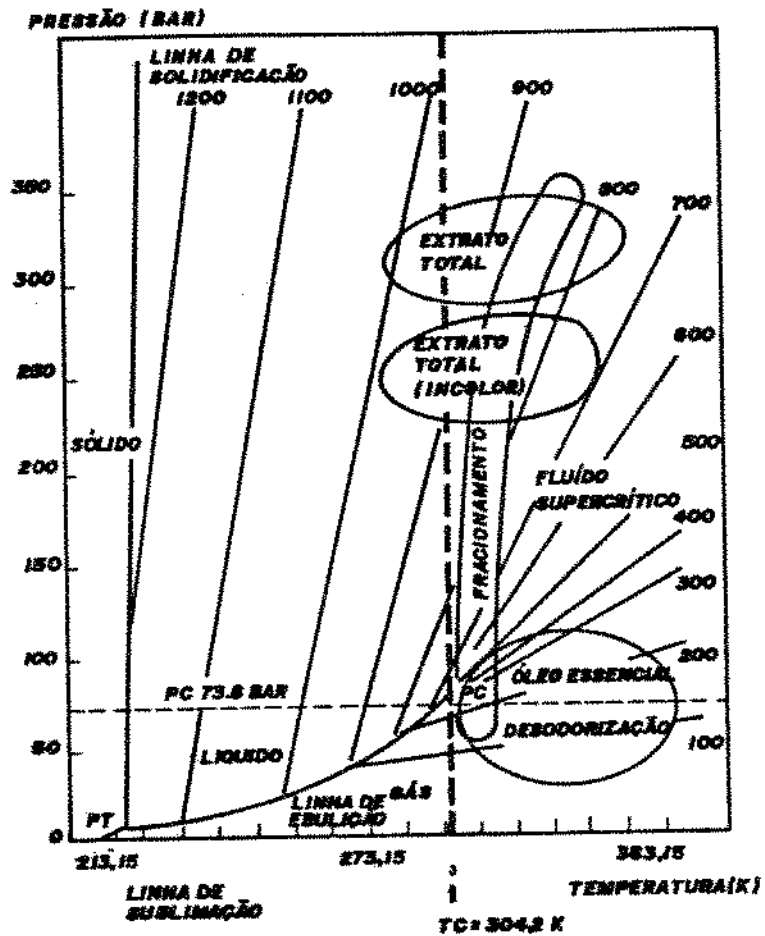


FIGURA II.4 - IDENTIFICAÇÃO DAS ÁREAS ÓTIMAS PARA ALGUMAS APLICAÇÕES DE EXTRAÇÃO USANDO DIÓXIDO DE CARBONO COM VARIACÃO NO PODER DE SOLVATAÇÃO [BROGLE, 1982].

diversos produtos, especialmente alimentos, e sua vulnerabilidade para reagir e degradar à elevadas temperaturas, enfatizam as considerações de que se deve fazer uma seleção entre os solventes gasosos empregados nos processos de extração a alta pressão [RIZVI *et alii*, 1986b].

O primeiro fator que influencia na escolha do solvente é sua habilidade de solubilizar produtos desejados em uma mistura. Como as informações disponíveis em literatura são insuficientes para se escolher um solvente a partir desta característica, os solventes gasosos devem apresentar as seguintes vantagens sobre os solventes líquidos convencionais [RIZVI *et alii*, 1986b]:

- * inertes sob condições subcríticas/ supercríticas;
- * pressão crítica moderada para minimizar os custos de compressão;
- * baixo ponto de ebulição para facilitar a separação após a extração;
- * barato, atóxico, não inflamável e facilmente disponível em alta pureza.

O uso de solventes gasosos para extração de aditivos para alimentos e outros produtos naturais em escala comercial ainda se encontra em estágio inicial. Muitos gases apresentam bom poder de solvatação nos estados líquido ou supercrítico. Destes, o dióxido de enxofre e a amônia apresentam boas propriedades como solventes, entretanto não são quimicamente inertes, tornando-os indesejáveis para aplicações que envolvem produtos naturais.

Vários Freons¹ são eficientes na extração de produtos naturais, porém seus altos custos limitam sua utilização em grande escala. O etileno e o óxido nitroso possuem possibilidades como solvente em escala comercial. Excetuando o nitrogênio que não apresenta bom poder de solvatação, o dióxido de carbono é o mais barato e o mais facilmente disponível dos gases [GRIMMETT, 1981].

II.2.3.1 - DIÓXIDO DE CARBONO COMO SOLVENTE

O dióxido de carbono é um solvente particularmente atrativo para aplicação em alimentos, pois além de atender aos critérios para a escolha do solvente, apresenta certas características que comprovam sua habilidade e justificam seu uso.

O dióxido de carbono supercrítico é completamente miscível com hidrocarbonetos de baixo peso molecular e compostos orgânicos oxigenados. Sua solubilidade mútua com a água é pequena, o que possibilita sua utilização na extração de compostos orgânicos de soluções aquosas. Tem alta volatilidade comparado com qualquer composto orgânico, facilitando a separação e possibilitando a recuperação do produto e sua recirculação como

1 OS FREONS ATUALMENTE APRESENTAM LIMITAÇÕES GOVERNAMENTAIS QUANTO A SUA UTILIZAÇÃO DEVIDO AO SEU PODER DE DESTRUIÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO.

solvente.

As propriedades de transporte são boas, pois tem baixa viscosidade e alto coeficiente de difusão. Com seu baixo calor de vaporização, especialmente perto do ponto crítico, o requerimento de energia em muitos processos é baixo [De FILIPPI, 1982].

O dióxido de carbono pode existir no estado líquido nas faixas de 218 a 304 K e de 5 a 74 bar [BROGLE, 1982]. Isto possibilita grandes variações nas condições de operação (relativamente amenas) para a sua utilização no estado líquido.

No estado líquido o dióxido de carbono é miscível com todos os solventes líquidos comuns, do metanol ao pentano, e com hidrocarbonetos monoterpênicos puros, monoterpênicos aldeídicos e cetônicos e todos os ácidos carbônicos líquidos [BROGLE, 1982]. Além disto, como os óleos essenciais são formados principalmente por hidrocarbonetos terpênicos e monoterpênicos, a presença destes compostos torna os óleos essenciais solubilizáveis pelo dióxido de carbono liquefeito.

No estado líquido subcrítico o dióxido de carbono se comporta como qualquer outro líquido. A fase de fluido supercrítico apresenta difusividades mais altas, viscosidade mais baixa e tensão superficial mais baixa do que sua fase líquida. As pesquisas para utilização do dióxido de carbono como solvente estão centradas principalmente no estado supercrítico, pois este apresenta melhores propriedades de solvatação do que seu correspondente estado líquido, assim o número de compostos solubilizados no estado supercrítico é muito maior do que no estado líquido. Isto pode ser verificado na FIGURA II.4 onde os

extratos totais são obtidos em condições supercríticas e os óleos essenciais em condições próximas ao ponto crítico [FRANCIS, 1955; BROGLE, 1982].

A observação das concentrações de saturação de muitos compostos indica que o dióxido de carbono é um solvente bastante apolar, podendo sua polaridade ser classificada perto da polaridade do hexano e do pentano [BROGLE, 1982].

II.3 - APLICAÇÕES

Existe uma infinidade de aplicações possíveis para a extração com gases pressurizados e, possivelmente, um maior conhecimento das características e do comportamento dos solventes utilizados nestas operações, produziria um acréscimo nestas aplicações. Este fato é praticamente inevitável, uma vez que estes processos estão sendo objeto constante de estudo, o que é motivado pelas vantagens de sua utilização.

Dentre as diversas aplicações, temos [HOYER, 1985]:

* Produtos naturais e alimentos: Descafeinização do café e chá; desodorização de óleos e gorduras; remoção de óleo de batata "chips" e outros "snack food"; extração de: nicotina do tabaco, óleos e gorduras vegetais de sementes, corantes para alimentos a partir de plantas, "flavors", fragrâncias, perfumes, lúpulo e especiarias, suco de frutas, lanolina de madeira, fármacos;

- * Processamento de hidrocarbonetos pesados: Separação de frações do petróleo; recuperação e purificação de óleos usados e lubrificantes; liquefação do carvão; extração de: xisto argiloso, alcatrão e lignito; processamento de óleos com baixa pressão de vapor; extração de ozocerita de seu minério; obtenção de frações pesadas do petróleo;
- * Separações químicas e purificações: Compostos orgânicos oxigenados de água; separação de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos; separação de compostos não polares de polares; separação de isômeros aromáticos; separação de isótopos; purificação de compostos organometálicos;
- * Geofísica: Muitos fenômenos geofísicos como a formação e a migração de minerais e depósitos de petróleo podem ser interpretados em termos da extração com fluido supercrítico; remoção de sólidos de membranas viscosas; recuperação de óleos terciários; processamento de polímeros: extração com solvente de monômeros e oligômeros de polímeros, fracionamento de polímeros;
- * Água potável de água do mar;
- * Regeneração: Carvão ativado; adsorventes; catalisadores; filtros;
- * Reações químicas: Detoxificação de resíduos em água supercrítica; extração de ácido carboxílico da água;
- * Cromatografia com fluido supercrítico;
- * Substâncias químicas de fontes renováveis;
- * Pulverização via precipitação com fluido supercrítico;
- * Deposição de materiais em substratos microporosos;

* Ponto crítico de secagem: Setor de secagem de tecidos; aerogéis.

Como podemos notar, as possibilidades de aplicação deste processo de extração são bastante extensas e variadas, sendo também extensa, a bibliografia disponível que trata de diversos tipos específicos de aplicações.

II.3.1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS

O uso de gases pressurizados como solventes apresenta algumas vantagens e desvantagens sobre a utilização dos solventes orgânicos convencionais.

Dentre as vantagens podemos citar [BOTT, 1982; CALAME & STEINER, 1982; VOLLBRECHT, 1982]:

- * componentes de alto ponto de ebulição podem ser gaseificados a temperaturas relativamente baixas;
- * a recuperação do soluto e do solvente é relativamente fácil;
- * devido às baixas temperaturas envolvidas, os compostos sensíveis ao calor não são alterados durante o processo extrativo;
- * a separação soluto-solvente é obtida facilmente, o que não ocorre em processos como a extração convencional, que necessitam de outra operação como a destilação após a extração

para alcançar a separação;

- * quando os componentes a serem separados são componentes de alimentos, a separação pode ser realizada utilizando-se solventes não tóxicos, como o dióxido de carbono, que não deixa resíduos prejudiciais aos produtos;
- * em geral os solventes gasosos são baratos;
- * os extratos obtidos com solventes gasosos como o dióxido de carbono, podem ser estocados por um tempo considerável, dispensando condições especiais como a refrigeração. Isto é possível devido à atmosfera inerte proveniente do seu uso, propiciando também, que os componentes do aroma no extrato apresentem as características do material original sem a presença de contaminantes provenientes do solvente empregado;
- * como a extração com gases pressurizados pode ser feita com uma grande faixa de condições de operação, pode-se operar o solvente com diferentes poderes de solvatação e produzir variados extratos a partir de um mesmo material inicial e assim, realizar uma extração seletiva.

As desvantagens de sua utilização são [BOTT, 1982]:

- * dificuldades de aceitação de processos que envolvem alta pressão em indústrias não acostumadas a operações de alta pressão;
- * em muitos processos únicos e difíceis, existe uma forte tendência ao uso das leis de patentes, como proteção contra competição. O grande número de patentes nesta área torna difícil a determinação da existência de infração em uma

aplicação;

- * altos custos de investimento inicial, risco de capital e altos custos de manutenção, provenientes do trabalho com alta pressão.

II.3.2 - APLICAÇÕES EM ALIMENTOS

A principal vantagem oferecida pela extração com gases pressurizados é referente ao controlável poder de solvatação destes fluidos, quando comparados com os solventes convencionais, para a utilização em materiais de baixa volatilidade. Como resultado, a escolha adequada de pressão e temperatura pode propiciar uma extração seletiva para substâncias de média e baixa volatilidade. Para estes casos, a destilação não é recomendada como operação de separação [WILLIAMS, 1981].

Muitos exemplos deste tipo de aplicação aparecem na área de produtos naturais, especialmente na indústria de alimentos. Quando estes produtos estão envolvidos, o solvente mais utilizado é o dióxido de carbono.

O dióxido de carbono foi o solvente escolhido por SCHULTZ & RANDALL [1970] para extrair seletivamente os constituintes do aroma de sucos de maçã, pêra e laranja. Os extratos se compararam bem com os aromas originais, como no extrato de maçã, que apresentou-se mais perfumado e agradável do que o suco que o originou. Os extratos foram obtidos em um

equipamento de estágio simples, operando a temperatura ambiente e pressão de 63,3 bar. Os resultados mostraram uma alta eficiência na separação devido ao alto coeficiente de distribuição obtido. A extração de essências de frutas também foi abordada nas publicações de SCHULTZ (1966) e SCHULTZ *et alii* (1967).

Mais recentemente, KIMBALL [1987] utilizou o dióxido de carbono supercrítico para a retirada do amargor de sucos cítricos (triterpenóides encontrados em sucos concentrados). Os resultados indicaram que o solvente se mostrou efetivo na remoção da limonina, que é o componente primário do amargor em sucos de frutas cítricas. KIMBALL realizou 91 experimentos de 60 minutos nas pressões de 207 a 414 bar e a temperaturas entre 303 a 333 K, encontrando uma média de 25 % de redução no conteúdo de limonina, sem significativa alteração no teor de vitamina C, óleo, polpa, ácido cítrico e aminoácidos [TEMELLI CHEN & BRADDOCK, 1988].

A utilização de fluidos supercríticos no processamento de óleo essencial de citrus pode ser encontrada em vários artigos como STAHL & GERARD (1985); COPPELLA & BARTON (1987); ROBEY & SANDER (1984); GERARD (1984) e HAGH (1986). CALLAME & STEINER [1982] estudaram a extração de óleo essencial de casca de limão com dióxido de carbono supercrítico a 300 bar e 313 K. A produção obtida foi de 0,9 % de óleo e sua composição apresentou menor quantidade de aldeídos e maior de álcoois, quando comparado com o óleo comercial obtido por prensagem a frio. O dióxido de carbono também foi utilizado por TEMELLI, CHEN & BRADDOCK, [1988] para a obtenção de dados de solubilidade do óleo de laranja, na temperatura entre 313 e 343 K e pressão entre 83 e 124 bar. Os

resultados indicaram que a solubilidade do óleo no dióxido de carbono aumenta com o aumento da pressão, a temperatura constante, enquanto que diminui com o aumento da temperatura a pressão constante.

A solubilidade de componentes do óleo essencial de limão, como o limoneno e o citral, em dióxido de carbono supercrítico, foi determinada por Di GIACOMO *et alii* [1989]. Os experimentos se realizaram na faixa de 308,2 a 323,2 K e de 30 a 110 bar. Para diferentes misturas de limoneno e citral, a solubilidade e a seletividade foram medidas a 323,2 K e pressões entre 94,9 e 100 bar. Os experimentos indicaram que a extração supercrítica pode ser uma excelente alternativa sobre os processos convencionais na separação dos componentes do óleo de limão.

A extração de hidrocarbonetos terpênicos de óleo de laranja obtido por prensagem a frio, utilizando o dióxido de carbono supercrítico, foi estudada por TEMELLI *et alii* [1990]. Os dados de equilíbrio de fase foram apresentados para temperaturas de 313 a 343 K e pressões de 83 a 124 bar. A correlação dos dados utilizou um modelo simples que emprega os coeficientes de fugacidade da fase vapor, obtidos pela equação de estado de contribuição de grupo desenvolvida por SKJOLD-JORGENSEN (1984) e os coeficientes de atividade obtidos pela equação de O'CONNELL (1971). O composto de interesse foi o limoneno, que representa a fração terpênica e os resultados indicaram que a seletividade para este composto é reduzida em relação aos compostos da fase "flavor", que são preferencialmente atraídos para a fase de gás denso.

Uma aplicação dos processos com solventes gasosos muito estudada é a extração de essência de lúpulo. O lúpulo é utilizado no processo de fermentação da cerveja, conferindo o sabor amargo e seu aroma característico [GRIMMETT, 1981]. Nos processos convencionais de extração de lúpulo, o solvente normalmente utilizado é o diclorometano líquido, que deve ser evaporado do extrato até níveis abaixo de 2,2 %, por ser nocivo a saúde [HUBERT & VITZTHUM, 1978; WILLIAMS, 1981].

Apesar do interesse na utilização de solventes gasosos para a extração de essência de lúpulo ter aumentado recentemente, o seu conhecimento e utilização já foi reportado por algumas patentes desde 1965 (PEKLOV, USSR Patent 167798, 1965) [GERMER, 1989], (CANADIAN Patent 987250, 1972; FRENCH Patent 2140097, 1973; GERMAN Patent 2127618.6, 1973) [BOTT, 1980].

Em 1978 HUBERT & VITZTHUM apresentaram resultados que comprovam a seletividade e a eficiência da extração com dióxido de carbono supercrítico de essência de lúpulo para diferentes condições de temperatura e pressão do solvente.

GRIMMETT [1981] descreveu a extração de lúpulo com dióxido de carbono líquido, nas condições de 61 bar e 208 K (temperatura ótima). Nesta extração, os vários componentes do lúpulo não são obtidos na mesma taxa, o que caracteriza uma extração fracionada. Os extratos obtidos foram comparados com os extratos convencionais e com os obtidos com o dióxido de carbono supercrítico (223 K e 355 bar). A comparação indicou que a extração com o dióxido de carbono líquido produziu extratos de melhor qualidade por serem submetidos à condições mais amenas.

O dióxido de carbono supercrítico também foi utilizado para a extração de lúpulo por VOLLBRECHT [1982], que descreveu as vantagens obtidas por este processo frente as extrações convencionais. As extrações se processaram em escala laboratorial e sua utilização em escala industrial foi transcrita.

O processo de extração de lúpulo em escala industrial foi descrito por GARDNER [1982] que concluiu que o dióxido de carbono não altera as características particulares do lúpulo.

Outra área de aplicação dos processos com gases pressurizados que têm despertado grande interesse é a de essências e aromas naturais. Este interesse ocorre devido à grande seletividade do dióxido de carbono à compostos como ésteres, aldeídos, cetonas e álcoois, que são os compostos responsáveis pelos aromas.

CALAME & STEINER [1982] estudaram a extração com dióxido de carbono à alta pressão, para a obtenção de "flavors" naturais, que são utilizados nas indústrias de cosméticos. Os extratos estudados foram: de lilás, de casca de limão, de pimenta preta e de amêndoas. Para a extração das flores de lilás foi empregado o dióxido de carbono à 90 bar e 307,15 K. O extrato produzido apresentou as características de odor da planta original, enquanto que o óleo obtido convencionalmente apresenta características incompletas de odor, devido ao processo de destilação que degrada estes componentes. O óleo de casca de limão obtido com o dióxido de carbono à 300 bar e 310,15 K apresentou menor teor de citral (composto responsável pelo amargor) e maior de álcoois quando comparado com o óleo obtido convencionalmente. A

extração do óleo de pimenta preta com dióxido de carbono à 330 K e de 100 a 400 bar, indicou que para pressões mais baixas somente o óleo essencial é extraído, em um tempo de 3 horas de processo. Para pressões mais elevadas a oleoresina também é encontrada no extrato, sendo representada principalmente pela piperina. O óleo de amêndoa foi obtido à 310 K e 600 bar e apresentou todos os componentes do "flavor" da amêndoa.

A extração com dióxido de carbono supercrítico também foi utilizada por HUBERT & VITZTHUM [1978] para a obtenção de extratos de condimentos como pimenta-do-reino, nóz-moscada e chilli. Os resultados experimentais indicaram que para a pimenta preta o dióxido de carbono supercrítico produziu um extrato com maior percentual de piperina, quando comparado com o extrato obtido industrialmente [WILLIAMS, 1981]. Da mesma forma, os extratos de nóz-moscada e chilli apresentaram-se comparáveis com os extratos comerciais.

A pimenta preta foi empregada por VIDAL & RICHARDS [1987] para a obtenção de oleoresina utilizando dióxido de carbono como solvente em pressões entre 70 e 100 bar e temperaturas entre 293,15 e 323,15 K. Além deste solvente, os pesquisadores testaram uma mistura de dióxido de carbono com etanol, de 0,5 a 2,0 %. Os resultados indicaram que a melhor recuperação do óleo essencial ocorreu a 80 bar e 303 K.

GERMER [1989] estudou vários parâmetros da extração de óleo de cravo-da-Índia com dióxido de carbono líquido para pressões entre 66,3 e 71,4 bar e temperaturas entre 283,2 e 298,2 K.

II.4 - ESPECIARIAS

O termo especiaria significa fruto da terra e provém de plantas normalmente encontradas em clima tropical e subtropical, pois é o calor do sol que influencia a "força" e a "pungência" destes produtos. A American Spice Trade Association (ASTA) também define o termo especiaria como sendo o produto de plantas secas usadas principalmente para temperar alimentos, englobando todos os produtos, como os considerados "verdadeiras especiarias" (ex: pimenta, canela, nóz-moscada), ou as ervas (hortelã) e as sementes aromáticas (sésamo, papoula, aipo, pimenta doce) [DZIERZAK, 1989].

As especiarias ou condimentos são produtos secos de plantas que conferem sabor, aroma ou pungência aos produtos a que são adicionados. Rizomas, cascas, folhas, frutos e sementes são as principais partes das plantas de onde se obtém as especiarias. Os principais constituintes dos condimentos são os carboidratos, representados principalmente por celulose, amido, açúcar, pentosanas e mucilagens [PARRY, 1969].

Os óleos fixos representam uma grande parte das especiarias e são compostos de glicerina e ácidos graxos. Os outros componentes dos condimentos são: proteínas, resinas (associadas com os óleos voláteis formam a oleoresina), taninos (substâncias adstringentes), pigmentos, oxalato de cálcio, óleos essenciais (terpenos, sesquiterpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, etc.) e elementos minerais [PARRY, 1969].

A comercialização das especiarias é feita sob tres

formas, produto integral e inteiro, triturado ou como componentes extraídos. Dentre esta última categoria, podemos identificar os óleos essenciais, as oleoresinas e ainda os derivados de oleoresina e/ou óleos essenciais. É devido ao alto teor destes óleos que as especiarias são altamente aromáticas [DZIERZAK, 1989].

II.4.1 - ÓLEOS ESSENCIAIS E OLEORESINAS

Os "extratos de condimentos", apresentados como óleos essenciais e oleoresinas, são uma forma alternativa dos mesmos para conferir estabilidade à formulação de diversos produtos [DZIERZAK, 1989]. Estes extratos são denominados de essências, como essência de pimenta-do-reino, que é o material extraído da especiaria mediante processos como destilação (arraste de vapor) ou extração com solvente volátil.

Os óleos essenciais são os compostos aromáticos, voláteis, presentes na maioria das especiarias e conferem as características de "flavor" e aroma dos condimentos. Esta fração dos "extratos de condimentos" apresenta as seguintes características:

- * Não influenciam na cor do produto final ao qual são adicionados;
- * São usualmente uniformes na característica de "flavor";
- * São livres de enzimas e taninos;
- * Frequentemente tem perfil incompleto de "flavor" por não

incluïrem os componentes n3o vol3ateis;

- * Oxidam rapidamente devido as frações terpeno e sesquiterpeno e
- * N3o apresentam os antioxidantes naturais dos condimentos.

A outra fração dos "extratos de condimentos" é a oleoresina, esta se apresenta como um material mais viscoso do que os 3leos essenciais e é extraída das especiarias com solventes vol3ateis. As oleoresinas possuem um "flavor" mais completo do que os 3leos essenciais pois consistem de: 3leos essenciais, resinas org3anicamente solúveis e outros princ3ipios n3o vol3ateis como compostos pungentes, fixadores, antioxidantes naturais e pigmentos.

Quanto ao teor de 3leos essenciais, existe grande diferenciação entre as especiarias. A TABELA II.3, apresenta o teor de 3leos essenciais e o principal composto dos 3leos de alguns dos mais importantes condimentos.

II.4.2 - PIMENTA-DO-REINO

A pimenta-do-reino (*Pipper nigrum L.*) foi a primeira especiaria Oriental a alcançar a Europa e permanece até hoje como o condimento mais utilizado em todo o mundo [LAWLESS, 1989]. Esta especiaria foi primeiramente conhecida pelos Gregos, quatro séculos A.C. e os Romanos, reconhecendo sua importância,

TABELA II.3 - TEORES DE ÓLEO ESSENCIAL DOS PRINCIPAIS CONDIMENTOS
E SEU PRINCIPAL COMPOSTO.^a

CONDIMENTO	PORCENTAGEM DE ÓLEO	PRINCIPAL COMPOSTO
Alecrim	1,0 %	Cineol
Alho	0,1 %	Dialil sulfito
Baunilha	1,5 a 2,0 %	Vanilina
Canela	0,5 a 2,0 %	Aldeído cinâmico
Cravo	14,0 a 24,0 %	Eugenol
Coentro	1,0 %	Coriandrol
Cominho	4,5 %	Cuminol
Endro	4,0 %	Carvone
Erva-Doce	2,0 a 3,0 %	Anetol
Estragão	0,08 %	Metil chavicol
Funcho	6,0 %	Anetol
Gergelim	3,0 %	Zingibireno
Hortelã	0,1 a 0,8 %	Mentol
Louro	3,0 %	Cineol
Mangerona	1,8 %	Terpinol
Menta	0,3 %	Carvone
Mostarda	1,5 %	Misosina
Nós moscada	15,0 %	Pineno
Orégano	1,5 a 2,0 %	d-limoneno
Pimenta-do-reino	1,0 a 2,4 %	Piperina
Salsa	3,0 a 6,0 %	Apiol
Sálvia	2,5 %	Tujone
Sassafrás	4,0 %	Safrol
Segurelha	0,1 %	Fenol
Tomilho	1,0 a 2,5 %	Timol

^a - [MERORY, 1960 e ROSENGARTEN, 1969]

importaram grandes quantidades deste condimento do Leste [GUENTHER, 1972].

Em várias épocas da História da Humanidade a pimenta-do-reino teve papel importante. Guerras foram travadas para a detenção da rota comercial desta especiaria, que também foi utilizada como uma moeda estável, atuando em importantes transações comerciais como dotes, aluguéis e suborno [LAWLESS, 1989].

A maior parte do comércio de especiarias do mundo é representada pela pimenta-do-reino, que é valiosa por sua pungência, sabor e aroma [RATHNAWATHIE & BUCKLE, 1983]. Esta especiaria é cultivada em clima tropical e subtropical, principalmente na Índia, Ceilão, Malásia, Tailândia, República Malagasy e Brasil [PARRY, 1969].

A produção de pimenta-do-reino no Brasil é bastante recente, tendo esta cultura sido introduzida pelos japoneses em 1933 no estado do Pará. O sol e o clima tropical do estado do Pará propiciaram o desenvolvimento desta cultura [PARRY, 1969] e hoje, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de pimenta-do-reino. O Pará ainda é o estado que mais produz, detendo cerca de 95 % da produção nacional. O consumo interno é de aproximadamente 12 % do total produzido, o que faz com que o Brasil figure como um dos maiores exportadores mundiais de pimenta-do-reino.

II.4.2.1 - TIPOS DE PIMENTA-DO-REINO

A pimenta-do-reino é o fruto da trepadeira tropical *Piper nigrum*. Dependendo do tempo de colheita e do tipo de processamento, a pimenta-do-reino pode se apresentar na forma de grãos verdes, brancos ou pretos (DZIERZAK, 1989; LAWLESS, 1989; PARRY, 1969):

- * Pimenta preta - Obtida a partir dos grãos bem formados, ainda não maduros, que são debulhados e secos ao sol ou em estufas, quando então se tornam pretos.
- * Pimenta branca - Obtida a partir dos grãos totalmente maduros ou em fase inicial de maturação. A casca dos grãos é removida com umedecimento e fricção.
- * Pimenta verde - Obtida dos frutos imaturos da mesma planta. Os grãos verdes são secos por congelamento ou enlatados em água ou salmoura.

No Brasil existem duas classes de pimenta-do-reino tipo preta, a pimenta destinada ao mercado interno chamada de pimenta comercial e a pimenta para exportação selecionada. A pimenta preta selecionada é classificada como pimenta preta ou pimenta preta tipo chocha. A pimenta preta tipo chocha apresenta os grãos ligeiramente murchos pois possui menor teor de fibras e como consequência a porcentagem em sólidos totais de extrato presente é maior se comparada com a pimenta preta. A pimenta destinada à

exportação apresenta 20% de grãos de pimenta tipo chocha e 80% de grãos de pimenta preta selecionada.

A pimenta verde e a branca tem menor importância comercial do que a pimenta preta, pois apresentam um maior custo de produção e maior complexidade no preparo. Além disto, este alto custo impede que estes tipos de pimenta sejam utilizados para a produção de extratos [GUENTHER, 1972].

II.4.2.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As substâncias presentes no extrato etéreo são responsáveis pelo "flavor" da pimenta-do-reino. Os componentes voláteis deste extrato, que constituem cerca de 1 a 3 % em peso, contém [GEIDA, 1971]: α -pineno, β -pineno, 1- α -felandreno, β -cariofileno, di-hidrocarveol, piperonal e l-limoneno.

Estas substâncias formam um líquido amarelado, transparente, com aroma forte de pimenta mas sem o sabor picante [GEIDA, 1971]. O principal constituinte do óleo é o felandreno e é este composto que confere o odor característico de pimenta [GUENTHER, 1972].

Os princípios picantes da pimenta estão contidos na porção não volátil (oleoresina) e são formados quase exclusivamente pela piperina [FAGEN, KOLEN & HUSSONG, 1955; LUPINA & CRIPPS, 1987; SEMLER & GROSS, 1988]. Como a piperina é responsável pela pungência da pimenta, a sua quantificação é

importante na determinação da qualidade comercial da pimenta e da oleoresina [GALETTO, WALGER & LEVY, 1976; GENEST, SMITH & CHAPMAN, 1963; TAUSIG, SUZUKI & MORSE, 1956].

A piperina ou 1-piperoilpiperidina ($C_{17}H_{19}NO_3$), quando em solução é rapidamente isomerizada pela exposição à luz para iso-piperina, chavicina e iso-chavicina (FIGURA II.5) que, juntamente com outros alcalóides como a chavina, piperitina e piperidina, presentes em pequenas quantidades, auxiliam a piperina na formação do sabor e aroma picantes da pimenta. Ainda no extrato etéreo não volátil, são encontrados pigmentos, açúcares e óleos fixos (lipídeos) [RATHNAWATHIE & BUCKLE, 1983].

No próximo capítulo será discutido o procedimento experimental adotado para a obtenção de essência de pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico e os métodos empregados para a análise dos resultados.

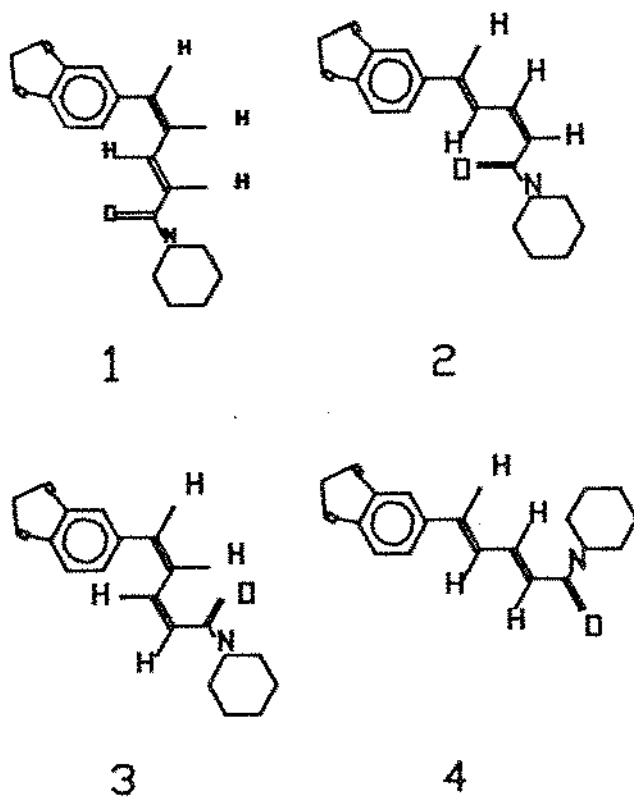


FIGURA II.5 - PIPERINA E SEUS ISÔMEROS - 1. Isochavicina (Cis-Cis);
 2. Isopiperina (Cis-Trans); 3. Chavicina (Trans-Cis);
 4. Piperina (Trans-Trans).

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

III - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - TESTES PRELIMINARES

III.1.1 - MONTAGEM DO EQUIPAMENTO

Com o objetivo de estudar os mecanismos da cinética de transferência de massa no processo de extração de óleo de pimenta-do-reino com solvente pressurizado, construiu-se um equipamento de extração em leito fixo com resistência para operar com pressões elevadas (até 152 bar, onde 1 bar = 10^2 KPascal).

Apesar do equipamento ter resistência à pressões de até 152 bar, o emprego de pressões nesta faixa exigiria a presença de uma bomba ou compressor para elevar a pressão do solvente, que comercialmente não é fornecido nestas condições. Isto acarretaria elevação dos custos para montagem da linha, além dos custos operacionais. Com esta impossibilidade decidiu-se operar somente com o solvente no estado de líquido subcrítico.

O desenho definitivo do equipamento foi obtido após vários testes e adaptações nos componentes da linha de extração. A linha inicial de extração foi baseada na de GERMER [1989] e os ajustes visavam adaptar a capacidade do extrator às condições operacionais de descompressão e coleta. Para a obtenção das modificações necessárias, realizou-se um estudo para o desenho,

confeccção e adaptação de peças como válvulas, redutores, encaixes, coluna de extração, válvula micrométrica, etc. Estas peças foram, então confeccionadas em aço inoxidável pela SUPRILAB - Comércio e Representações Ltda.

A linha de extração foi montada inicialmente com um cilindro contendo 25 kg de dióxido de carbono líquido, um reservatório de dióxido de carbono para controle de temperatura e pressão do solvente, uma coluna de extração e uma válvula micrométrica para controle de fluxo (ver item III.2).

Os primeiros testes foram realizados sem a utilização de um aparato para descompressão (serpentina capilar), como foi utilizado por GERMER [1989]. A necessidade de perda de carga do fluido (leo e solvente)  grande neste processo pois é importante que a coleta do óleo seja realizada  intervalos de tempo pré fixados sem que ocorram perdas. Se o fluido sai na extremidade coletora ainda pressurizado, é praticamente impossível coletar integralmente o material extraído. Tencionava-se verificar a capacidade de controle de fluxo da válvula micrométrica. Esta válvula apresentou-se insuficiente para a descompressão (nas condições de pressão utilizadas), impossibilitando a coleta do óleo extraído e provocando um excessivo congelamento devido à brusca perda de carga produzida no sistema. Este congelamento, segundo o efeito Joule-Thomson, é proveniente da rápida descompressão causada pelas restrições (válvula micrométrica), o que resulta num processo adiabático. Isto implica em considerar que a operação  isoentlpica. Assim, como as variações de pressão são grandes, a temperatura final desta etapa do processo será bem

inferior à temperatura inicial (antes da válvula) [CASTELLAN, 1981]. Com a grande grande diminuição da temperatura, a válvula deveria ser aquecida para evitar o entupimento provocado pelo congelamento. Este procedimento não foi adotado, e resolveu-se portanto empregar outro método de descompressão.

Seguindo-se os testes de seleção do método de descompressão, adaptou-se antes da válvula micrométrica, uma serpentina de cobre (1/8 de polegada de diâmetro) com 15 metros de comprimento, imersa em um banho aquecido (308 K). Pretendia-se com o aumento da temperatura evitar o congelamento provocado pela rápida descompressão. Neste sentido, a serpentina de diâmetro de 1/8 de polegada com a temperatura de 308 K foi insuficiente para a descompressão.

Desejava-se testar e analisar o comportamento de dois aparatos para descompressão e coleta, um ciclone e um tubo em "U", representados na FIGURA III.1.

O primeiro aparato testado foi o ciclone que, como pode ser observado na FIGURA III.1a, apresenta a saída para a fase gasosa erradamente colocada na lateral abaixo da entrada de óleo e solvente (erro da oficina onde as peças foram confeccionadas). Por se tratar de peça de aço inox foi impossível a correção do erro, portanto decidimos testar mesmo nestas condições, pois poderíamos obter alguma informação interessante. O ciclone foi acoplado à linha após a válvula micrométrica (sem serpentina) para atuar como câmara de expansão. As dificuldades encontradas foram a grande retenção de óleo nas paredes do ciclone, gerando imprecisão na determinação da massa de óleo extraída e também, uma perda de

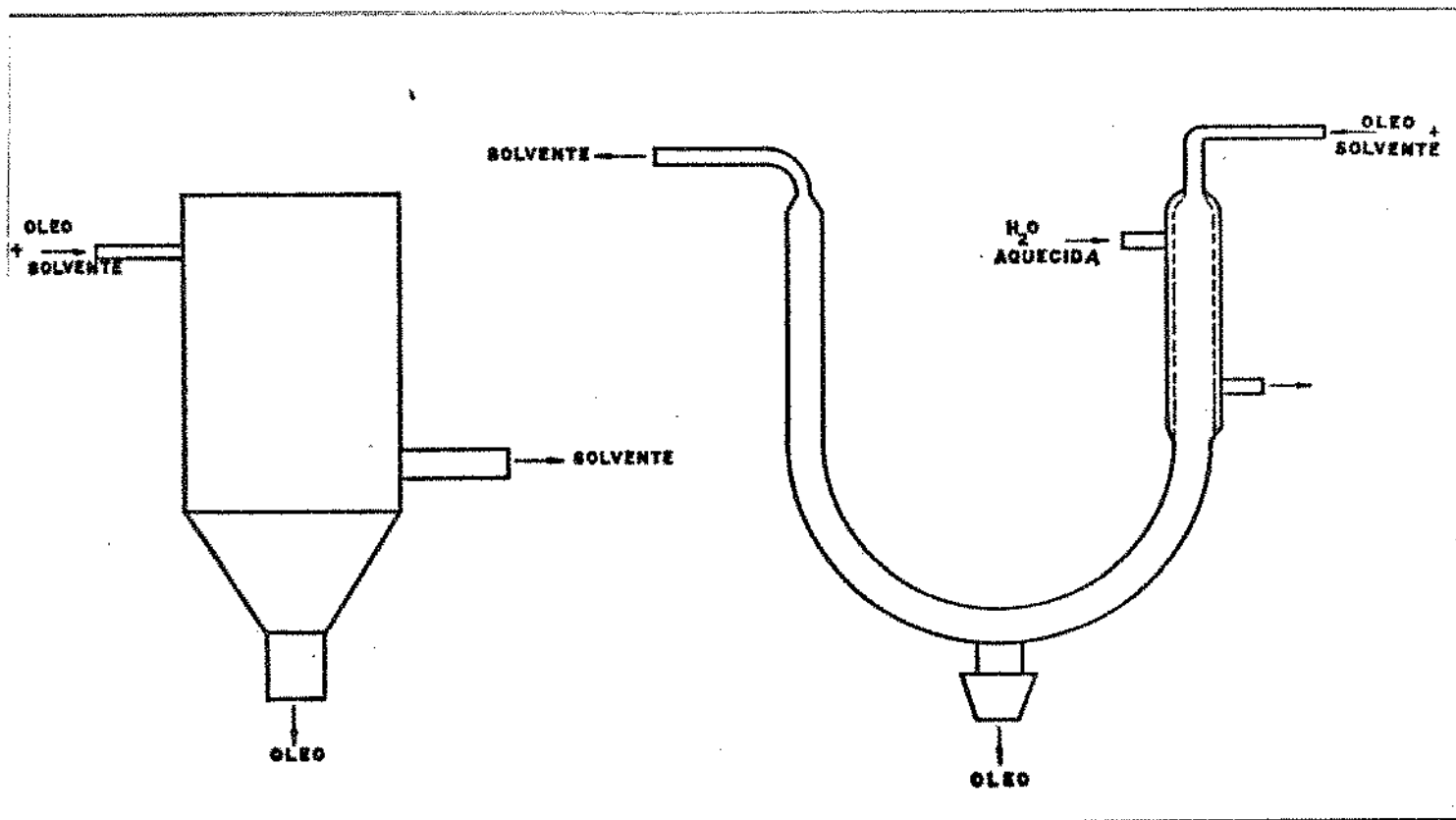


FIGURA III.1a - CICLONE

FIGURA III.1b - "U"

carga insuficiente. A colocação da saída de gás lateralmente provocava a saída do dióxido de carbono junto com a saída de óleo, enquanto que o esperado era a sua saída pelo orifício lateral.

O outro mecanismo de separação soluto-solvente testado consistia de um tubo na forma de "U", parcialmente encamisado (FIGURA III.1b), acoplado na linha após a serpentina de 1/8 de polegada. Este método também mostrou-se ineficiente devido a retenção de óleo na parede; a dificuldade de coleta do óleo provocada pela ainda elevada pressão do fluido na extremidade

coletora e, também, devido ao arraste do óleo pelo dióxido de carbono para a abertura de saída do gás, impedindo sua coleta na extremidade coletora. Esta peça a exemplo do ciclone apresentou erro na confecção. A extremidade de saída de óleo deveria ser rosqueada permitindo a montagem de um frasco coletor cônico. O óleo neste caso deveria depositar-se na parte cônica do frasco permitindo a leitura contínua do nível de óleo. Como a extremidade foi torneada não permitiu a vedação necessária quando da adaptação do frasco coletor.

Após estas tentativas, optou-se pela utilização de uma serpentina capilar empregada em cromatografia líquida, com 4,5 metros de comprimento e 2×10^{-6} m (0,002 mm) de diâmetro interno. O capilar conduziu a uma efetiva redução na pressão de saída da mistura soluto-solvente, possibilitando uma coleta sem perdas de óleo.

Observando-se a aparência (cor e viscosidade) do óleo coletado após a serpentina capilar verificou-se que a fração mais volátil, de menor peso molecular era extraída na primeira etapa do processo, sendo seguida pela porção menos volátil (de maior peso molecular). Estas observações foram comprovadas na análise cromatográfica do óleo coletado em diferentes etapas da extração. Uma última tentativa nos testes preliminares para a obtenção de um método de descompressão foi realizada com a utilização de uma serpentina de 1×10^{-3} m (um milímetro) de diâmetro interno, com 50 metros de comprimento adaptada após a válvula micrométrica. O óleo obtido com o uso desta serpentina apresentou-se bastante viscoso, já nos primeiros 15 minutos de extração, indicando a coleta da

parte menos volátil. Esta maior viscosidade do óleo pode ter sido causada pela extração dos compostos de maior peso molecular. Isto é ocasionado pelo maior fluxo de solvente, uma vez que a perda de carga provocada por esta serpentina é menor se comparada com a serpentina capilar.

O método escolhido para descompressão foi a serpentina capilar, do tipo empregado em cromatografia. Esta serpentina foi acoplada ao equipamento separada em 3 módulos (ligados por uniões 1/16-1/16 polegadas) com 1,5 metros cada. O objetivo da separação em módulos foi selecionar a redução de pressão adequada ao processo. Os testes indicaram a necessidade de utilização dos 3 módulos.

III.1.2 - MATERIAL DE EXTRAÇÃO

Um dos objetivos deste trabalho é a verificação da aplicabilidade do processo de extração com solvente pressurizado para indústrias de alimentos. Com este propósito, a seleção do material de extração foi direcionada para substâncias que produzissem um óleo com alto valor agregado, ou seja, um produto que apresente um alto valor comercial comparado com o valor da matéria-prima utilizada. Atendendo a este perfil, as especiarias foram selecionadas como o material mais adequado a este estudo. Dentro desta variada classe de produtos, a pimenta-do-reino foi a especiaria escolhida para este trabalho devido a sua grande

importância econômica para o Brasil.

Além da pimenta-do-reino, algumas outras especiarias foram utilizadas nos testes preliminares para a verificação de seu comportamento em relação à extração com solvente pressurizado. As especiarias testadas foram: erva doce, canela, cravo-da-índia, erva cidreira e pimenta-do-reino. O cravo-da-índia foi utilizado basicamente para testes no equipamento, permitindo os ajustes necessários na linha (item III.1.1). Este material foi escolhido porque o seu comportamento frente a extração com dióxido de carbono já é conhecido e foi relatado por GERMER [1989].

Algumas especiarias apresentaram problemas durante seu tratamento para extração. Com a canela ocorreram problemas de manuseio pois esta é extremamente dura e, quando submetida à moagem grande parte se pulveriza, dificultando assim a separação da granulometria adequada. O cravo-da-índia, por outro lado, apresenta altos teores de óleo essencial e como a quantidade de material necessária para o empacotamento da coluna é considerável, a seleção dos grãos moídos no agitador de peneiras é problemática devido a formação de grumos nas peneiras (gerados pelo alto teor de óleo exposto). A erva doce apresenta teores extremamente baixos de óleo essencial e desta forma as possibilidades de imprecisão experimental são aumentadas.

Para a extração do óleo de erva cidreira o empacotamento da coluna deve ser realizado com as folhas cortadas e empacotadas manualmente. O preparo manual da matéria prima provocou grandes dificuldades e a quantidade de óleo coleta foi pequena devido ao baixo teor de óleo presente na matéria-prima.

A pimenta-do-reino por sua vez, embora apresente baixos teores de óleo essencial, tem uma manipulação bastante regular e pode ser triturada adequadamente em um moedor elétrico. Além disto, a pimenta-do-reino apresenta muito interesse comercial, como citado anteriormente e, mesmo que tenham ocorrido dificuldades para a seleção do material em diferentes Mesh, o procedimento adotado (item III.3) mostrou-se reprodutível.

III.2 - EQUIPAMENTO DE EXTRAÇÃO

Após a realização dos testes preliminares, optou-se pela utilização de uma linha de extração como a representada pela FIGURA III.2. Esta figura apresenta um esquema do equipamento de extração em leito fixo, que foi construído para operar com solventes gasosos no estado subcrítico, baseado no de GERMER [1989]. Este equipamento consiste de cinco componentes básicos:

a) Reservatório A - Cilindro sifonado de 25 kg, fornecido regularmente pela LIQUID CARBONIC (70 bar à 298 K). Durante os experimentos a pressão do solvente (dióxido de carbono líquido) foi controlada através do ajuste da temperatura do cilindro (fita aquecedora ou banho de gelo envolvendo a base do cilindro). Este reservatório é provido de válvula abre/fecha e é ligado à uma tubulação de 1/4 de polegada.

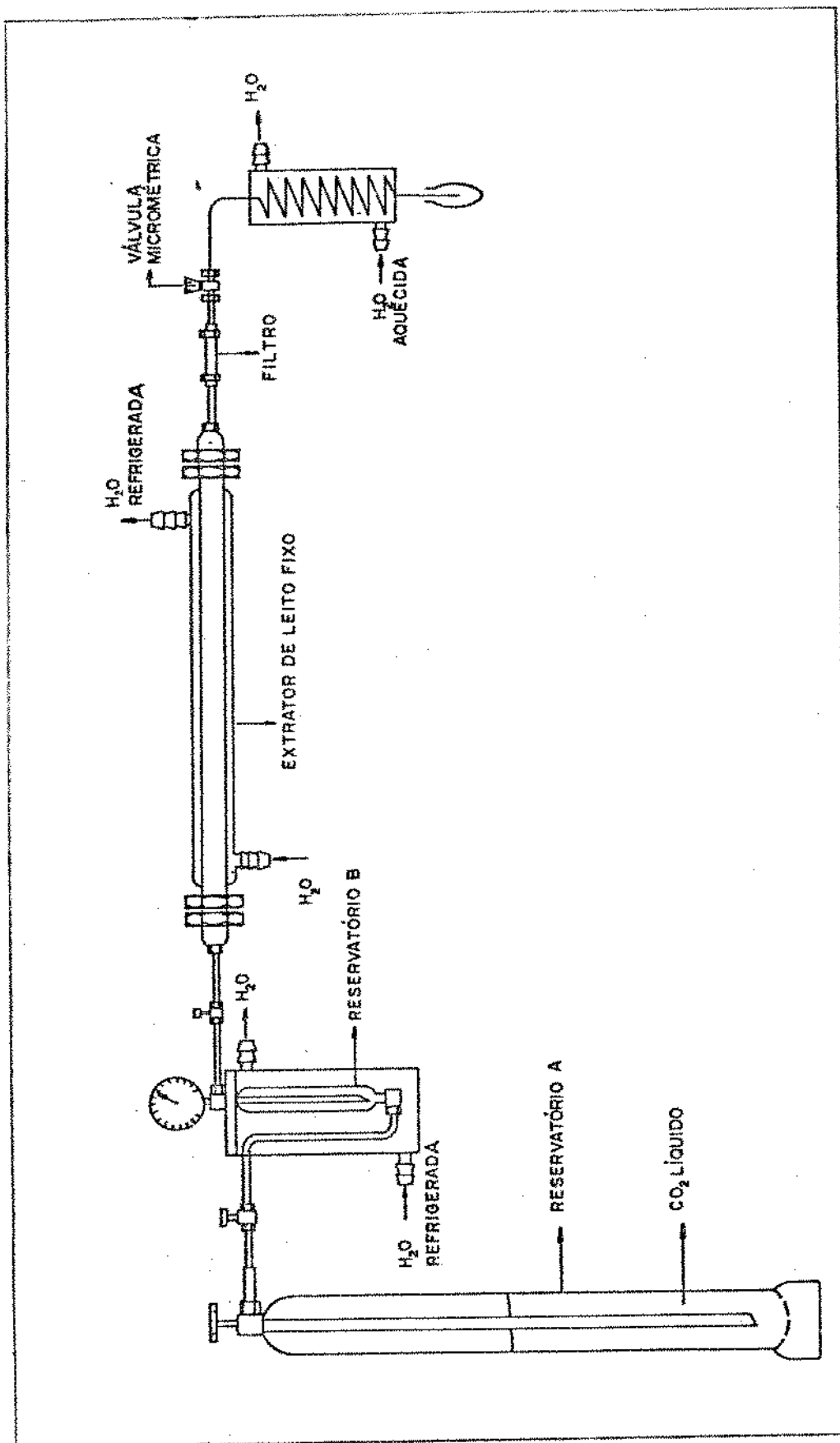


FIGURA III.2 - EQUIPAMENTO PARA EXTRAÇÃO A ALTA PRESSÃO

b) Reservatório B - Cilindro sifonado de 200 cm³, encamisado, onde a temperatura do solvente é mantida constante através de um banho de resfriamento. Este reservatório contém um manômetro tipo Bourdon (Marca: TERBRASMA calibrado para 100 kgf/cm²) para pressões de até 98,1 bar, com precisão de $\pm 0,5$ bar, que permite a leitura da pressão do sistema.

c) Extrator de leite fixo - Coluna encamisada com 0,648 m de comprimento, $2,16 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno e $2,8 \times 10^{-3}$ m de espessura de parede, confeccionada em aço inoxidável 304L. As extremidades da coluna são rosqueadas para encaixe em uma conexão fêmea. A vedação é complementada com anéis de teflon que se sobrepõem à telas de aço-inoxidável, acopladas na extremidade da coluna e utilizadas para impedir a passagem de finos. As telas e os anéis de teflon são colocados no interior das conexões fêmeas em cada lado da coluna de extração. Estas conexões fêmeas apresentam na outra extremidade uma redução (macho) para 1/8 de polegada, onde é feita a montagem da linha.

d) Válvula micrométrica - Válvula agulha para controle de fluxo, com indicação graduada de regulagem, permitindo a repetição de ajustes pré estabelecidos [Marca: SUPRILAB]. Esta válvula foi confeccionada segundo especificações de catálogo da companhia Metalúrgica DETROIT S.A. e apresenta saída com redução para 1/8 de polegada e uma manopla de alumínio que possibilita o acionamento com a válvula sob pressão.

e) Serpentina de expansão - Serpentina capilar (utilizada em cromatografia líquida), com diâmetro interno de 2×10^{-6} m (0,002 mm) e comprimento de 4,5 m separados em 3 módulos através de uniões 1/16-1/16 polegadas que promove a perda de carga do fluido. Na linha de extração esta serpentina fica imersa em um banho de aquecimento (para os experimentos com a pimenta choca: Marca FANEM, precisão de $\pm 0,1$ K; para os experimentos com a pimenta comercial: Marca MLW, com circulação de água e precisão de $\pm 0,5$ K) na temperatura de 328,2 K.

O banho de resfriamento citado no item b apresentou-se como um dos principais equipamentos da linha, por controlar a temperatura de operação do sistema, garantindo, juntamente com a pressão, a condição ou estado do solvente. Por este motivo foi utilizado um banho termostaticado (Marca: TECNAL, modelo: TE-084, com variação de temperatura de ± 1 K), que por controle automático também mantém constante a temperatura do extrator através da circulação da água do banho na camisa do extrator.

Além destes componentes básicos, o equipamento apresenta peças auxiliares como filtro (filtro de cromatografia líquida), válvulas, conexões e controladores de temperatura. O filtro conectado na linha após a coluna de extração apresenta uma malha de 5×10^{-6} m (5 microns), o que impede a passagem de sujidades e o arraste de finos. Com exceção do Reservatório A e da tubulação até o Reservatório B, todos os componentes do equipamento são de aço inoxidável 304L.

Na descrição dos itens a e b (reservatórios) foi citada

a presença de sifão (ou vara pescadora) em ambos os reservatórios. A função destes é a de garantir que o solvente utilizado na extração se encontre no estado líquido, pois a coleta é realizada somente na base dos reservatórios.

III.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A matéria-prima utilizada no processo de extração (pimenta-do-reino) foi obtida comercialmente em dois lotes e os experimentos separados em grupos, onde cada grupo utilizou um lote diferente da matéria-prima. Para o primeiro grupo de experimentos utilizou-se o lote de pimenta-do-reino "chocha" tipo exportação, onde existe um menor teor de fibras em comparação com a pimenta-do-reino comercial, utilizada no segundo grupo de experimentos.

O primeiro passo para a realização de um experimento consistia na formação do leito fixo na coluna de extração. Para o empacotamento da coluna, a pimenta-do-reino (com os grãos previamente selecionados e congelados) foi triturada em um moedor de café elétrico tipo doméstico (Marca: KRUPS-202) e selecionada por 15 minutos em um separador de peneiras (Marca: PRODUTESTE, tipo: magnético) para a retirada de finos. A seleção no separador de peneiras ocorreu de maneira diferenciada para cada grupo de experimentos. No primeiro grupo optou-se somente pela retirada de finos, com diâmetro médio de partícula variando de $1,77 \times 10^{-4}$ a

$1,19 \times 10^{-3}$ m (Mesh de 80 a 16), enquanto que no segundo grupo aumentou-se a granulometria utilizando-se diâmetro médio de partícula de $2,97 \times 10^{-4}$ a $1,19 \times 10^{-3}$ m (Mesh de 48 a 16). Para os experimentos do primeiro grupo foram realizadas algumas extrações sem a seleção do material, ou seja, com a presença dos grãos finos.

Após a seleção do material a coluna era empacotada manualmente com o auxílio de um funil e de uma haste metálica para acomodação da pimenta-do-reino no interior da coluna. A massa de sólidos empacotada foi de 0,120 kg para os experimentos com a pimenta chocha e de 0,170 kg para os experimentos com a pimenta comercial. A linha de extração era, então, montada (como mostrado na FIGURA III.2) e os banhos de aquecimento e resfriamento ligados para estabilização das temperaturas de operação (aproximadamente 2 horas antes da extração). Simultaneamente a pressão do solvente é regulada através do ajuste da temperatura do Reservatório A (fita aquecedora ou banho de gelo).

Quando alcançadas as condições de operação pré-estabelecidas para cada experimento (pressão, temperatura e regulação de fluxo através da válvula micrométrica), as válvulas após o Reservatório B eram abertas e o cronômetro acionado. Com a abertura das válvulas o dióxido de carbono rapidamente atravessava o leito devido a diferença de pressão existente inicialmente e a extração começava quase instantaneamente.

A coleta do óleo para o primeiro grupo de experimentos foi realizada em bexigas plásticas, previamente climatizadas e taradas em balança analítica (Marca: SARTORIUS, modelo A200 S, com

capacidade máxima de 0,2 kg), à intervalos de tempo pré-fixados (2 min. para os 30 min. iniciais de extração e depois um aumento gradativo do intervalo de tempo até atingir 4 horas e 30 min. de operação). Após cada coleta as bexigas plásticas eram novamente pesadas em balança analítica para a determinação da massa de óleo obtida em cada intervalo de tempo. As bexigas plásticas foram utilizadas devido a facilidade que apresentam para a remoção do dióxido de carbono do interior das mesmas [GERMER, 1989]¹.

Nos experimentos com a pimenta comercial a coleta foi realizada em frascos erlenmeyers de $25 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (25 ml), previamente climatizados e tarados em balança analítica, acoplados ao sistema conforme o esquema da FIGURA III.3. Este procedimento permitiu um monitoramento da vazão de solvente mediante a leitura da perda de carga produzida em um manômetro diferencial de coluna de mercúrio. Este manômetro foi instalado logo após o frasco coletor, como indicado pela FIGURA III.3 onde também está representada a serpentina (1/8 de polegada) para provocar a perda de carga para leitura no manômetro diferencial. Este monitoramento da vazão permitiu a verificação de variações de vazão durante os procedimentos experimentais. A utilização deste manômetro indicou

1 O TEMPO DE CLIMATIZAÇÃO DAS BEXIGAS (EM TEMPERATURA AMBIENTE) FOI DETERMINADO QUANDO VERIFICOU-SE QUE A VARIACÃO DO PESO NA SEXTA CASA DECIMAL, DURANTE O TEMPO DE ENSAIO, APRESENTOU-SE DESPREZIVEL [GERMER, 1989].

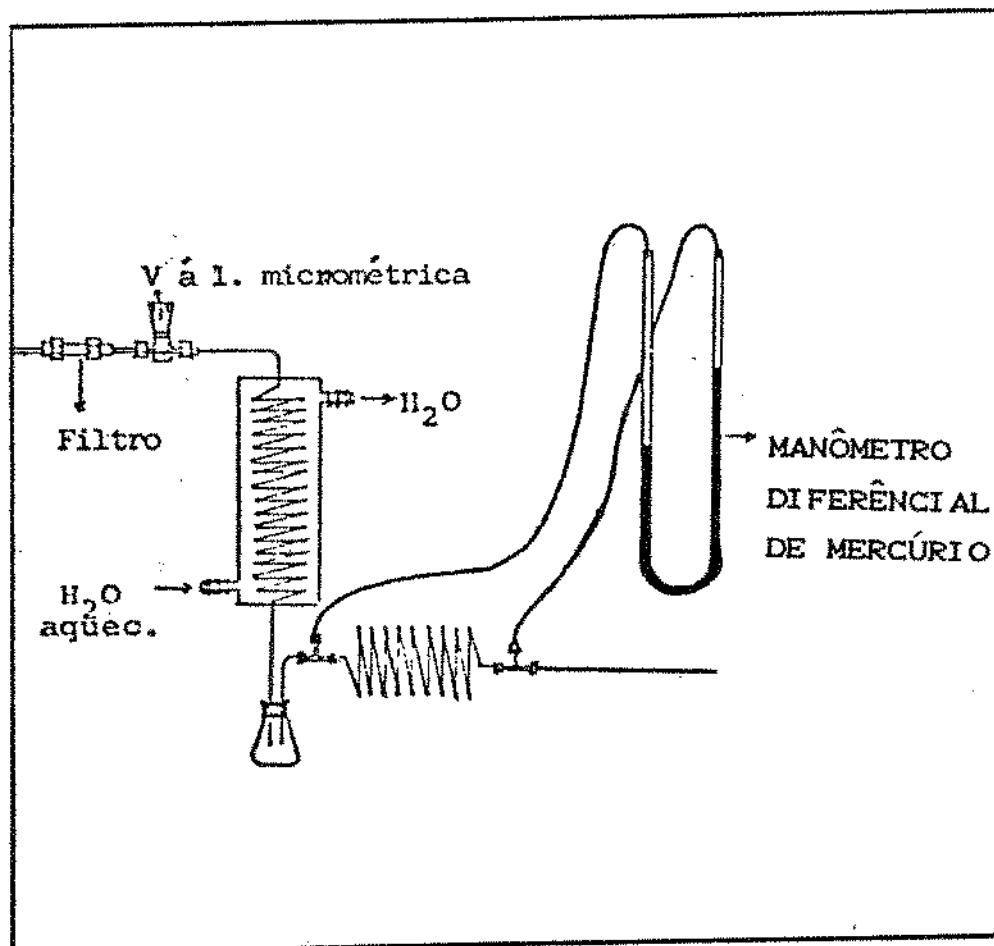


FIGURA III.3 - APARATO PARA COLETA DE ÓLEO PARA OS EXPERIMENTOS COM A PIMENTA-DO-REINO TIPO COMERCIAL.

que não ocorreram variações significativas de vazão de solvente durante as extrações.

O manômetro diferencial poderia ter sido utilizado na determinação da vazão de solvente através das leituras de diferença de pressão e mediante a sua calibração. Entretanto, este aparato não foi empregado no primeiro grupo de experimentos (pimenta choca) e como desejava-se comparar os procedimentos, optou-se pela sua não utilização.

Os intervalos de coleta foram de 300 segundos (5 min.) para os primeiros 2700 segundos (45 min.) de extração, com posterior aumento gradativo até atingir 7200 segundos (2 horas) de extração. Após a coleta os frascos foram novamente pesados para a determinação da massa de óleo extraída.

A vazão de solvente foi determinada no final dos experimentos (depois da coleta de óleo) através do deslocamento de coluna de líquido [GERMER, 1989], uma vez que esta foi considerada constante de acordo com as leituras no manômetro diferencial.

Após a determinação da vazão procedia-se a limpeza da serpentina capilar para evitar o seu entupimento. Esta limpeza era realizada com a adição de aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (2 ml) de solvente (acetona ou hexano) na linha e com a montagem desta linha sem a coluna de extração, para que o dióxido de carbono atue como meio de arraste das sujidades (óleo retido). O processo de limpeza era realizado de 4 a 5 vezes (total de 10^{-5} m^3 (10 ml) de solvente utilizado) até a limpeza completa da serpentina. Este procedimento completo de limpeza durava de 1 a 3 horas, dependendo do grau de sujidades presente na serpentina.

Seguindo o mesmo procedimento de extração descrito acima e utilizando-se a pimenta-do-reino tipo chocha, realizou-se a coleta do óleo em frascos de vidro, possibilitando seu acondicionamento para a obtenção da análise cromatográfica. Os intervalos de coleta em frascos foram de 1800 segundos (30 min., no início) e de 3600 segundos (1 hora), até atingir 18000 ou 28800 segundos (5 ou 8 horas) de extração, dependendo do experimento.

O tempo total para a realização de cada experimento, incluindo limpeza do material, empacotamento da coluna, estabilização de temperatura e pressão, extração, determinação de vazão e limpeza da serpentina era de aproximadamente 36000 segundos (10 horas) para o primeiro grupo de experimentos realizados com a pimenta tipo chocha e de 28800 segundos (8 horas) para o segundo grupo, com a pimenta tipo comercial.

III.4 - DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE SOLVENTE

As medidas de vazão de solvente foram realizadas com uma bureta invertida de $50 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (50 ml) e 0,65 m de altura cheia de água saturada com dióxido de carbono, conforme o procedimento proposto por GERMER [1989]. Nesta bureta (FIGURA III.4) introduzia-se a extremidade da serpentina capilar (saída da mistura óleo-dióxido de carbono) para o deslocamento de coluna de líquido.

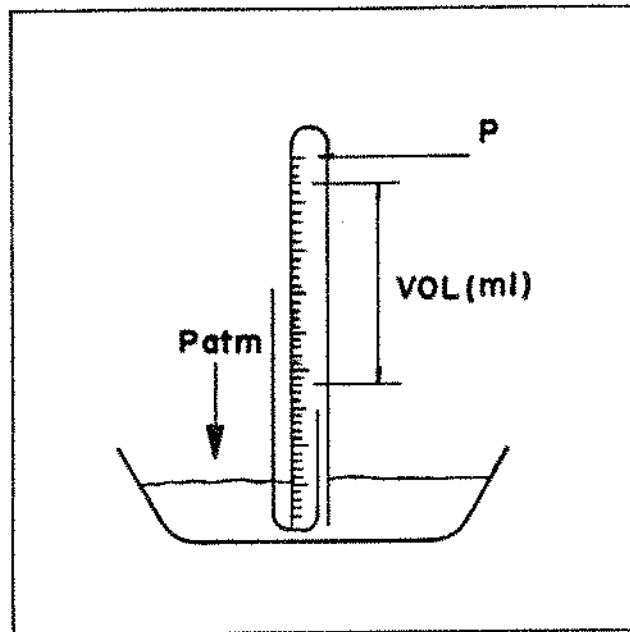


FIGURA III.4 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO.

Ao término de cada extração eram realizadas aproximadamente 6 determinações de vazão onde experimentalmente se obtinha o tempo necessário para o deslocamento de água no interior da bureta e o volume de água deslocado pelo gás (em torno de 5 segundos para um volume de aproximadamente 30 ml). Para a determinação da vazão de solvente utiliza-se o volume de água deslocado, o qual é corrigido pelo volume ocupado pelo vapor d'água.

O cálculo da vazão de solvente é obtido através das seguintes equações:

$$(3.4.1) \quad P_t = P_a + P_{CO_2}$$

$$(3.4.2) \quad N_t = N_a + N_{CO_2}$$

$$(3.4.3) \quad P_a = x_a P_a^v$$

$$(3.4.4) \quad N_{CO_2} = \frac{(P_t - P_a) V_{desl.}}{R T}$$

$$(3.4.5) \quad \text{VAZÃO } CO_2 = \frac{N_{CO_2} PM_{CO_2}}{t}$$

Onde - a fração molar da água na fase líquida (x_a), pode ser considerada igual a unidade pois o dióxido de carbono é pouco solúvel na água.

- T = Temperatura

- R = Constante dos gases
- P_t = Pressão total
- P_a = Pressão da água
- P_{CO_2} = Pressão do CO_2
- N_t = Número de moles totais
- N_a = Número de moles da água
- N_{CO_2} = Número de moles do CO_2
- V_{desal} = Volume deslocado
- PM_{CO_2} = Peso Molecular do CO_2
- t = tempo para deslocamento da coluna de líquido

III.5 - CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (SOLUBILIDADE)

Utilizou-se para a determinação da solubilidade do óleo de pimenta-do-reino no dióxido de carbono líquido subcrítico (Y^* [kg de soluto/kg de solvente]), o método dinâmico porque este permite o emprego do equipamento de extração descrito no item III.2.

Após a obtenção dos dados experimentais as curvas de extração foram montadas com a massa total de óleo extraída versus a massa de solvente utilizada. Com estes dados a solubilidade de equilíbrio pode ser determinada, como descrito no item II.2.2.2, através da etapa inicial das curvas de extração, que se apresenta como uma reta por descrever o período onde a taxa de extração é constante. Segundo BULLEY *et alii* [1984] e FRIEDRICH & LIST

[1982], a inclinação desta reta representa o valor da solubilidade de equilíbrio do óleo no solvente, para uma determinada condição de operação. Isto pode ser justificado através dos estudos de BULLEY *et alii* [1984] e LEE *et alii* [1986], que verificaram que para o óleo de colza a solubilidade não é função da quantidade de óleo no sólido, concluindo que este se comporta como um suporte inerte, não participando no processo de solubilização.

Para a obtenção da inclinação das curvas de extração utilizou-se o pacote estatístico SAS. Este pacote permitiu a verificação dos pontos experimentais pertencentes a etapa linear da curva, ou seja, permitiu a determinação do tempo onde ocorre a mudança de taxa constante para taxa decrescente de extração.

O procedimento empregado para a determinação da extensão da etapa linear das curvas de extração, consistiu em se assumir que estas curvas podem ser representadas por duas retas. Assim, duas retas foram ajustadas aos pontos experimentais, como mostrado na FIGURA III.5 pelas retas A e B e o ponto de intersecção entre elas (ponto M) foi determinado segundo o procedimento de DRAPER & SMITH [1981]. O ponto M delimita o final da etapa linear e o início da etapa de taxa de extração decrescente. Depois de obtido este ponto, a inclinação da reta A da FIGURA III.5 foi calculada através da regressão linear dos pontos experimentais até o ponto que representa o ponto M da FIGURA III.5. Como as curvas de extração utilizadas tinham como coordenadas a massa de óleo extraída versus vazão de solvente, o valor obtido para a solubilidade tem como unidade [kg de óleo/kg de CO₂]. Maiores detalhes do procedimento para determinação do

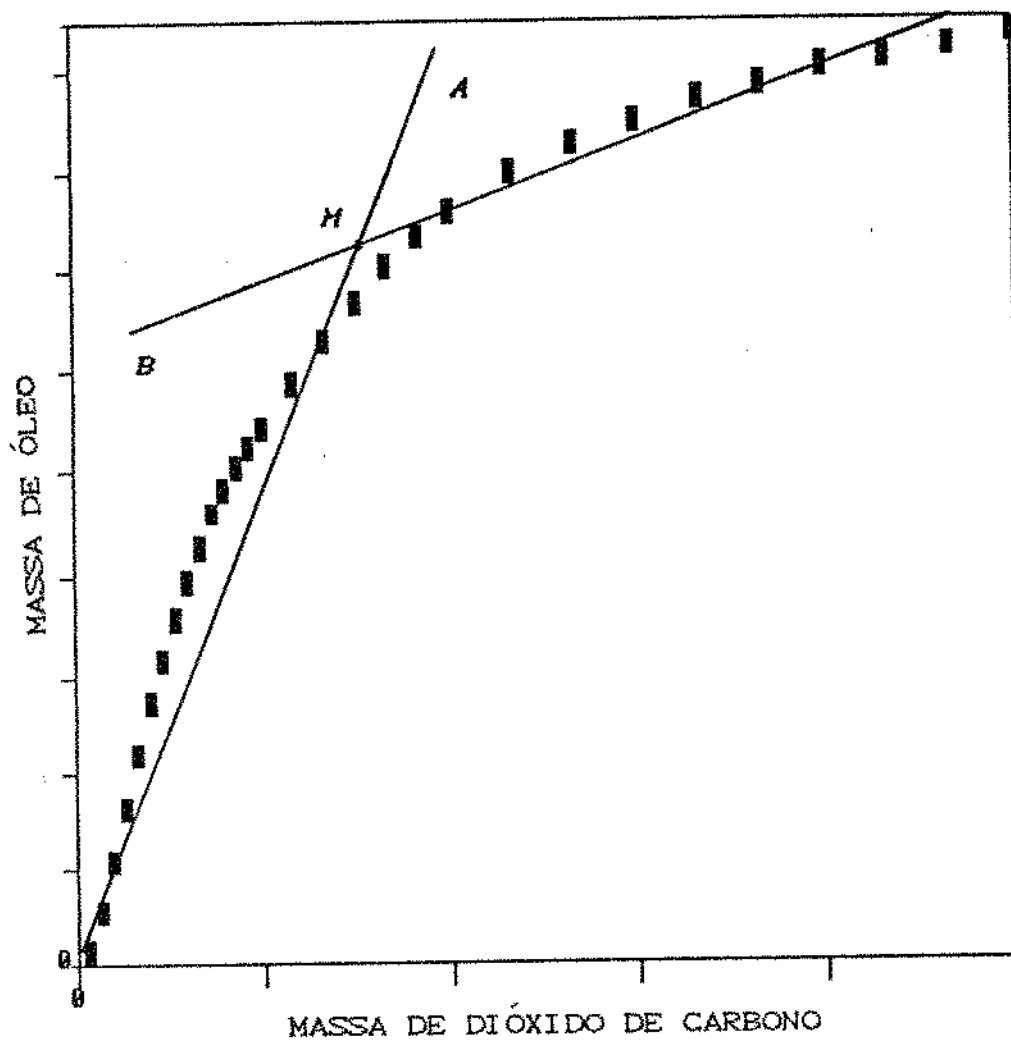


FIGURA III.5 - RETAS AJUSTADAS À UMA CURVA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA EXTENSÃO DA ETAPA LINEAR.

ponto *M* encontram-se no APÊNDICE E. O método poderia ser melhorado através do ajuste de uma curva no lugar da reta *B*.

III.6 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O coeficiente global volumétrico de transferência de massa foi determinado empregando-se a velocidade de extração do período de taxa constante. Foram empregados os dados de massa de óleo por tempo de extração até o ponto *M* (final da etapa linear), determinado conforme o item III.5.

III.7 - POROSIDADE DO LEITO DE SÓLIDOS

A porosidade média do leito de sólidos foi determinada através dos valores das densidades aparente e real do sólido, obtidas experimentalmente segundo o procedimento descrito nos itens III.7.1 e III.7.2. Com os valores das densidades utilizou-se a relação (3.7.1) para o cálculo da porosidade:

$$(3.7.1) \quad \epsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r}$$

Onde: ϵ = porosidade média do leito de sólidos

d_a = densidade aparente do sólido

d_r = densidade real do sólido

III.7.1 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL DO SÓLIDO (PIMENTA-DO-REINO)

Para a determinação da densidade real da pimenta-do-reino moída, utilizou-se a técnica descrita por BUCZEK & GELDART [1986]. Nesta técnica, o fluido picnométrico utilizado é um sólido pulverizado denso, com um tamanho médio de partícula na ordem de 0,040 mm ($0,040 \times 10^{-3}$ m).

O uso de sólidos pulverizados como fluidos picnométricos para determinar a densidade de sólidos porosos (no caso a pimenta-do-reino moída) elimina algumas das desvantagens do método que utiliza o mercúrio. O mercúrio por ser extremamente denso provoca a flutuação de parte da amostra no interior do picnômetro, além de permitir a formação de grumos de sólido. Nestes casos o fluido picnométrico não envolve completamente as partículas e portanto produz um valor pouco confiável de densidade.

O método que foi utilizado consiste inicialmente da determinação da densidade do fluido picnométrico (microesferas). Para esta determinação utilizou-se de um picnômetro de volume conhecido, que foi preenchido com as microesferas e submetido a agitação em um separador magnético (Marca: PRODUTEST, Tipo: Magnético), para completo preenchimento do volume.

Depois de obtido o valor da densidade do fluido, adicionou-se uma massa conhecida de amostra (em torno de 8×10^{-4} kg) ao picnômetro vazio e, completou-se o volume do mesmo

com o sólido pulverizado, sempre sob agitação.

A densidade real da pimenta-do-reino é obtida por diferença entre o volume ocupado pelo sólido pulverizado e o volume ocupado pela amostra.

III.7.2 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente da pimenta-do-reino foi determinada utilizando-se o volume total da coluna de extração e a massa de sólidos empacotada na mesma.

Como foram utilizadas diferentes massas de sólido para o empacotamento da coluna nos dois grupos de experimentos, os valores obtidos para as densidades aparentes de cada grupo também foram diferentes.

III.8 - DENSIDADE DO SOLVENTE

Através das condições de operação de cada experimento (temperatura e pressão) e das condições críticas do solvente (dióxido de carbono), como listado no APÊNDICE D, empregou-se a equação de Peng-Robinson para a determinação do volume molar do solvente e, conseqüentemente da densidade do solvente. O volume molar foi obtido através de um programa em linguagem BASIC,

desenvolvido por CABRAL [1990].

Com os valores obtidos para a densidade do solvente calcula-se a velocidade superficial e a velocidade média intersticial do solvente, onde também é utilizado o valor da porosidade do leito de sólidos.

III.9 - SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Os processos de extração com dióxido de carbono líquido subcrítico produzem extratos que dependem do estado do solvente (temperatura e pressão). Os extratos obtidos por este processo apresentam, além dos componentes voláteis, compostos de baixa volatilidade como ácidos graxos, ésteres e terpenos de maior peso molecular. As resinas e pigmentos também podem aparecer, dependendo do tempo de extração e das condições de operação empregadas no processo.

As amostras foram preparadas utilizando-se a técnica de isolamento dos voláteis do "headspace" por captura em polímero poroso (PORAPAQ Q), como descrito por GERMER [1989] e desenvolvido por FRANCO [1980].

III.9.1 - CONDIÇÕES DO CROMATÓGRAFO

A separação cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo gasoso (INTRALAB 3000), com detector de ionização de chama, empregando-se uma coluna MEGABORE fase DBWAX com 30 metros de comprimento e $0,53 \times 10^{-3}$ m de diâmetro interno.

Utilizou-se as seguintes condições no cromatógrafo: fluxo de H_2 , $0,5 \times 10^{-6}$ m³/s (30 ml/min); fluxo de ar, $0,5 \times 10^{-5}$ m³/s (300 ml/min) e fluxo de N_2 (gás "make up"), $0,5 \times 10^{-6}$ m³/s (30 ml/min). A temperatura do injetor foi de 503 K e do detector de 523 K. A temperatura da coluna foi programada para subir de 333 K até 383 K, com elevação de 3 graus/min até atingir 383 K, permanecendo por 2400 segundos (40 min). O modo de injeção da amostra foi "on column" (no interior da coluna), utilizando-se uma alíquota de $0,3 \times 10^{-9}$ m³ (0,3 μ l).

Um modelamento matemático que permite a descrição deste processo de extração será discutido no próximo capítulo. Com o modelo apresentado é possível a obtenção de curvas simuladas de extração e a verificação dos perfis de concentração de óleo ao longo do leito, partindo-se de dados como coeficiente de transferência de massa, solubilidade, etc.

CAPÍTULO IV

ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

IV - ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Este estudo foi realizado para a obtenção de um modelo matemático capaz de determinar o comportamento da concentração de soluto (óleo) nas fases sólida (pimenta-do-reino) e solvente (dióxido de carbono).

O modelo desenvolvido permite a simulação dos perfis de concentração de óleo nas duas fases (sólida e solvente), em todas as posições do extrator para diferentes tempos de extração. Com o modelo também é possível simular as curvas de extração (massa de óleo versus tempo de extração ou massa de solvente utilizado), partindo-se de dados como solubilidade, coeficiente global volumétrico de transferência de massa, vazão e densidade do solvente, etc.

Foi considerado, para a investigação da cinética de transferência de massa do processo de extração, um extrator de leito fixo, formado por partículas de pimenta-do-reino moídas, por onde escoava o solvente inicialmente puro. O soluto se encontra retido na matriz sólida, que atua como um suporte inerte para o soluto.

Conforme o solvente escoava através da matriz sólida, ocorre a transferência de soluto (óleo) da fase sólida para a fase solvente. Para qualquer ponto dentro do extrator a concentração de óleo nas fases sólida e solvente varia continuamente até que o equilíbrio seja alcançado. Como o leito permanece fixo, seu conteúdo de óleo varia com o tempo e com a distância ao longo do

eixo do leito. Desta forma o processo ocorre em regime transiente.

De acordo com os resultados experimentais e, tomando-se como base alguns trabalhos apresentados na área de extração de óleos essenciais com solvente a alta pressão, como o de EGGERS, SIEVERS & STEIN [1985]; GERMER & PETENATE [1988]; GERMER [1989] e FERREIRA & PETENATE [1990], verifica-se que o rendimento total da extração, mesmo para grandes tempos de extração, depende da granulometria do material sólido. Desta forma, fica evidenciado que para estes casos, apenas a fração de óleo contida na parte superficial das partículas é extraível. Além disto, é improvável que exista um gradiente significativo de concentração internamente à partícula (partículas pequenas). Com esta observação pode-se assumir que a extração é caracterizada pela transferência de massa por convecção entre a superfície do material e o meio contendo solvente e que o transporte por difusão do interior da partícula para a sua superfície pode ser negligenciado [CABRAL & PETENATE, 1990].

O modelo matemático desenvolvido para o estudo da cinética de transferência de massa aplicado à extração de óleo de pimenta-do-reino é uma adaptação do modelo de CABRAL & PETENATE [1990] e baseado nas considerações de LEE *et alii* [1986]; BULLEY *et alii* [1984] e GERMER [1989]. O desenvolvimento das equações de balanço de massa foram baseadas em CUSSLER [1984] e BRODKEY & HERSHEY [1988].

IV.1 - BALANÇO GLOBAL DE MASSA

As equações do balanço de massa foram obtidas para um determinado elemento de volume do extrator (dx.dy.dz), de comprimento H e área transversal A, por onde escoo o solvente (dióxido de carbono líquido subcrítico).

O sistema foi considerado como um pseudo binário, pois admitiu-se que o óleo, apesar de ser uma mistura complexa de compostos, representa uma única substância durante a interação com o solvente.

A equação geral de balanço pode ser escrita como:

$$(4.1.1) \left| \begin{array}{c} \text{TAXA DE} \\ \text{ACUMULO} \\ \text{DE MASSA} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{TAXA DE MASSA} \\ \text{QUE SAI DO} \\ \text{EXTRATOR} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{TAXA DE MASSA} \\ \text{QUE ENTRA NO} \\ \text{EXTRATOR} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{TAXA DE} \\ \text{MASSA} \\ \text{GERADA} \end{array} \right|$$

O último termo da equação anterior é nulo para o sistema em questão pois não ocorre reação química capaz de gerar ou eliminar soluto.

Admitindo-se que a transferência de massa ocorre somente em uma direção, ou seja, o escoamento no leito é empistonado e desta forma desprezando-se a variação da concentração na direção radial, a equação (4.1.1) pode ser aplicada para o sistema óleo de pimenta-dióxido de carbono.

Para a aplicação da equação (4.1.1) nas fases sólida e solvente considerou-se que as condições de operação (temperatura,

pressão, vazão de solvente e propriedades do leito) foram mantidas constantes durante o processo de extração. Desta forma o balanço material para as fases fica [LEE et alii, 1986]:

FASE SOLVENTE:

$$(4.1.2) \quad \rho^f \cdot \epsilon \frac{\partial Y_A}{\partial t} + U \rho^f \frac{\partial Y_A}{\partial h} = K_a \cdot (Y_A^* - Y_A)$$

FASE SÓLIDA:

$$(4.1.3) \quad \rho^s \cdot (1 - \epsilon) \frac{\partial X_A}{\partial t} = - K_a \cdot (Y_A^* - Y_A)$$

Onde: $\rightarrow Y_A^*$ representa a solubilidade do óleo no solvente e pode ser representada como uma função da concentração na fase sólida, temperatura e pressão ($Y_A^* = f(T, P, X_A)$). Esta relação de equilíbrio deve ser conhecida para a aplicação do modelo. Por outro lado, BULLEY et alii [1984] verificaram que para o óleo de colza a concentração de equilíbrio depende somente de temperatura e pressão, sendo independente da concentração na fase sólida, portanto $Y_A^* = f(T, P)$, o que implica que para condições operacionais

- fixas a concentração de equilíbrio é constante.
- + ρ^s e ρ^f são as densidades do sólido e do solvente respectivamente e ε é a porosidade do leito.
 - + K_a é o coeficiente global volumétrico de transferência de massa, U a velocidade mássica, h a posição no leito e t o tempo de extração.
 - + Y_A e X_A representam as concentrações nas fases solvente e sólida, respectivamente.
 - + O último termo das equações (4.1.2) e (4.1.3) representa a taxa de solubilização do componente A (óleo) no componente B (solvente) [BRODKEY & HERSHEY, 1988].

O modelo matemático desenvolvido por CABRAL & PETENATE [1990] assumiu que o solvente entra no sistema isento de soluto e que a concentração na fase sólida (X_A) é homogênea e inicialmente igual a (X_A^0). Desta forma as equações devem obedecer às seguintes condições:

Condição inicial: Para qualquer $h \rightarrow X_A = X_A^0$ em $t = 0$

Condição de contorno: Para qualquer $t \rightarrow Y_A = 0$ em $h = 0$

Com a solução do sistema de equações diferenciais representado pelas equações (4.1.2) e (4.1.3) pode-se obter o modelo matemático que descreve o fenômeno de transferência de massa.

IV.2 - MODELAMENTO MATEMÁTICO QUE DESCREVE O PROCESSO DE EXTRAÇÃO

O sistema de equações diferenciais foi resolvido numericamente pelo método das características por alguns pesquisadores [ACRIVOS, 1956; GERMER, 1989 e LEE et alii, 1986]. O modelo desenvolvido por CABRAL & PETENATE [1990] usou uma solução analítica para o sistema considerando que a concentração de equilíbrio (Y_A^*) permaneceu constante durante todo o processo, pois admitiu-se que a matriz sólida atua como um suporte inerte e que as condições de operação não variaram durante as extrações.

As equações do modelo proposto foram adaptadas aos resultados experimentais obtidos com a extração de óleo de pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico.

A equação diferencial (4.1.3) que descreve o comportamento da concentração do componente A na fase sólida também obedece a condição de que em um determinado tempo (t^*) ocorrerá um esgotamento do soluto disponível para extração na posição inicial do leito de sólidos. Durante este período a concentração de A na fase sólida atingirá o seu valor mínimo (X_A^m). Além disto, a transferência de massa ocorrerá a uma taxa constante. A partir do tempo t^* não ocorre mais extração de óleo nesta posição inicial do extrator, diminuindo-se assim o comprimento efetivo do leito, com conseqüente diminuição da taxa de extração. De acordo com isto, as equações (4.1.2) e (4.1.3) ficam sujeitas às seguintes condições:

Para: $0 < t < t^* \rightarrow K_a = \text{constante}$

Para: $t > t^* \rightarrow X_A(0, t^*) = X_A^m$

Onde: t^* é o tempo necessário para que a frente de concentração no sólido atinja o seu valor mínimo (X_A^m).

IV.2.1 - PERFIS DE CONCENTRAÇÃO NAS FASES SOLVENTE E SÓLIDA

Os perfis de concentração nas fases solvente e sólida para toda a extensão do leito de extração são determinados a partir das equações (4.1.2) e (4.1.3), respectivamente.

Para a fase solvente, o perfil de concentração Y_A permanece constante em relação ao tempo até um determinado tempo t^* onde, em $h=0$ a concentração na fase sólida atinge o seu valor mínimo ($X_A = X_A^m$). Isto significa dizer que o sólido localizado na parte inicial do extrator ($h=0$) contribui para o aumento da concentração na fase solvente até atingir o valor X_A^m , ou seja, a concentração no solvente não depende do tempo até que este altere o comprimento efetivo do leito, onde se encontram os sólidos disponíveis para transferência de massa.

Desta forma para o intervalo de tempo de 0 até t^* , como Y_A não será mais função do tempo, a equação (4.1.2) pode ser escrita como:

$$(4.2.1) \quad \left. \frac{d Y_A}{d h} \right|_{t \leq t^*} = \frac{K_a}{U \rho^f} (Y_A^* - Y_A)$$

Resolvendo a equação (4.2.1), obtemos:

$$(4.2.2) \quad Y_A = Y_A^* \left[1 - \exp \left(\frac{-K_a Z}{\varepsilon \rho^f} \right) \right]$$

Onde: $Z = \varepsilon h / U$

Para a fase sólida a equação (4.1.3) fica:

$$(4.2.3) \quad \left. \frac{\partial X_A}{\partial t} \right|_h = - \frac{K_a}{(1-\varepsilon) \rho^s} (Y_A^* - Y_A)$$

Esta equação obedece a seguinte condição de contorno:

$$\rightarrow X_A = X_A^0 \rightarrow t \leq 0 \quad \text{para qualquer } h$$

Para a extração do óleo de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico constatou-se experimentalmente que o início do processo de extração é instantâneo, conforme descrição do capítulo III, portanto considerou-se que o tempo para enchimento da coluna de extração com o solvente é desprezível para este caso (entre 30 e 60 segundos, tempo constatado experimentalmente para tempos totais de extração de 5 a 8 horas), pois a velocidade inicial do solvente é extremamente alta devido à

diferença inicial de pressão no interior da coluna. A partir do enchimento do extrator com o solvente à alta pressão, a velocidade de fluxo vai diminuindo até alcançar o estado estacionário. Esta velocidade final é determinada pelas restrições da linha que controlam o fluxo da mistura.

Integrando-se a equação (4.2.3) segundo a condição acima e substituindo-se o perfil na fase solvente (4.2.2), obtemos:

$$(4.2.4) \quad X_A = X_A^o - \frac{K_a}{(1-\epsilon) \rho^S} (t) Y^* \left[\exp \left[- \frac{K_a h}{U \rho^f} \right] \right]$$

Outra condição de contorno para a equação (4.2.3) é obtida através da definição de t^* , que indica o esgotamento do soluto disponível para extração na posição inicial do leito, ou seja, a partir deste tempo não será mais extraído óleo na posição $h = 0$. A condição de contorno pode ser escrita como:

$$\rightarrow t = t^* \rightarrow X_A(h, t^*) = X_A^m \quad \text{para } h = 0, \text{ ou } Z = 0$$

Substituindo-se esta condição na equação (4.2.4) obtemos o valor de t^* :

$$(4.2.5) \quad t^* = \frac{(X_A^o - X_A^m) (1 - \epsilon) \rho^S}{K_a Y^*}$$

A partir deste tempo t^* as equações (4.2.2) e (4.2.4) não podem mais ser aplicadas pois o leito já foi esgotado em sua posição inicial.

Considerando-se que os perfis de concentração nas duas fases se repetem ao longo do leito e que esta repetição se dá à uma certa velocidade constante de deslocamento, a taxa de deslocamento dos perfis pode ser escrita como:

$$(4.2.6) \quad k = \frac{\Delta Z}{\Delta t} = \frac{Z - Z^*}{t - t^*}$$

A velocidade de deslocamento será igual a velocidade da frente de esgotamento, ou seja, a velocidade com que a posição (h ou Z) com concentração X_A^m se desloca em função do tempo.

Pela condição de contorno $X_A = X_A^m$ para $t = t^*$ em $Z = 0$, podemos escrever:

$$(4.2.7) \quad k = \frac{-\left. \frac{\partial X_A}{\partial t} \right|_{Z=0, t=t^*}}{\left. \frac{\partial X_A}{\partial Z} \right|_{Z=0, t=t^*}}$$

Derivando-se a equação (4.2.4), onde $h=Z.U/\epsilon$, temos:

$$(4.2.8) \quad k = \frac{\epsilon \rho^f}{K_a t^*}$$

Pela equação (4.2.6) e fazendo $Z = (\epsilon h)/U$, temos:

$$(4.2.9) \quad h^* = h - \frac{k U}{\epsilon} (t - t^*)$$

Onde h^* é a posição em deslocamento, ou seja, a posição relativa a frente de concentração X_A^m .

Para tempos maiores do que t^* podemos obter os perfis de concentração $[X_A(h,t)$ e $Y_A(h,t)]$ através das equações (4.2.2) e (4.2.4), onde substitui-se t por t^* e h por h^* .

O coeficiente global volumétrico de transferência de massa (K_a) é função da área superficial de transferência de massa. Esta área diminui com o tempo a partir de t^* , entretanto, como não conhecemos o comportamento da área efetiva para transferência e como a etapa inicial do processo é a mais importante em termos de eficiência, o K_a utilizado para a obtenção das equações para tempos maiores do que t^* foi o mesmo empregado na etapa inicial, ou seja, até t^* . Desta forma, o K_a foi considerado constante durante todo o processo, para efeito de simplificação de cálculos.

As equações para tempos maiores que t^* ficam:

$$(4.2.10) \quad Y_A(h,t) = Y_A^* \left[1 - \exp \left[\frac{-K_a}{U \rho^f} \left(h - \frac{k U}{\epsilon} (t - t^*) \right) \right] \right]$$

$$(4.2.11) \quad X_A(h,t) = X_A^o - \frac{K_a Y_A^* t^*}{(1-\epsilon) \rho^s} \exp \left[- \frac{K_a}{U \rho^f} h^* \right]$$

As equações (4.2.10) e (4.2.11) são válidas para tempos entre t^* e t^f , onde t^f é o tempo máximo de extração (esgotamento total), ou seja, o tempo no qual a frente de concentração X_A^m atinge a posição final do extrator (Z_s em $h_s = H$).

Usando a equação (4.2.6) para este novo intervalo (Z_s e t^f) podemos determinar o tempo t^f :

$$(4.2.12) \quad t^f = t^* + \frac{\varepsilon Z_s}{U k}$$

As equações (4.2.10) e (4.2.11) devem ser aplicadas até t^f , entretanto, como os dados experimentais indicaram que o esgotamento total do sólido não foi alcançado, estas equações podem ser aplicadas para todo o processo.

IV.2.2 - CURVAS DE EXTRAÇÃO

As curvas de extração são definidas pela massa total de óleo obtida [$M_s(t)$] como função do tempo de extração.

A equação para a determinação da massa de óleo é obtida através da concentração de óleo na fase solvente na saída do extrator [$Y(Z_s, t)$] e da vazão de solvente [\dot{M}], considerada constante durante toda a extração. Portanto a equação para as curvas de extração fica [CABRAL & PETENATE, 1990]:

$$(4.2.13) \quad M_S(t) = \dot{M} \int_0^t Y_A(Z_S, t) dt$$

$$(4.2.14) \quad M(t) = \dot{M} t$$

Onde: $M(t)$ = massa total de solvente que sai do extrator. A equação (4.2.14) é válida para todo o processo, pois não depende da posição do leito nem sofre alteração para as diferentes etapas de extração.

Para cada intervalo de tempo (de 0 a t^* e de t^* a t^f), deve-se substituir as equações apropriadas de $Y_A(h_S, t)$ para a obtenção das equações de massa de soluto.

Resolvendo-se as integrais, temos:

→ Para $t \leq 0$:

$$(4.2.15) \quad M_S(t) = 0$$

→ Para $0 \leq t \leq t^*$

$$(4.2.16) \quad M_S(t) = \dot{M}(t) Y_A^* \left[1 - \exp \left(- \frac{K_a}{\rho^l U} h_S \right) \right]$$

$$(4.2.17) \quad M(t) = \dot{M} t$$

→ Para $t^* \leq t \leq t^f$

$$(4.2.18) \quad M_s(t) = \dot{M} Y_A^* (t-t^*) - \frac{\dot{M} Y_A^* \epsilon \rho^f}{K_a k} \left[- \exp \left(- \frac{K_a h_s}{U \rho^f} \right) + \exp \left(- \frac{K_a}{\rho^f} \left(\frac{h_s}{U} - \frac{k}{\epsilon} (t - t^*) \right) \right) \right]$$

$$(4.2.19) \quad M(t) = \dot{M} t$$

Para tempo maior do que t^f a massa de óleo extraída deve ser a mesma determinada pela equação (4.2.18) com $t=t^f$, pois, como t^f indica a exaustão da quantidade de óleo contida no sólido, não ocorrerá mais extração. A massa de solvente utilizado deve continuar sendo determinada pela equação (4.2.19) mesmo para tempo maior do que t^f .

No capítulo V serão apresentados os resultados obtidos para a extração de óleo essencial de pimenta-do-reino em dióxido de carbono liquefeito, para diferentes condições de operação. O efeito da variação das condições de operação e os resultados obtidos com o modelo matemático apresentado acima também serão discutidos.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estudo do comportamento do dióxido de carbono como solvente de óleos essenciais, foram realizados aproximadamente 60 experimentos de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino utilizando-se o dióxido de carbono líquido como solvente. Os primeiros testes foram preliminares, como descrito no item III.1. Alguns outros experimentos apresentaram problemas operacionais como vazamentos na linha e entupimento da serpentina capilar (presença de sujidades e congelamento devido à rápida descompressão).

A análise dos resultados ficou, então, baseada nos experimentos listados nas TABELAS V.1 e V.2 que apresentam as condições de operação de cada experimento (pressão e temperatura), o valor calculado para a vazão de solvente, o tempo da última coleta em cada experimento e o rendimento obtido das extrações com base de sólidos totais. Alguns experimentos não apresentam resultados de vazão de solvente pois foram interrompidos antes de sua determinação devido a algum problema operacional.

Com base nestes resultados experimentais foi possível analisar o efeito das diferentes condições de operação empregadas (pressão, temperatura e vazão de solvente) e do tratamento realizado no sólido (diferentes Mesh). Além destas análises, foi possível a realização de um estudo sobre a cinética de transferência de massa para o sistema óleo de pimenta-do-reino e dióxido de carbono.

TABELA V.1 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A PIMENTA-DO-REINO
TIPO CHOCHA .

T E S T E	TEMPO TOTAL EXTR. [s]	PRESSÃO [BAR] ($\pm 0,5$)	TEMPERATURA DE OPERAÇÃO [K] / TEMP. REDUZIDA	DENSIDADE REDUZIDA (ρ_r)	VAZÃO CO ₂ [kg /s] $\times 10^5$ ^b	^a REND. [%]
01	3600	63,0-67,5	289,2 \pm 0,5/0,95	1,684-1,710	-	2,23
02	4800	69,5	288,7 \pm 0,5/0,94	1,733	-	1,99
03	9000	69,0	287,7 \pm 0,5/0,94	1,755	-	2,73
04	10800	69,0	287,7 \pm 0,5/0,94	1,755	-	1,76
05	9000	74,0-76,0	289,2 \pm 0,5/0,95	1,743-1,752	-	2,53
06	18000	68,0-70,0	288,8 \pm 0,5/0,94	1,723-1,733	2,33 \pm 0,45	1,55
07	18000	71,0-78,0	289,2 \pm 0,5/0,95	1,728-1,761	1,00 \pm 0,12	2,62
08	28800	70,0-74,0	288,2 \pm 0,5/0,94	1,748-1,766	-	1,65
09	25200	69,0-71,5	287,2 \pm 0,5/0,94	1,766-1,778	0,83 \pm 0,18	2,47
10	9000	69,0-70,5	287,2 \pm 0,5/0,94	1,766-1,773	-	2,20
11	18000	68,5-70,5	287,2 \pm 0,5/0,94	1,764-1,773	-	2,38
12	18000	68,0	287,2 \pm 0,5/0,94	1,762	-	1,35
13	18000	67,0-69,5	289,2 \pm 0,3/0,95	1,707-1,720	0,70 \pm 0,07	1,80
14	16200	63,4	289,2 \pm 0,3/0,95	1,686	0,98 \pm 0,07	2,42
15	18000	63,4	289,2 \pm 0,1/0,95	1,686	1,02 \pm 0,05	2,60
16	16200	63,4	291,2 \pm 0,2/0,95	1,628	0,73 \pm 0,15	2,71
17	16200	63,4	291,2 \pm 0,1/0,95	1,628	1,03 \pm 0,07	2,18
18	16200	63,5	291,2 \pm 0,2/0,95	1,629	0,98 \pm 0,03	2,49
19	16200	63,5	293,2 \pm 0,1/0,96	1,562	1,05 \pm 0,06	2,88
20	16200	63,5	293,2 \pm 0,1/0,96	1,562	1,08 \pm 0,03	2,70
21	16200	63,5	291,2 \pm 0,1/0,95	1,628	1,03 \pm 0,03	2,60
22	16200	63,5	291,2 \pm 0,2/0,95	1,628	1,03 \pm 0,02	2,28

^a - OS VALORES DE RENDIMENTO TEM UNIDADE DE PORCENTAGEM DE ÓLEO EXTRAÍDO COM BASE EM SÓLIDOS TOTAIS.

^b - NO EXPERIMENTO N°6 UTILIZOU-SE UMA PROVETA DE 2 LITROS PARA A DETERMINAÇÃO DA VAZÃO. ISTO PROVOCOU UM MAIOR ERRO NA MEDIDA, DEVIDO A IMPRECISÃO DE LEITURA.

TABELA V.2 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A PIMENTA-DO-REINO TIPO COMERCIAL.

T E S T E	TEMPO TOTAL EXTR. [s]	PRESSÃO ^a [BAR] (± 0,5)	TEMPERATURA DE OPERAÇÃO [K](± 0,3) / TEMPERATURA REDUZIDA	DENSIDADE REDUZIDA (ρ_r)	VAZÃO CO ₂ [kg /s] (x10 ⁵)	REND. ^b [%]
23	7200	73,5	291,2 / 0,957	1,690	1,00 ± 0,03	0,96
24	7200	73,5	291,2 / 0,957	1,690	1,00 ± 0,03	1,13
25	7200	73,5	291,2 / 0,957	1,690	0,98 ± 0,02	1,12
26	7200	73,5	293,2 / 0,964	1,636	1,02 ± 0,07	1,01
27	7200	73,5	293,2 / 0,964	1,636	1,03 ± 0,07	1,24
28	7200	73,5	293,2 / 0,964	1,636	1,05 ± 0,07	1,10

a - A PRESSÃO REDUZIDA PARA ESTES TESTES É DE 0,996.

b - OS VALORES DE RENDIMENTO TEM UNIDADE DE PORCENTAGEM DE ÓLEO EXTRAÍDO COM BASE EM SÓLIDOS TOTAIS.

Para as experiências realizadas com a pimenta-do-reino tipo chocha, verificou-se que os melhores rendimentos foram obtidos nas temperaturas de 291,2 (Tr=0,957) e 293,2 K (Tr=0,964).

Nos testes de 1 a 5 da TABELA V.1 os sólidos foram empacotados na coluna sem a separação das partículas finas (Mesh 80). A partir do teste 14 operou-se com o controle da temperatura do reservatório A mediante a utilização de fita aquecedora ou banho de gelo na base do cilindro. Este controle de temperatura permite o ajuste da pressão de operação. Os testes 8, 12, 13 e 22 apresentaram baixo rendimento em relação aos testes com mesmas condições de operação porque foram realizados para coleta de

amostras para a análise cromatográfica.

Na TABELA V.1 a válvula micrométrica foi ajustada em 2,50 para os testes 1 e 2; em 2,75 para os testes de 3 a 5 e em 3,00 para os demais testes.

A TABELA V.2 apresenta os resultados obtidos com a pimenta-do-reino tipo comercial não selecionada. Estes testes foram realizados com as temperaturas ótimas identificadas no primeiro grupo (291,2 e 293,2 K - $T_r=0,957$ e $0,964$). A pressão escolhida para este grupo foi de 73,5 bar ($P_r=0,996$). Além disto variou-se a granulometria das partículas de sólido utilizando-se Mesh entre 16 e 48 (diâmetro médio da partícula = $2,97 \times 10^{-4}$ a $1,19 \times 10^{-3}$ metros), com conseqüente variação no empacotamento e na porosidade do leito.

Nas experiências listadas na TABELA V.2 a vazão de solvente foi monitorada durante toda a extração através de uma ligação com um manômetro de mercúrio (ver FIGURA III.3). Este acompanhamento indicou que não ocorreram variações significativas de vazão durante as extrações.

V.1 - POROSIDADE DO LEITO DE SÓLIDOS

A TABELA V.3 apresenta os resultados obtidos para a porosidade média do leito de sólidos e para as densidades real e aparente do sólido, determinadas segundo os métodos descritos no item III.7. Como pode ser notado nesta tabela, cada classe de

experimentos possui um valor para a porosidade, que é determinada pela massa de sólidos empacotada na coluna de extração (densidade aparente) e pela granulometria do sólido (densidade real).

TABELA V.3 - DENSIDADES DO SÓLIDO E POROSIDADE DO LEITO.^a

	PIMENTA CHOCHA (MESH ENTRE 16 E 80) $D_p = (1,19 - 0,177) \times 10^{-2}$ m	PIMENTA COMERCIAL (MESH ENTRE 16 E 48) $D_p = (0,297 - 1,19) \times 10^{-2}$ m
DENSIDADE APARENTE [kg soluto / m ³]	500 ± 1	720 ± 1
DENSIDADE REAL [kg soluto / m ³]	774,1 ± 0,1	825,1 ± 0,1
POROSIDADE	0,3526 ± 0,0001	0,13 ± 0,08

^a - D_p = DIÂMETRO DA PARTÍCULA DE SÓLIDO.

V.2 - CURVAS DE EXTRAÇÃO

As curvas experimentais de extração foram construídas com a massa total de óleo de pimenta-do-reino extraída versus o tempo de extração ou a massa de solvente utilizado (dióxido de carbono). Estas curvas são compostas de uma etapa de taxa constante de extração, uma de taxa decrescente e, finalmente, tendem a apresentar uma etapa de taxa nula de extração.

A FIGURA V.1 apresenta uma curva típica de extração,

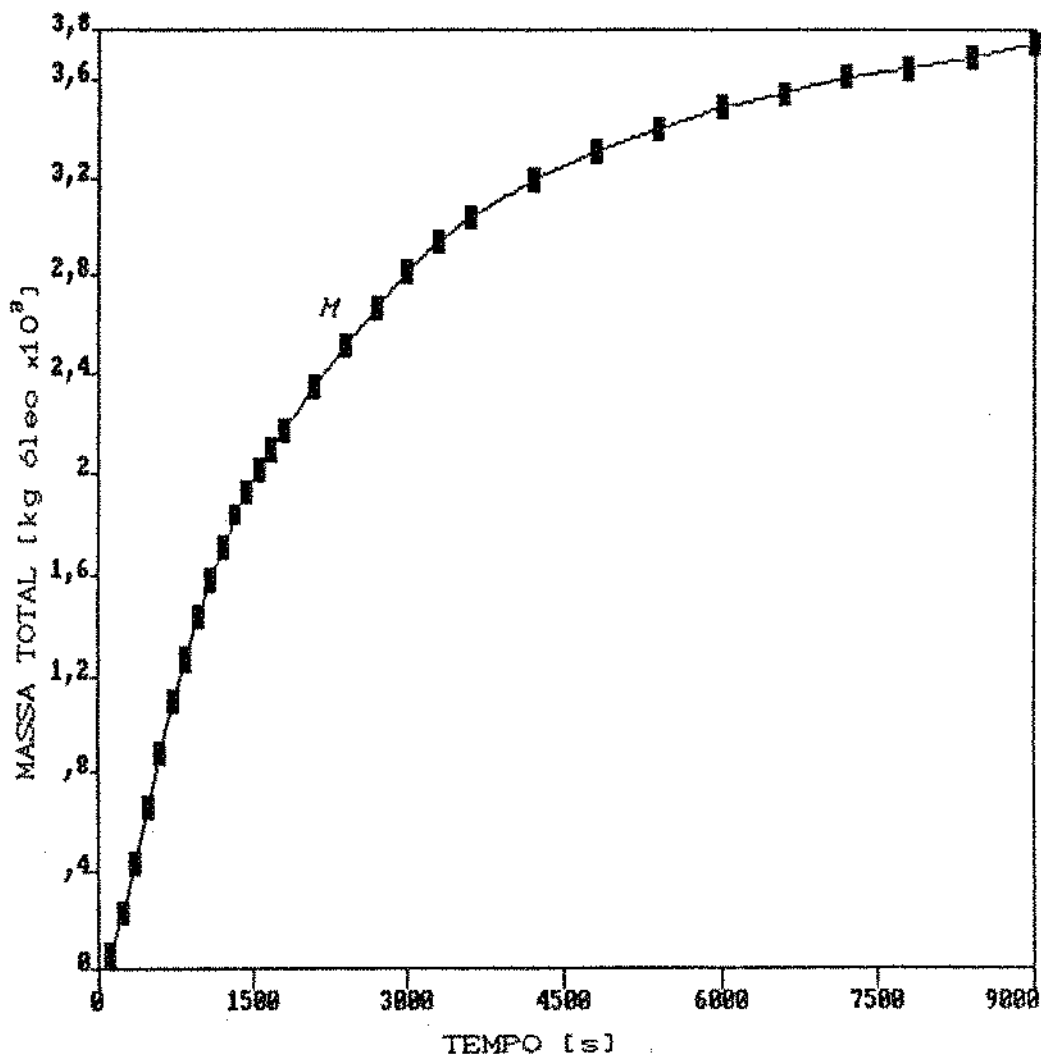


FIGURA V.1 - CURVA TÍPICA DE EXTRAÇÃO PARA A PIMENTA TIPO CHOCHA -
 $P=69,0$ bar ($Pr=0,935$); $T=287,7$ K ($Tr=0,946$); $\rho_r=1,755$.
 A curva é uma ligação ponto a ponto.

obtida com os resultados experimentais para a pimenta chocha nas condições de $P=69,0$ bar ($Pr=0,935$), $T=287,7$ K ($Tr=0,946$) e $pr=1,755$ (teste n° 3). As curvas resultantes de todos os experimentos apresentam um traçado semelhante ao descrito pela curva da FIGURA V.1. Este comportamento foi similar ao encontrado por LEE *et alii* [1986], BULLEY *et alii* [1984], GERMER & PETENATE [1988], GERMER [1989], VIDAL & RICHARD [1987], CHRISTIANSON *et alii* [1984] e FERREIRA & PETENATE [1990].

Segundo LEE *et alii* [1986], a parte inicial da curva (até o ponto *M* da FIGURA V.1) representa uma reta e esta reta indica uma taxa de extração de óleo constante. Isto ocorre, provavelmente porque as partículas da matriz sólida se encontram completamente envoltas por uma camada superficial de óleo, exposto devido à ruptura das paredes celulares com a trituração, fazendo com que a extração seja caracterizada pela transferência de massa por convecção entre a superfície do sólido e o solvente. Desta forma, para um extrator suficientemente longo ou para uma velocidade de escoamento do solvente suficientemente baixa, a concentração de óleo na fase solvente na saída do extrator será igual à solubilidade do óleo no solvente, ou seja, a concentração de equilíbrio. Tem sido constatado [BULLEY *et alii*, 1984] que esta concentração depende somente da temperatura e pressão, sendo independente da concentração de soluto na fase sólida.

Considerando que os óleos essenciais estão presentes nos frutos e folhas em quantidades geralmente bastante reduzidas, é muito difícil a constatação experimental de que a concentração no sólido não participe na determinação da concentração de

equilíbrio, porém, espera-se que a matriz sólida que retém óleos essenciais nas diferentes plantas apresente o mesmo comportamento da semente de colza (material estudado por LEE *et alii* [1986] e BULLEY *et alii* [1984]). Podemos então trabalhar com a suposição de que a matriz sólida seja totalmente inerte e não interfira no processo de solubilização de óleos essenciais.

A etapa de taxa constante de extração, ou velocidade constante de extração é seguida por uma fase de transição, durante a qual a taxa de extração cai rapidamente. Este rápido decréscimo na taxa de extração (período depois do ponto *M* na FIGURA V.1) provavelmente é causado pela exaustão da camada contínua de óleo na superfície das partículas, ou seja, esta camada começa a apresentar falhas na superfície. Estas falhas indicam uma redução na área efetiva disponível para transferência de óleo e conseqüentemente, devem causar uma diminuição no coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

A partir da etapa de taxa decrescente de extração, o processo difusional começa a controlar a transferência de massa pois o solvente encontra nas falhas superficiais da camada de óleo, espaços livres para penetração na matriz sólida, solubilização do soluto e posterior difusão da mistura óleo-solvente para a superfície da partícula. A taxa de extração de óleo nesta etapa é muito inferior à taxa de extração da primeira etapa, podendo ser desprezada, como foi indicado no modelamento matemático proposto.

A última etapa deste tipo de curva é a de taxa nula ou velocidade nula de extração. Esta etapa ocorre quando todo o óleo

disponível para extração foi esgotado e o solvente sai do extrator puro. Nesta etapa a inclinação da curva diminui e o traçado se aproxima assintoticamente do valor que representa o conteúdo teórico de óleo extraível.

Como pode ser notado na FIGURA V.1, esta etapa não foi alcançada pois este experimento, assim como todos os outros, foi interrompido antes do esgotamento total do soluto. Mesmo para tempos de extração de 8 horas a etapa de velocidade nula não foi alcançada, apesar da taxa de extração já estar próxima de zero. A tendência da curva é, portanto, alcançar a taxa nula de extração.

V.3 - SOLUBILIDADE OU CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (Y_A^*)

Como indicado no item V.2, a solubilidade ou concentração de equilíbrio (Y_A^*) pode ser obtida através da etapa de velocidade constante de extração. O procedimento para determinação da solubilidade foi descrito no item III.5 e os valores encontrados para diversos experimentos com pimenta chocha e pimenta comercial estão listados na TABELA V.4. Esta tabela também apresenta os valores da taxa de extração para a etapa linear (taxa constante) e o do tempo que indica o final desta etapa, representado na FIGURA V.1 pelo ponto *M*.

O comportamento linear do início das curvas de extração mostra que a concentração de óleo na fase solvente na saída do extrator permanece constante (taxa constante de extração) por toda

TABELA V.4 - SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE PIMENTA-DO-REINO NO DIÓXIDO DE CARBONO LÍQUIDO SUBCRÍTICO.

E X P. N.º	PRESSÃO [BAR]	TEMPER. [K]	DENSIDADE REDUZ. (ρ_r)	TX. CONST. EXTRAÇÃO [kg / s] ($\times 10^7$)	TEMPO TAXA CONST. [s] ^b	SOLUBILIDADE ^a [kg óleo / kg solvente]
7	71-78	289,2	1,728-1,761	5,2	3600	0,060 \pm 0,001
14	63,4	289,2	1,686	5,8	3300	0,072 \pm 0,003
15	63,4	289,2	1,686	5,7	3000	0,065 \pm 0,002
16	63,4	291,2	1,628	5,7	3600	0,084 \pm 0,003
17	63,4	291,2	1,628	5,7	2400	0,061 \pm 0,002
18	63,5	291,2	1,629	5,0	2700	0,055 \pm 0,001
19	63,5	293,2	1,562	8,2	2400	0,084 \pm 0,002
20	63,5	293,2	1,562	7,0	2700	0,073 \pm 0,002
21	63,5	291,2	1,628	6,5	2700	0,077 \pm 0,002
23	73,5	291,2	1,690	6,0	1500	0,063 \pm 0,002
24	73,5	291,2	1,690	6,5	1500	0,070 \pm 0,002
25	73,5	291,2	1,690	6,5	1500	0,069 \pm 0,002
26	73,5	293,2	1,636	6,2	1500	0,066 \pm 0,003
27	73,5	293,2	1,636	7,3	1500	0,075 \pm 0,002
28	73,5	293,2	1,636	6,7	1500	0,068 \pm 0,002

^a OS VALORES DE SOLUBILIDADE FORAM CALCULADOS CONFORME DESCRITO NO ÍTEM III.5.

^b O TEMPO DA TABELA ACIMA SE REFERE AO TEMPO DA ETAPA LINEAR DE EXTRAÇÃO.

a sua extensão. Isto indica que, se a quantidade de óleo que cobre as partículas sólidas é grande (suficiente para saturação do solvente) ou se o tempo de contato entre as fases é suficientemente longo, as condições de equilíbrio prevalecem. Portanto, a concentração de óleo no solvente para esta etapa é

igual a solubilidade ou concentração de saturação (Y_A^*) [BULLEY *et alii*, 1984].

Para a determinação dos valores de solubilidade o sistema foi identificado como um pseudo binário pois considerou-se que o óleo de pimenta-do-reino, embora seja uma mistura complexa de substâncias que se apresentam no estado líquido à pressão e temperatura ambientes, representa uma fase única, a fase líquida dissolvida na matriz sólida. Além disto, considerou-se que a fase sólida se comportou como um substrato inerte. Esta suposição foi evidenciada experimentalmente, como mencionado anteriormente, para o óleo de colza [BULLEY *et alii* 1984; LEE *et alii*, 1986], onde os autores verificaram que a matriz sólida não apresenta qualquer afinidade química ou física pelo soluto.

Como a solubilidade (Y_A^*) é função da densidade do sistema, ou seja, da temperatura e pressão de operação, estes dados foram calculados para conjuntos de experimentos com mesmas condições de operação (temperatura, pressão e tipo de pimenta empregado). Os valores encontrados são apresentados na TABELA V.5 que indica o número dos experimentos cujos dados foram empregados para o cálculo. Nesta tabela estão listadas as condições de operação de cada conjunto de experimentos e a porosidade calculada foi de 0,35 e 0,13, respectivamente para as extrações com pimenta chocha e pimenta comercial.

TABELA V.5 - DADOS DE SOLUBILIDADE PARA CONJUNTOS DE EXPERIMENTOS
COM MESMA CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO.^a

EXPERIM. Nº	TEMPERATURA [K] / TEMP. REDUZIDA	PRESSÃO [BAR] / Pr	VAZÃO ^b [kg CO ₂ / s] x10 ⁵	SOLUBILIDADE [kg óleo / kg solvente]	Pr
14 e 15	289,2/0,951	63,4/0,859	1,00±0,06	0,069 ± 0,003	1,686
16-18, 21	291,2/0,957	63,5/0,860	0,95±0,07	0,071 ± 0,002	1,628
19 e 20	293,2/0,964	63,5/0,860	1,07±0,05	0,078 ± 0,002	1,562
23 a 25	291,2/0,957	73,5/0,996	1,00±0,03	0,067 ± 0,001	1,690
26 a 28	293,2/0,964	73,5/0,996	1,03±0,07	0,070 ± 0,002	1,636

a - OS VALORES DE SOLUBILIDADE FORAM CALCULADOS UTILIZANDO-SE TODOS OS DADOS EXPERIMENTAIS DOS TESTES COM MESMA CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO.

a - AS TRES PRIMEIRAS LINHAS DA TABELA REPRESENTAM EXPERIMENTOS COM A PIMENTA CHOCHA. AS OUTRAS COM A PIMENTA COMERCIAL.

b - OS DADOS DE VAZÃO FORAM OBTIDOS COM AS MEDIAS DAS VAZÕES DOS EXPERIMENTOS QUE COMPÕEM CADA CONJUNTO.

V.3.1 - EFEITO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NA SOLUBILIDADE

A temperatura e pressão de operação influem na solubilidade por determinarem a densidade do solvente, entretanto, como os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias, diferentes valores de solubilidade podem ser obtidos, em mesma condição de operação, se a composição do óleo for diferente. Portanto, como já foi mencionado, assumimos que o óleo de pimenta-do-reino se comporta como uma substância pseudo pura, e

que para um mesmo tipo de pimenta não devem ocorrer variações significativas, em sua composição.

Para analisar os efeitos da temperatura e pressão de operação na solubilidade, os dados da TABELA V.5 estão representados na FIGURA V.2.

Analisando a FIGURA V.2 podemos notar que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura em uma dada pressão. O aumento da solubilidade provavelmente é devido ao aumento da pressão de vapor do soluto, que para as temperaturas envolvidas é um fator que supera o abaixamento da densidade do solvente, portanto um fator dominante. Para os óleos essenciais a pressão de vapor apresenta valores baixos, entretanto, pequenas alterações nestes valores podem representar variações significativas na solubilidade do produto. Para a pressão de 63,5 bar, se as temperaturas utilizadas tivessem sido maiores, os valores de solubilidade não aumentariam porque o solvente estaria entrando na região gasosa (FIGURA II.2). Durante a mudança de fase do solvente (de líquido para gás) ocorre um brusco abaixamento na densidade do solvente, diminuindo também o poder de solvatação do solvente.

A temperatura influencia a solubilidade de uma forma mais complicada do que a pressão, pois (como descrito no CAPÍTULO II), ela sofre o efeito de dois fatores (um aumenta e o outro diminui a solubilidade). Para as condições de operação testadas, verificou-se que os maiores valores de solubilidades foram obtidos nas temperaturas de 291,2 e 293,2 K. Apesar disto, como as condições de operação (T e P) são referêntes ao estado líquido do

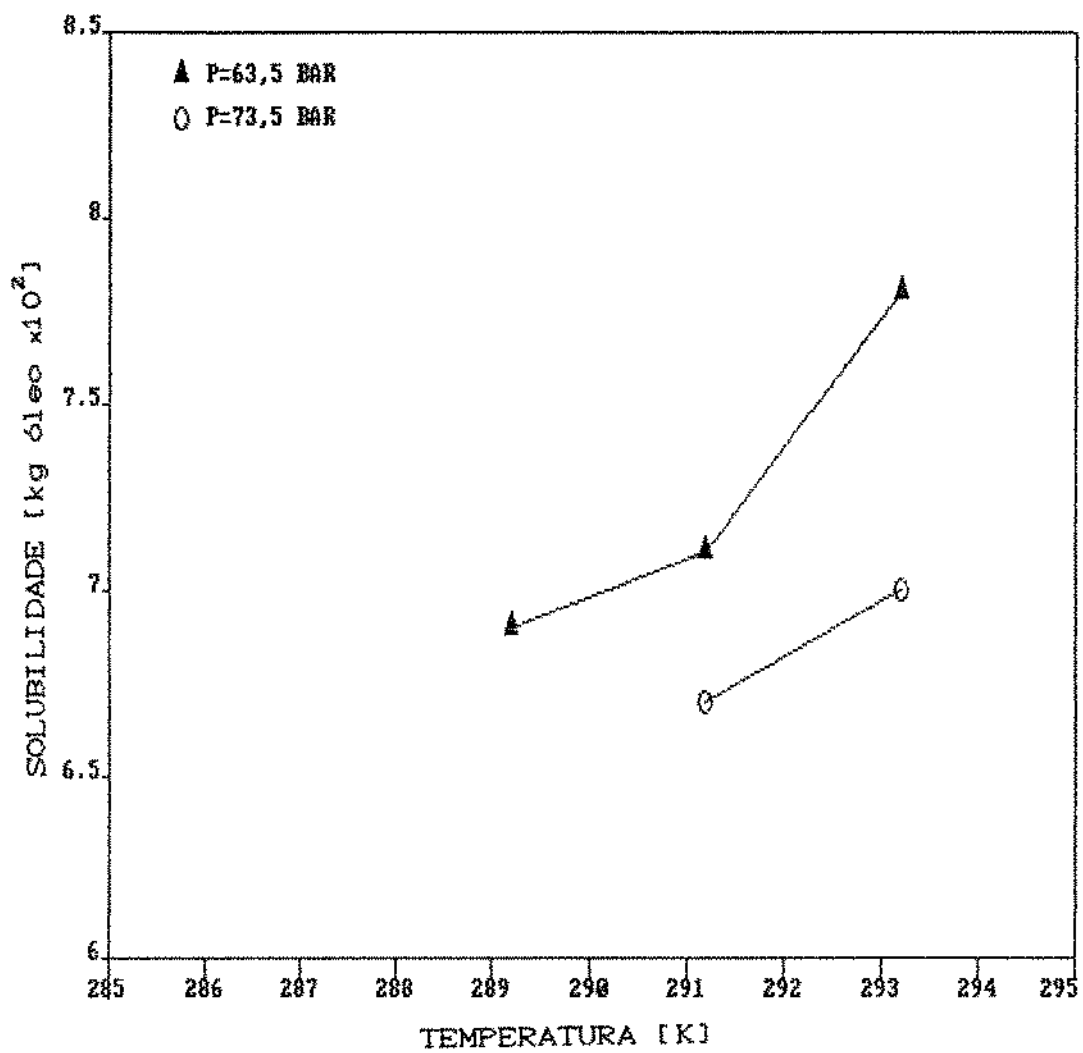


FIGURA V.2 - SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE PIMENTA-DO-REINO NO SOLVENTE EM DIVERSAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.

solvente, não é possível alcançar altas eficiências somente com o aumento da temperatura, sem o aumento simultâneo da pressão, para garantir uma densidade adequada do solvente.

Para justificar este comportamento, tentou-se realizar uma extração em temperaturas acima de 293,2 K (sem a utilização do banho de resfriamento - $T \cong 295,2$ K) e na pressão de 63,5 bar, entretanto a massa de óleo extraída foi desprezível, indicando que nestas condições o dióxido de carbono tem poder de solvatação muito baixo.

Para as condições de temperatura estudadas a solubilidade não aumentou com o aumento da pressão. O que pode ser resultado da faixa de pressão utilizada (próxima da pressão crítica), ou do tipo de pimenta-do-reino empregado. Nos testes a 73,5 bar a pimenta foi diferente do tipo empregado para a pressão de 63,5 bar. Isto pode ter provocado diferença na composição do óleo e conseqüentemente nos valores de solubilidade.

Dos resultados obtidos verifica-se que o tipo de extrator empregado permite um estudo mais detalhado do processo, mas as conclusões sobre as condições de equilíbrio são limitadas. Para o estudo destas condições seria necessário o emprego de misturas modelo e provavelmente do método estático de determinação da solubilidade (item II.2.2.2), em faixas de temperatura e pressão mais amplias.

De acordo com TANIGUCHI *et alii* [1985], que estudaram a extração de óleo de germen de trigo com dióxido de carbono, as maiores variações na quantidade de óleo extraído ocorreram na vizinhança da pressão crítica do dióxido de carbono (73,8 bar), e

para pressões abaixo de 251 bar a solubilidade foi maior com o solvente no estado líquido do que no estado supercrítico. O efeito da temperatura na qualidade do óleo extraído não foi identificado na pressão de 201 bar, entretanto, para as temperaturas de 285,2 e 313,2 K as maiores solubilidades foram obtidas em pressões abaixo de 251 bar. Acima deste valor a pressão praticamente não influenciou na quantidade de óleo extraído. Isto parece indicar que, como a pressão apresenta um efeito mais pronunciado na solubilidade, o efeito da temperatura (maiores temperaturas de operação) poderia ser evidenciado em pressões acima de 251 bar.

V.4 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise cromatográfica foi realizada para diferentes amostras coletadas como descrito no procedimento experimental. Os cromatogramas apresentados na FIGURA V.3 representam amostras de óleo de pimenta tipo chocha. Eles indicam que no início da extração (até 2 horas) somente os compostos mais leves, referentes ao óleo essencial, são extraídos. No final da extração é possível identificar os compostos de maior peso molecular, como a piperina. Esta diferenciação na composição do extrato, como função do tempo de processo é proporcionada pela seletividade do solvente, que diferencia estas operações das extrações convencionais.

Para confirmar o comportamento apresentado pelos cromatogramas da FIGURA V.3, CABRAL *et alii*, [1991] realizaram uma análise do óleo de pimenta-do-reino, obtido em duas etapas do processo de extração, de acordo com a metodologia do Capítulo III. A pimenta utilizada foi a pimenta tipo comercial e a análise foi realizada para amostras coletadas de 0 a 10800 segundos (0 a 3 horas) de extração e de 10800 a 29800 segundos (3 a 8 horas) de extração. As condições experimentais adotadas foram: $P=61,8$ bar ($P_r=0,837$) e $T=289,7$ K ($T_r=0,962$). O cromatograma da FIGURA V.4 apresenta o resultado obtido por CABRAL *et alii*, [1991], onde a análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso, com coluna capilar, acoplado à um espectrômetro de massa (GC-MS). Este cromatograma com espectro de massa foi realizado pela Instrumentos Científicos CG Ltda. para a amostra coletada de 0 a 3 horas de

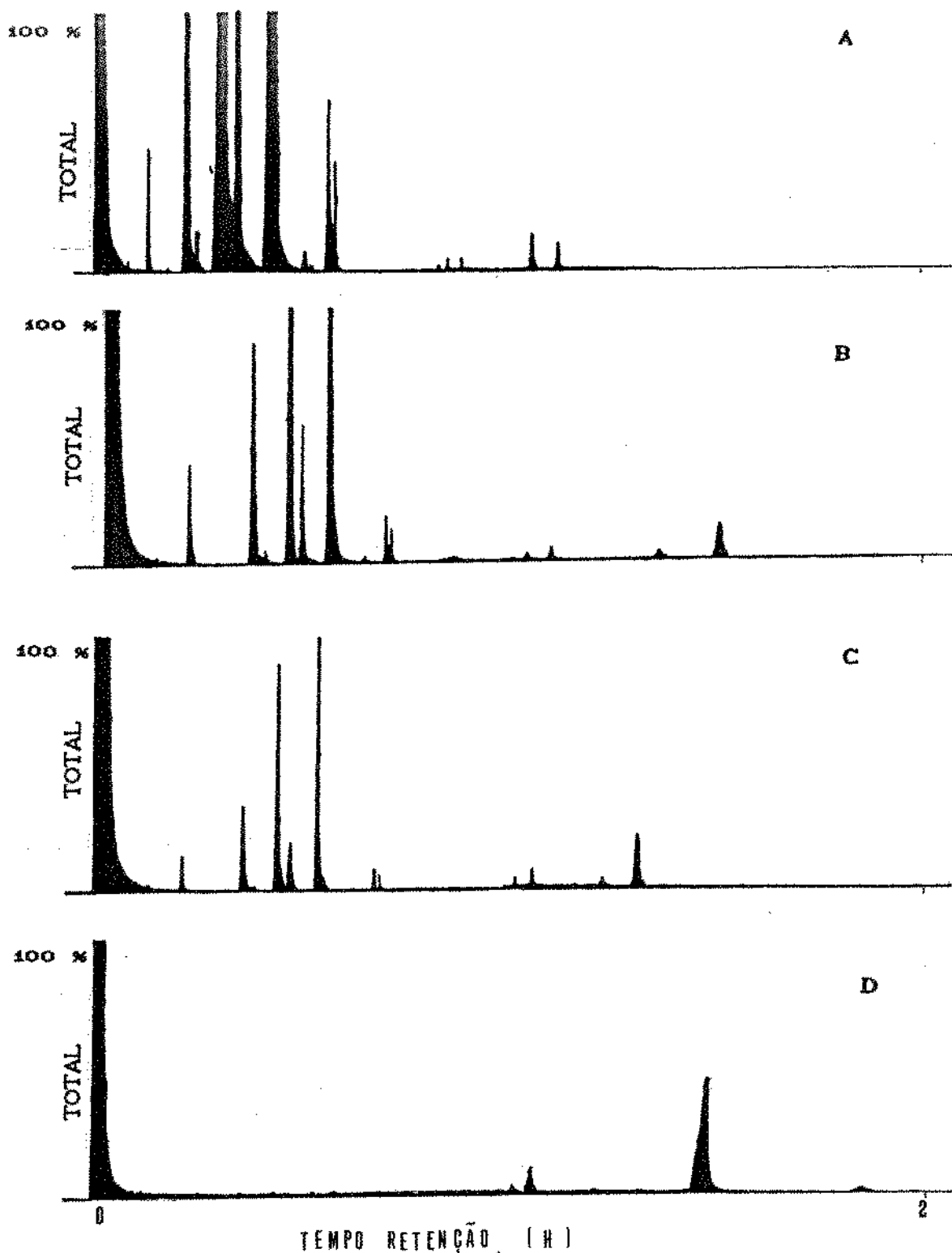


FIGURA V.3 - CROMATOGRAMAS DO ÓLEO DE PIMENTA TIPO CHOCHA -
 P=70-74 BAR ($C_{Pr}=0,948-1,002$); T=288,2 ($C_{Tr}=0,947$);
 TEMPO [s]= A: de 0 a 1800 (0 a 30 min); B: de 3600 a
 5400 (60 a 90 min); C: de 10800 a 12600 (3 a 3,5 h);
 D: de 25200 a 28800 (7 a 8 h).

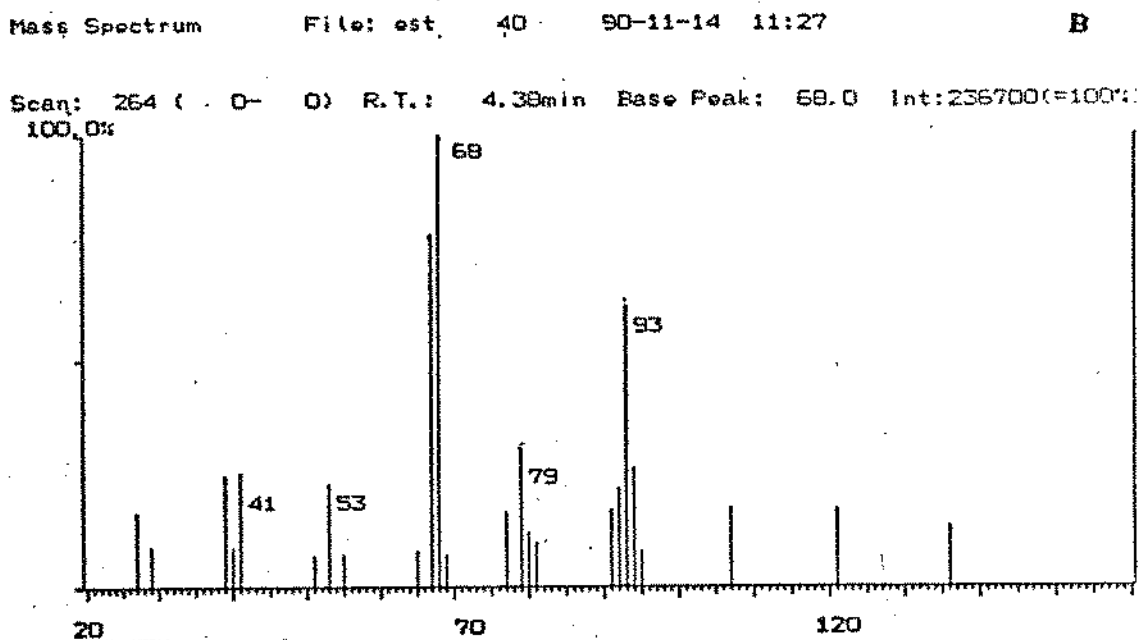
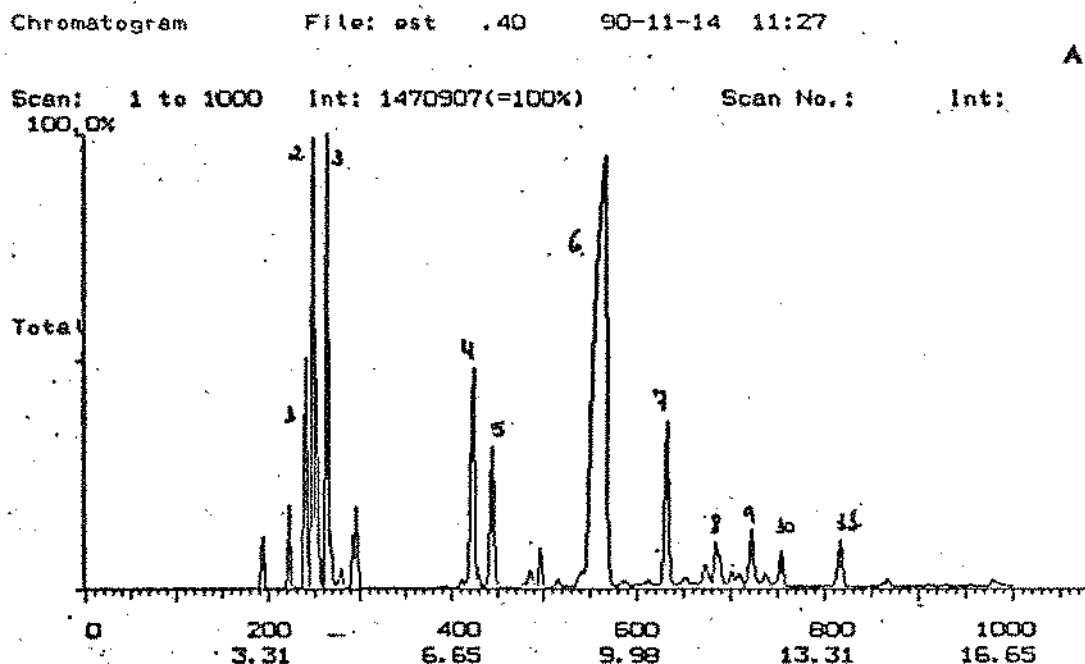


FIGURA V.4 - CROMATOGRAMAS PARA A PIMENTA TIPO COMERCIAL
 (CP=61,8 BAR -Pr=0,837; T=289,7 K - Tr=0,962): A -
 RESULTADO DO CROMATOGRAMA GASOSO; B - RESULTADO DO
 ESPÉCTRO DE MASSA. A AMOSTRA UTILIZADA FOI COLETADA
 DE 0 A 3 HORAS DE EXTRAÇÃO [CABRAL *et alii*, 1991].

extração. Na primeira etapa da extração a quantidade de óleo extraída ($2,42 \times 10^{-8}$ kg) apresentou maior quantidade de compostos de baixo peso molecular, enquanto que na segunda etapa (3 a 8 horas) a quantidade de óleo extraída ($0,86 \times 10^{-8}$ kg) foi significativamente menor e apresentou viscosidade bem maior. Esta maior viscosidade deve-se provavelmente à presença na oleoresina de piperina [CABRAL *et alii*, 1991].

Na FIGURA V.4A está apresentado o resultado do cromatograma gasoso para a mesma amostra, onde podemos verificar que os componentes que se apresentam em maior quantidade são constituídos principalmente por monoterpenos (picos 1 a 3), sesquiterpenos (picos 4 a 11) e compostos oxigenados (picos 12 a 15). A FIGURA V.4B mostra o resultado do espectro de massa para o pico número 3 do cromatograma acima.

Na TABELA V.6 estão listados os valores do espectro de massa, onde foram escolhidos 15 picos que correspondem aos componentes em maior quantidade. Esta tabela indica os prováveis componentes dos picos analisados, onde certa imprecisão na identificação é notada. Esta imprecisão é devida à fragmentação de moléculas e íons pelo espectrômetro, o que torna quase impossível a localização da posição das duplas ligações [COSER, 1990 e CABRAL *et alii*, 1991].

TABELA V.6 - PROVÁVEIS COMPONENTES DO ÓLEO DE PIMENTA-DO-REINO
TIPO COMERCIAL OBTIDO NAS SEGUINTE CONDICOES:
P=61,8 bar (Pr=0,837) E T=289,7 K (Tr=0,962) [CABRAL
et alii, 1991].^a

C.G. PICO	T.R. (MIN)	DADOS DO ESPECTRO DE MASSA ^b	PROVÁVEIS COMPOSTOS
1	3,98	93, 41, 69, 91, 77	β pineno ou α thujeno
2	4,13	93, 91, 77, 79, 41	β felandreno
3	4,38	68, 67, 93, 79, 41	limoneno
4	7,05	121, 93, 136, 161, 41	elemeno
5	7,40	105, 119, 161, 93, 41	copaeno
6	9,35	41, 93, 69, 79, 133	β cariofileno
7	10,51	93, 80, 41, 121, 79	humuleno (2+ β)
8	11,40	41, 93, 105, 79, 67	selineno
9	12,03	161, 119, 105, 134, 91	cadineno
10	12,56	93, 121, 41, 136, 91	n.i. ^(c) - C ₁₅ H ₂₄ ^(d)
11	13,60	93, 41, 67, 105, 81	n.i. ^(c) - C ₁₅ H ₂₄ ^(d)
12	17,20	43, 41, 79, 69, 93	epoxicariofileno
13	20,80	164, 77, 149, 131, 103	eugenol ou metil eugenol
14	22,68	43, 119, 91, 105, 162	n.i. ^(c)
15	24,48	43, 41, 57, 55, 69	undecanal

a - P=61,8 BAR - Pr=0,837; T=289,7 K - Tr=0,962.

b - IONS DE MAIOR FRAGMENTAÇÃO, PICO BASE E OUTROS IONS EM ORDEM
DECRESCENTE.

c - COMPONENTE NÃO IDENTIFICADO.

d - C₁₅H₂₄ : SESQUITERPENO NÃO IDENTIFICADO.

V.5 - FATORES QUE INFLUENCIAM A DINÂMICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

V.5.1 - EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE SÓLIDO

Segundo EGGERS, SIEVERS & STEIN [1985], a experiência com extração sólido-líquido de óleo de sementes tem indicado que deve-se quebrar o maior número de paredes celulares antes da extração para se produzir a menor distância possível entre o soluto e o solvente e assim, facilitar a transferência de massa.

Para descrever o efeito da granulometria do sólido sobre a quantidade total de óleo extraída em um determinado intervalo de tempo foram realizados experimentos com diferentes tamanhos de partículas sólidas.

As duas curvas de extração apresentadas na FIGURA V.5 (curva 1 - teste n° 1: $P=63,0-67,5$ bar; $T=289,2$ K; $\rho_r=1,684-1,710$ e curva 2 - teste n° 15: $P=63,4$ bar; $T=289,2$ K; $\rho_r=1,686$) e na FIGURA V.6 (curva 1 - teste n° 3: $P=69,0$ bar; $T=287,7$ K; $\rho_r=1,755$ e curva 2 - teste n° 11: $P=68,5-70,5$ bar; $T=287,2$ K; $\rho_r=1,764-1,773$) representam experimentos com a pimenta tipo chocha, onde a curva 1 das duas figuras apresenta partículas finas de sólidos, com diâmetro médio de $0,177 \times 10^{-3}$ m (Mesh > 80) e na curva 2 estes finos foram retirados em um separador de peneiras. Nestas figuras verifica-se que a recuperação ou extração de óleo é maior quando as partículas de sólido são menores.

Na FIGURA V.5 o rendimento da curva 1 foi de 2,23% e o

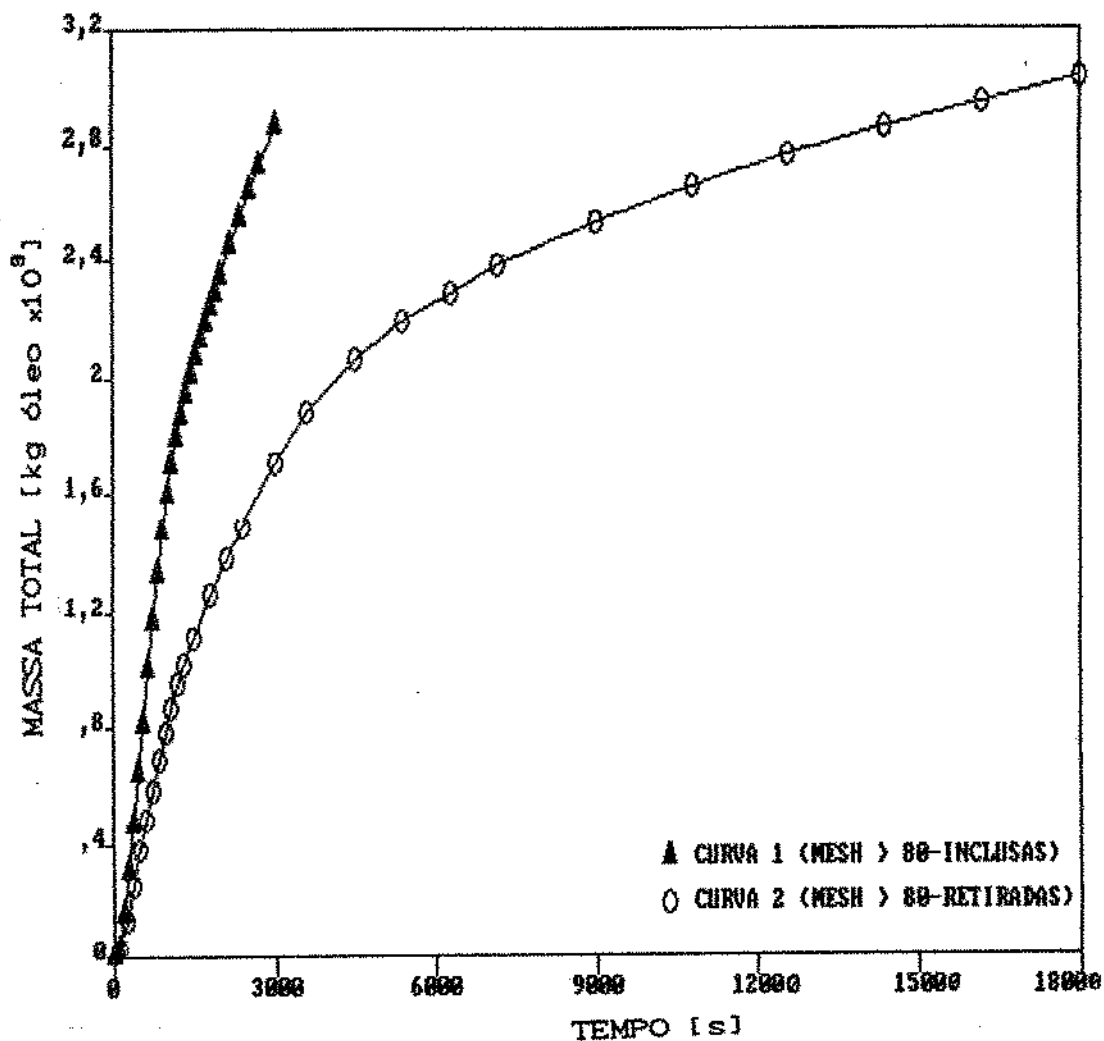


FIGURA V.5 - CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE SÓLIDOS - Curva 1 - teste n° 1: $p_r=1,684-1,710$; $P=63,0-67,5$ bar; $T=289,2$ K (COM PARTÍCULAS FINAS). Curva 2 - teste n° 15: $P=63,4$ bar; $T=289,2$ K; $p_r=1,686$. AS CURVAS SÃO LIGAÇÃO PONTO A PONTO.

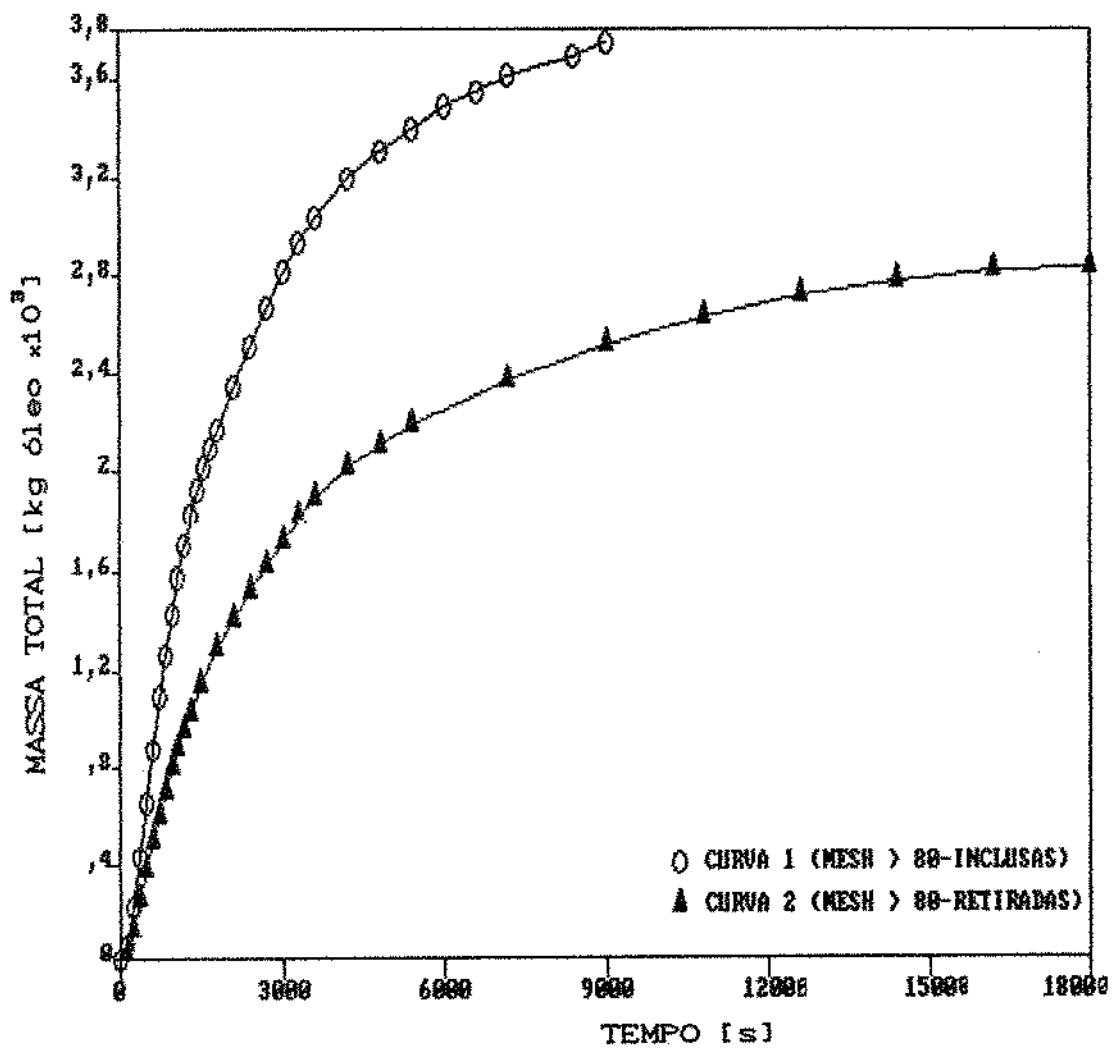


FIGURA V.6 - CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE SÓLIDOS - Curva 1 - teste n° 3: $P=69,0$ bar; $T=287,7$ K; $\rho_r=1,755$ (AS PARTÍCULAS FINAS NÃO FORAM RETIRADAS). Curva 2 - teste n° 11: $P=68,5-70,5$ bar; $T=287,2$ K; $\rho_r=1,764-1,773$. AS CURVAS SÃO LIGAÇÃO PONTO A PONTO.

rendimento da curva 2 foi de 1,60% para um tempo igual de extração (tempo final da curva 1 = 60 minutos). Para a FIGURA V.6 o mesmo comportamento foi encontrado e os rendimentos foram de 2,73% e 2,11%, respectivamente para as curvas 1 e 2.

A diferença na granulometria das partículas de cada experimento das FIGURAS V.5 e V.6 está na presença (curva 1 das duas figuras) ou não das partículas finas. Para as curvas de número 2, a retirada dos finos reduziu as velocidades iniciais de extração. A taxa constante de extração das curvas de número 1 foi de $9,4 \times 10^{-7}$ kg óleo/s, enquanto que para as curvas de número 2 a taxa constante foi de $5,7 \times 10^{-7}$ kg óleo/s.

De acordo com SNYDER *et alii* [1984], este comportamento é obtido devido à uma maior área superficial das partículas em função da diminuição do tamanho dos grãos, ou ainda devido ao maior número de paredes celulares rompidas com a trituração. Os resultados experimentais de SNYDER *et alii* [1984] indicaram que não ocorreu transferência de óleo através das paredes celulares, portanto somente o óleo superficial foi extraído. Desta forma, o tamanho das partículas limitou a extração de óleo e a taxa de extração.

Este comportamento também foi evidenciado por TANIGUCHI *et alii* [1987], para a extração de óleo de mostarda com dióxido de carbono supercrítico. A maior recuperação de óleo foi obtida a partir de sólidos com maior quantidade de óleo exposto (mais triturados). Quando os grãos de mostarda foram mantidos inteiros (com casca), o processo não apresentou qualquer recuperação de óleo, pois a casca impossibilitou a penetração do dióxido de

carbono na semente.

EGGERS & SIEVERS [1989] indicaram que o pré-tratamento do material sólido influencia na etapa linear da curva de extração. Isto se deve à quantidade de óleo exposto, onde maiores quantidades iniciais de óleo representam uma maior diferença inicial de concentração entre o solvente e o sólido, produzindo uma etapa linear mais longa. Além disto, a quantidade final de óleo extraído está diretamente relacionada com a resistência ao transporte de massa, que diminui com o aumento da quantidade de óleo superficial, aumentando também a recuperação.

Os resultados apresentados na TABELA V.4 mostram, exatamente, que para menores granulometrias o período de taxa constante de extração é mais longo (aproximadamente 3000 s (50 min) para os experimentos com a pimenta tipo chocha e 1500 s (25 min) para a pimenta comercial). Estes resultados concordam com as conclusões de EGGERS & SIEVERS [1989].

De acordo com VIDAL & RICHARD [1987] a cinética de extração de pimenta-do-reino com dióxido de carbono supercrítico é de primeira ordem e a granulometria dos sólidos influencia grandemente na velocidade e no rendimento da extração. Esta afirmação foi comprovada por VIDAL & RICHARD através de experimentos realizados com os grãos de pimenta inteiros, quebrados e moídos. Os melhores rendimentos finais ocorreram para as menores partículas de sólidos, entretanto, para os sólidos quebrados e para os sólidos em pó, as velocidades de extração foram idênticas no início do processo.

Esta equivalência nas velocidades iniciais de extração

não foi evidenciada nas FIGURAS V.5 e V.6, que também apresentaram rendimentos finais diferentes. Segundo VIDAL & RICHARD, a quebra dos grão de pimenta reduziu o tamanho dos grãos até 1/4 do original, permitindo também a presença de partículas finas (sólido pulverizado). Foram estas partículas que contribuíram para que a velocidade inicial de extração fosse igual para a pimenta quebrada e para a triturada.

ZHAO *et alii* [1987] também obtiveram melhor recuperação de óleo de farelo de arroz com menores tamanhos de partícula. Todos estes comportamentos indicam que o tamanho das partículas afeta a eficiência das extrações. Contrariando este comportamento, TANIGUCHI *et alii* [1985], estudando a extração de óleo de germen de trigo com dióxido de carbono supercrítico, verificaram que o pré-tratamento dos sólidos não afetou suas extrações.

V.5.2 - EFEITO DA VAZÃO DE SOLVENTE

As FIGURAS V.7 e V.8 mostram curvas típicas de extração obtidas com os dados de massa de óleo coletada como função da massa de dióxido de carbono utilizada, para diferentes vazões de solvente. Embora as diferenças entre as vazões estejam aproximadamente dentro do erro experimental, o comportamento das curvas de extração segue uma tendência e esta é apresentada nas figuras.

Na FIGURA V.7 a recuperação de óleo ou o rendimento das

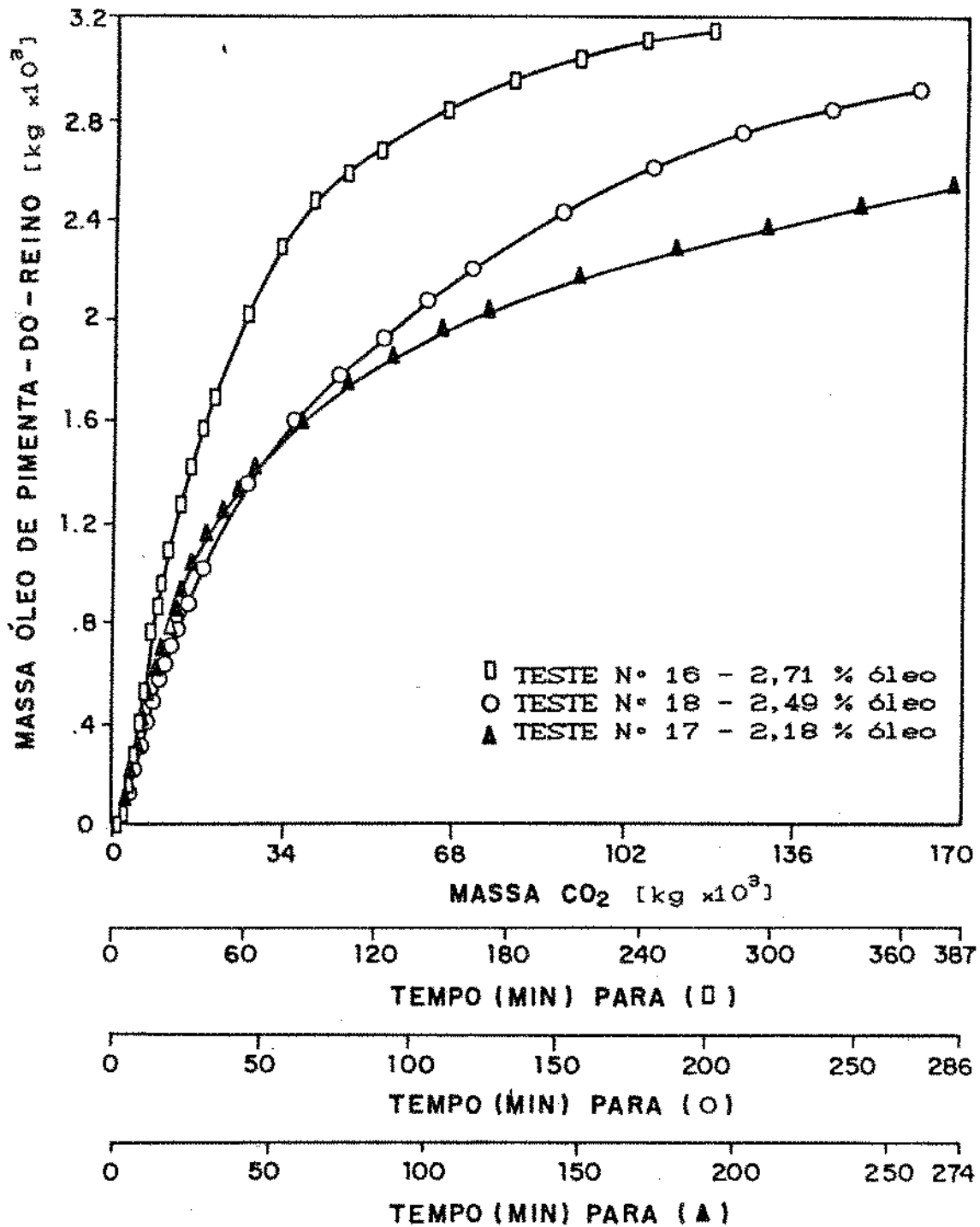


FIGURA V.7 - EFEITO DA VAZÃO DE SOLVENTE - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO:
 63,5 BAR ($P_r=0,860$) E 291,2 K ($T_r=0,957$) PARA A
 PIMENTA CHOCHA.

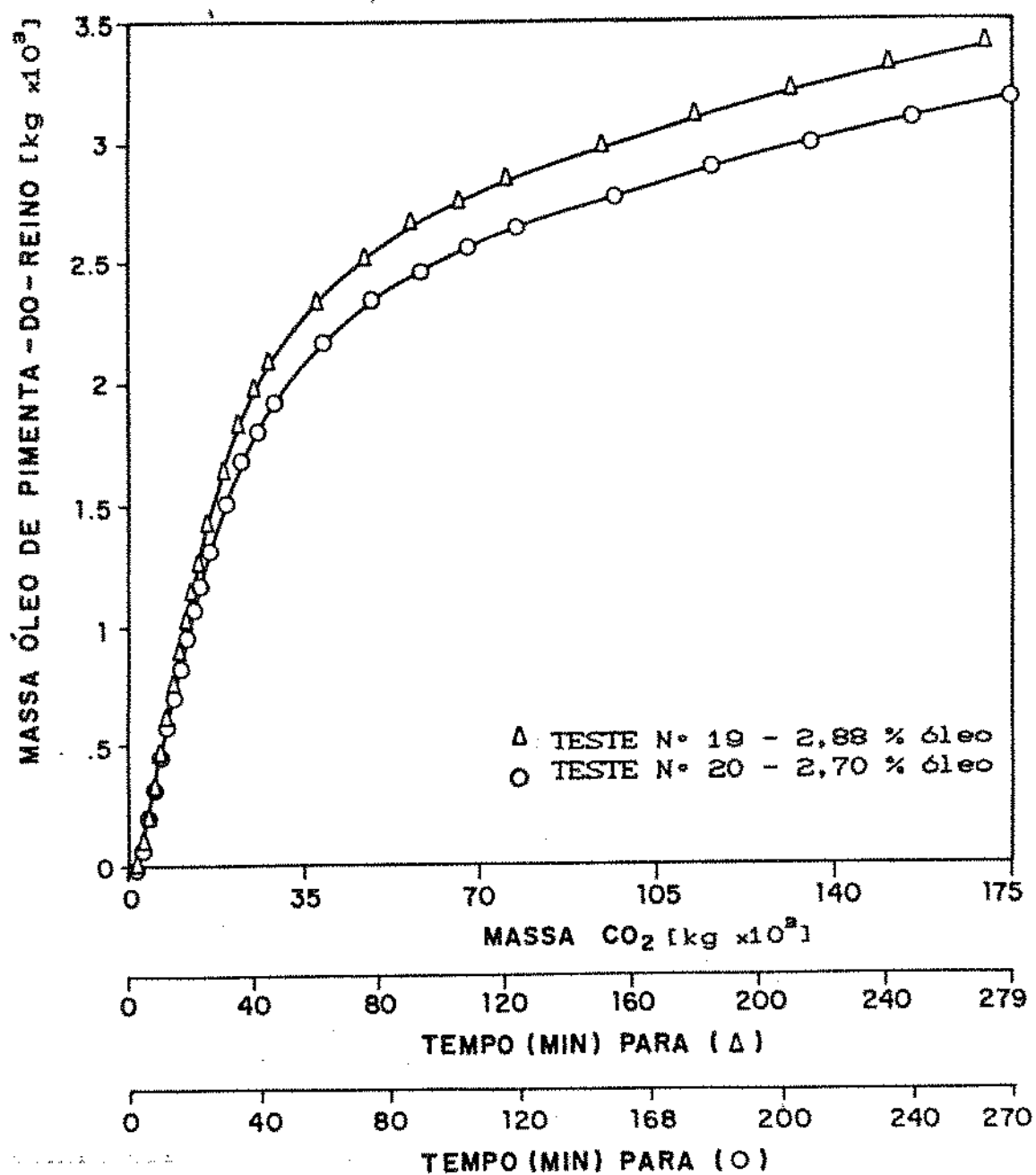


FIGURA V.8 - EFEITO DA VAZÃO DE SOLVENTE - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO:
 63,5 BAR ($Pr=0,860$) E 293,2 K ($Tr=0,964$) PARA A
 PIMENTA CHOCHA.

extrações aumentou com a diminuição da vazão de solvente para os experimentos com a pimenta chocha, onde as condições de operação foram de 63,5 bar ($Pr=0,860$); 291,2 K ($Tr=0,957$) e vazões de $7,33 \times 10^{-6}$ (teste n° 16); $9,83 \times 10^{-6}$ (teste n° 18) e $1,03 \times 10^{-5}$ (teste n° 17) kg CO_2/s . Os rendimentos foram de 2,71; 2,40 e 2,18 % de óleo com base em sólidos totais, respectivamente. O mesmo resultado foi obtido na FIGURA V.8, onde as condições de operação foram de 63,5 bar ($Pr=0,860$); 293,2 K ($Tr=0,964$), para vazões de $1,05 \times 10^{-5}$ (teste n° 19) e $1,08 \times 10^{-5}$ (teste n° 20) kg CO_2/s e rendimentos de 2,88 e 2,70 % de óleo com base em sólidos totais, respectivamente.

Na parte inicial, as curvas tem configuração de uma reta, onde a taxa de extração é constante. Esta etapa não sofre influencia da vazão de solvente (exceto para a primeira curva da FIGURA V.7), pois o óleo cobre completamente a superfície dos sólidos e a extração ocorre com o simples arraste do óleo. A diferença nos rendimentos das curvas começa após a etapa linear, a partir da qual os compostos de maior peso molecular começam a ser extraídos. A taxa de extração diminui após cerca de 3000 s (50 min) para os experimentos com a pimenta chocha ou 1500 s (25 min) para a pimenta comercial (final da etapa linear), caracterizando a fase de transição, onde a camada externa de óleo diminui, reduzindo a área efetiva de transferência de massa. A extração começa, então a depender da difusão do solvente no interior das partículas seguida de difusão da mistura soluto-solvente para a superfície da partícula. Neste caso, uma menor vazão de solvente vai proporcionar um maior tempo de contato entre o soluto e o

solvente, permitindo que sejam solubilizados outros compostos, o que melhora o rendimento das extrações. A maior influência das variações da vazão de solvente foi observada para o período de velocidade decrescente de extração. Existem evidências (FIGURAS V.3 e V.4) que os compostos de maior peso molecular tais como piperina, são extraídos somente no período de taxa decrescente (após pelo menos 3 horas de extração). Estes resultados podem ser interpretados como uma indicação de absorção preferencial dos componentes de alto peso molecular à matriz sólida, ou de um processo lento de solubilização destes compostos, o que requer um tempo de contato entre o soluto e o solvente maior.

De FILIPPI [1982] verificou que a concentração de óleos vegetais no dióxido de carbono é função da taxa de fluxo de solvente. O comportamento da extração permaneceu constante com o aumento do fluxo de dióxido de carbono até uma determinada velocidade, quando começou a declinar. Isto parece indicar que a solubilidade de equilíbrio do óleo no solvente pode ser alcançada com baixas velocidades de fluxo (baixas vazões) e que acima de certas velocidades as limitações à transferência de massa aparecem influenciando a taxa de extração. Indicam também a necessidade de se proporcionar um contato prolongado entre o soluto e o solvente para a obtenção das condições de equilíbrio.

GOPALAKRISHNAN, SHANTI & NARAYANAN [1990] estudando a extração de óleo de cravo com dióxido de carbono concluíram que o tempo de contato entre o soluto e o solvente afeta o rendimento e a composição do extrato. Seus resultados indicaram que um aumento no tempo de contato aumenta a extração de compostos de maior peso

molecular, inclusive de pigmentos como a clorofila.

V.5.3 - EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A DINÂMICA DO PROCESSO

A FIGURA V.9 mostra dois experimentos na temperatura de 289,2 K ($T_r=0,951$) para diferentes pressões. Na curva 1 a pressão empregada variou de 71,0 a 78,0 bar ($P_r=0,962$ a 1,057) e na curva 2 a pressão foi mantida constante em 63,4 bar ($P_r=0,859$). Analisando-se a etapa inicial das curvas, não é possível identificar a influência da pressão sobre a eficiência da extração. Nesta etapa a pressão da curva 1 foi de 71,0 bar, quando começou a aumentar até atingir 78,0 bar. A massa de dióxido de carbono utilizada até 50 minutos de extração (tempo com 71,0 bar) foi de 0,03 kg CO₂. A partir deste ponto a diferença de pressão entre as extrações aumentou, podendo-se desta forma identificar um aumento na eficiência para a curva de pressão mais elevada (curva 2).

A pressão não só afeta a solubilidade de um determinado composto no solvente (devido à alteração da densidade como descrito no item V.3), como também afeta o número de compostos solúveis no solvente. Desta forma, para maiores pressões o rendimento da extração também é maior.

Se a pressão de operação da curva 1 da FIGURA V.9 tivesse sido mantida constante em 78 bar ou em pressão maior, provavelmente o rendimento teria aumentado em relação à curva 2

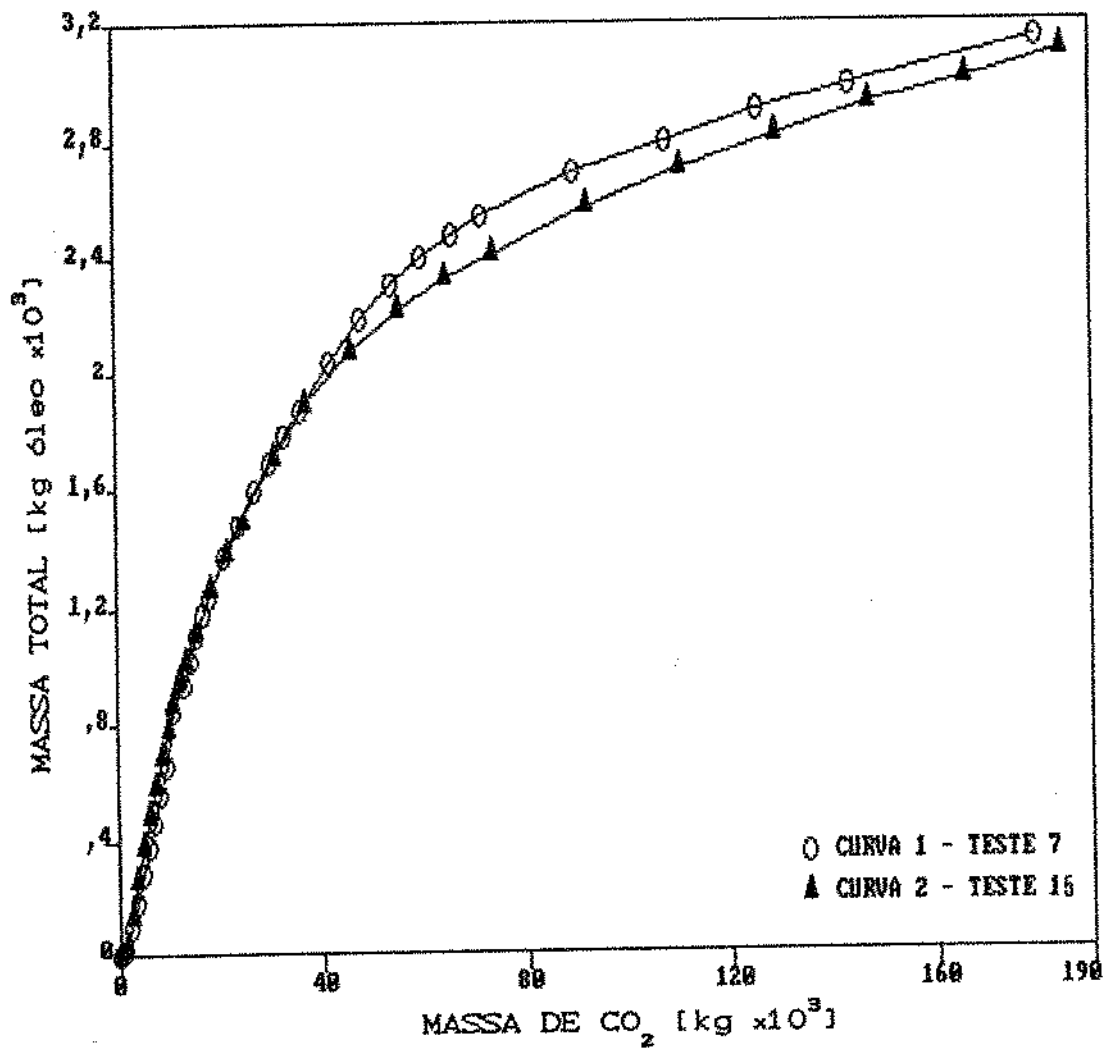


FIGURA V.9 - EFEITO DA PRESSÃO EM $T=289,2\text{ K}$ ($T_r=0,951$): CURVA 1: $P=71-78\text{ BAR}$ ($P_r=0,962-1,057$); VAZÃO DE $\text{CO}_2 = 1,00 \times 10^{-5}\text{ kg CO}_2/\text{s}$. CURVA 2: $P=63,4\text{ BAR}$ ($P_r=0,859$); VAZÃO DE $\text{CO}_2 = 1,02 \times 10^{-5}\text{ kg CO}_2/\text{s}$.

para toda a extração. Isto indicaria que tanto os compostos mais voláteis como os menos voláteis, como a piperina aumentariam de rendimento (maior solubilidade). A confirmação desta suposição pode ser feita através da análise cromatográfica de variadas frações de extratos obtidos com diferentes pressões de operação.

GOPALAKRISHNAN, SHANTI & NARAYANAN [1990] estudando a influência da pressão (de 100 a 500 bar) sobre a composição e o rendimento do extrato de cravo-da-índia, verificaram que para pressões mais elevadas houve aumento no rendimento e a coloração do extrato se apresentou mais intensa. O aumento da produção foi devido à mais alta difusividade do dióxido de carbono, que além de aumentar a extração de compostos de maior peso molecular, também aumentou o rendimento em compostos mais voláteis.

VIDAL & RICHARD [1987] estudando a extração de pimenta-do-reino com dióxido de carbono também verificaram que um aumento na pressão de operação aumenta o rendimento da extração, tanto em compostos mais voláteis como em piperina.

V.5.4 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DINÂMICA DO PROCESSO

Da mesma forma que a pressão, o aumento da temperatura também provoca um aumento na eficiência da extração, entretanto, como foi discutido no item V.3.1 a temperatura influencia o rendimento por aumentar a solubilidade. Portanto, é o aumento do rendimento na parte inicial do processo (maior solubilidade) que

produz um aumento total do rendimento.

Na FIGURA V.10, (curva 1-teste nº16 e curva 2-teste nº19) podemos notar que o traçado das curvas 1 e 2 após a etapa linear é o mesmo, portanto, a temperatura influenciou somente no início do processo, ou seja, na determinação da solubilidade. Esta influência acarretou em um maior rendimento final na extração de maior solubilidade (curva 2 tem maior inclinação na etapa linear do que a curva 1). As taxas constantes de extração foram de $8,2 \times 10^{-7}$ e $5,7 \times 10^{-7}$ kg óleo/s para as curvas 1 e 2 respectivamente.

VIDAL & RICHARD [1987] verificaram que para a pimenta-do-reino, a temperatura do solvente influencia de maneira diferenciada as porções volátil e não volátil (piperina) do extrato. Com o aumento da temperatura ($P=100$ bar; $Pr=1,355$) o rendimento da extração dos compostos voláteis aumenta até atingir um valor máximo (em 303 K; $Tr=1,006$), depois decresce com o aumento da temperatura (para o solvente no estado supercrítico). Diferentemente, o rendimento em compostos não voláteis diminui com o aumento da temperatura.

De FILIPPI [1982] mostrou que a solubilidade de um óleo vegetal no dióxido de carbono varia com a temperatura. Em temperaturas menores do que a temperatura crítica do solvente, a solubilidade aumenta com a pressão até uma faixa de 300 bar ($Pr=4,065$), permanecendo constante com o aumento da pressão acima desta faixa. Para temperaturas maiores do que a temperatura crítica do solvente a solubilidade aumenta muito rapidamente com a pressão. Em pressões elevadas a solubilidade para temperaturas

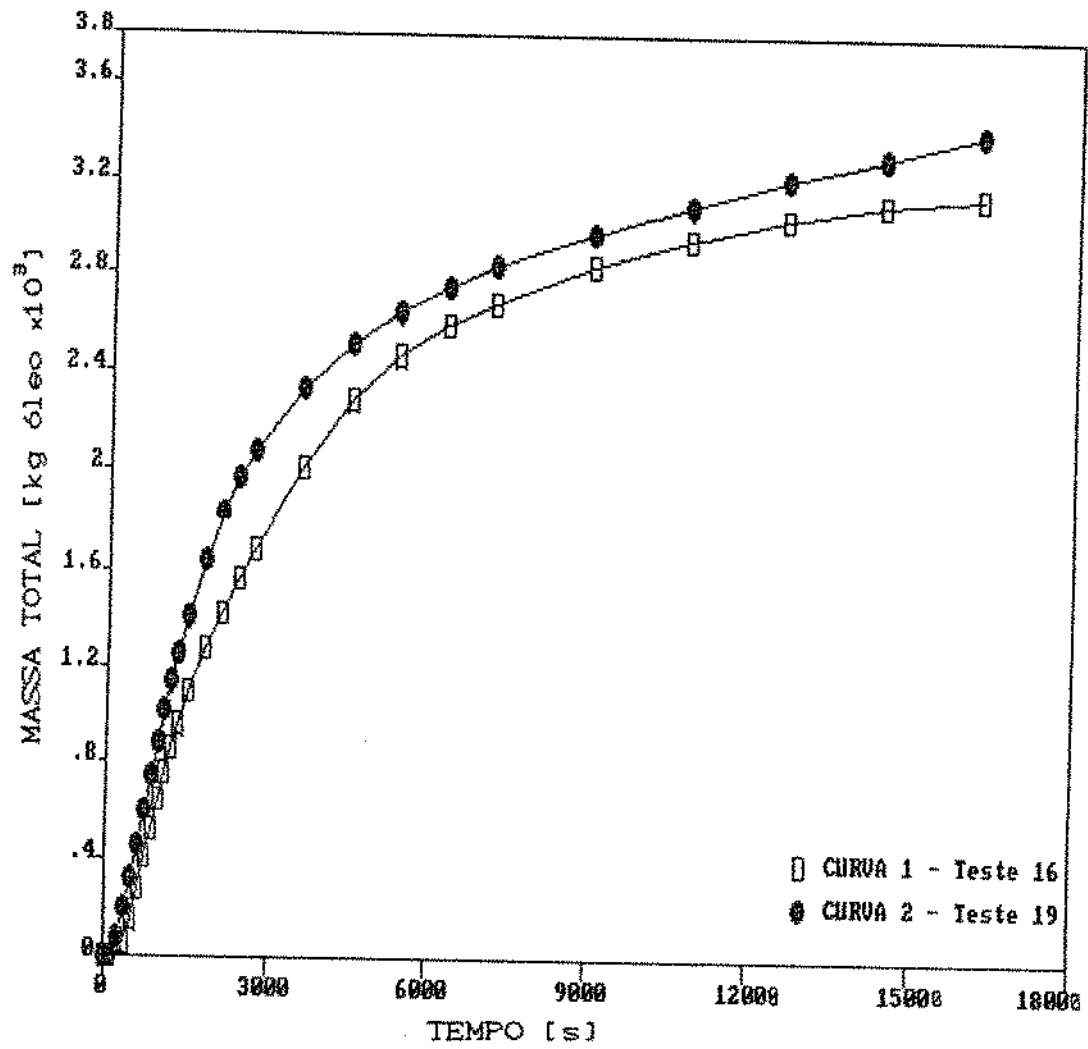


FIGURA V.10 - EFEITO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO PARA A PIMENTA CHOCHA EM 63,5 BAR ($P_r=0,860$).
 - CURVA 1: $T=291,2$ K ($Tr=0,957$); CURVA 2: $T=293,2$ K ($Tr=0,964$).

acima da crítica é maior do que para temperaturas menores, entretanto para baixas pressões, a solubilidade em temperaturas abaixo da crítica é maior do que acima da T crítica.

A influência da temperatura sobre a eficiência da extração não foi detectada por TANIGUCHI *et alii* [1985] para a faixa de 283,2 (Tr=0,940) a 320,2 K (Tr=1,063) em uma pressão de 200 bar (Pr=2,710). Por outro lado, seus resultados têm indicado que adequadas combinações de temperatura e pressão, como condições de operação, tornam possível a variação do poder de solubilização do dióxido de carbono dentro de certas faixas. Estas combinações de parâmetros de operação são comparáveis à variações na composição do solvente em extrações convencionais.

V.6 - MODELAMENTO MATEMÁTICO

O modelo matemático desenvolvido no CAPÍTULO IV foi aplicado para diversas condições de operação, como as listadas nas TABELAS V.1 e V.2 para a pimenta tipo chocha e tipo comercial, respectivamente.

Como descrito anteriormente, o modelo foi proposto para a obtenção dos perfis de concentração de óleo nas fases sólida e solvente, como função do tempo de extração e do comprimento do leito. Além disto, através da equação 4.2.13 é possível simular as curvas de extração (massa de óleo versus tempo) para compará-las com os dados experimentais.

A equação 4.2.16 foi empregada, inicialmente para a determinação do coeficiente global volumétrico de transferência de massa. Esta equação foi linearizada através da utilização dos dados experimentais de acordo com o item III.6. A inclinação da reta obtida com estes dados (procedimento do item III.5) foi substituída na equação, para a determinação do coeficiente. Foram utilizados os dados dos experimentos listados na TABELA V.4 e dos conjuntos de experimentos listados na TABELA V.5 Como exigido pelo modelo, o coeficiente foi considerado constante durante toda a extração, embora para sua obtenção, tenha-se utilizado somente os dados experimentais até a etapa de taxa constante de extração.

Para a aplicação do modelo matemático foi determinada uma concentração inicial de óleo no sólido válida para os dois tipos de pimenta empregados, pois admitiu-se que a concentração

inicial da matriz sólida varia muito pouco.

O valor da quantidade inicial de óleo disponível para extração (X_A^0) foi determinado considerando-se a massa total de óleo extraída (experimentalmente), que foi comparada com dados de literatura sobre o teor de óleo no sólido. A relação entre os valores obtidos neste trabalho e os de literatura indicaram recuperação de 96,6 % de óleo presente. A partir deste, estipulou-se a massa de óleo residual no sólido (não disponível para extração), representada por X_A^m .

Assim:

$$X_A = \text{massa de óleo/massa de sólido inerte}$$

$$X_A^0 = 3/100 = 0,03 \text{ e } X_A^m = 0,001$$

V.6.1 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A TABELA V.7 apresenta os dados calculados para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa para vários experimentos e para os conjuntos de experimentos com as mesmas condições de operação, segundo o procedimento do item III.6.

Na TABELA V.7 podemos notar que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa aumenta com a diminuição do tempo da etapa de taxa constante de extração. Este coeficiente depende de fatores como a densidade, viscosidade e difusividade do

TABELA V.7 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA. ^a

EXPERIM. Nº	PRESSÃO [BAR] / Pr	TEMPERATURA [K] / Tr	ρr	ϵ	TEMPO EXTR. CONST. [s]	K_a^b [kg CO ₂ / m ³ .s]
14	63,4 /0,859	289,2 /0,951	1,686	0,35	3300	0,0628
15	63,4 /0,859	289,2 /0,951	1,686	0,35	3000	0,0962
17	63,4 /0,859	291,2 /0,957	1,628	0,35	2400	0,1268
20	63,5 /0,860	293,2 /0,964	1,561	0,35	2700	0,2173
21	63,5 /0,860	291,2 /0,957	1,628	0,35	2700	0,1076
23	73,5 /0,996	291,2 /0,957	1,690	0,13	1500	0,1335
24	73,5 /0,996	291,2 /0,957	1,690	0,13	1500	0,1409
25	73,5 /0,996	291,2 /0,957	1,690	0,13	1500	0,1652
26	73,5 /0,996	293,2 /0,964	1,636	0,13	1500	0,1241
27	73,5 /0,996	293,2 /0,964	1,636	0,13	1500	0,1808
28	73,5 /0,996	293,2 /0,964	1,636	0,13	1500	0,1473
14 e 15	63,4 /0,859	289,2 /0,951	1,686	0,35	3300	0,0763
16-18,21	63,5 /0,860	291,2 /0,957	1,629	0,35	2700	0,1612
23 - 25	73,5 /0,996	291,2 /0,957	1,690	0,13	1500	0,1262
26 - 28	73,5 /0,996	293,2 /0,964	1,636	0,13	1500	0,1281

^a - ATÉ O EXPERIMENTO 21 DA TABELA UTILIZOU-SE A PIMENTA TIPO CHOCHA. OS DEMAIS EXPERIMENTOS FORAM COM A PIMENTA COMERCIAL.

^b - O COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA FOI CALCULADO SEGUNDO O PROCEDIMENTO DO ITEM III.6.

solvente (temperatura e pressão do sistema), a porosidade do leito, a granulometria das partículas sólidas e a vazão do solvente.

Os dados obtidos para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa para diversas condições de operação, se

encontram na TABELA V.8 comparados com os valores dos números adimensionais de Reynolds e Schmidt, calculados para diversas condições experimentais. Nesta tabela podemos verificar que para a pressão de 63,5 bar o K_a aumenta com o aumento da temperatura, para as temperaturas utilizadas (menores do que T_c). O mesmo comportamento foi encontrado por GOTO, SMITH & McCOY [1990], que ainda indicaram que para um aumento da temperatura em faixas acima de T_c ocorre um abaixamento no K_a , devido à diminuição na densidade do solvente. Este comportamento não pode ser evidenciado para a pressão de 73,5 bar.

A duração da etapa linear de extração (tempo durante o qual a taxa de extração é constante) depende de fatores como granulometria das partículas (disponibilidade de óleo superficial) e vazão de solvente. Estes fatores influenciam no valor da taxa de extração e, conseqüentemente no coeficiente global volumétrico de transferência de massa, não influenciando na solubilidade.

Em 1987, quando TANIGUCHI *et alii* estudaram a extração de óleo de mostarda, verificaram que as taxas de extração eram maiores para maiores pressões de operação. Desta forma, podemos esperar que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa seja dependente da pressão.

TABELA V.7 - COEFICIENTE GLOBAL VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E NÚMEROS ADIMENSIONAIS. ^a

EXPERIM. Nº	PRESSÃO [BAR] /	TEMPERATURA [K] / Tr	K_a [kg CO ₂ / m ³ .s]	NUMERO DE REYNOLDS	NUMERO DE SCHMIDT
14	63,4	289,2	0,0628	2,7	0,87
15	63,4	289,2	0,0962	2,7	0,87
17	63,4	291,2	0,1268	2,9	0,90
20	63,5	293,2	0,2173	3,0	0,95
21	63,5	291,2	0,1076	2,8	0,90
23	73,5	291,2	0,1335	2,6	8,8
24	73,5	291,2	0,1409	2,6	8,8
25	73,5	291,2	0,1652	2,5	8,8
26	73,5	293,2	0,1241	2,6	8,2
27	73,5	293,2	0,1808	2,6	8,2
28	73,5	293,2	0,1473	2,7	9,2
14 e 15	63,4	289,2	0,0763	2,7	0,87
16-18,21	63,5	291,2	0,1612	2,6	0,90
23 - 25	73,5	291,2	0,1262	2,5	8,9
26 - 28	73,5	293,2	0,1281	2,6	8,2

^a - O PROCEDIMENTO DE CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS ENCONTRA-SE DESCRITO NO PRÓXIMO ITEM.

V.6.1.1 - CORRELAÇÕES EMPÍRICAS

A partir de correlações entre os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, o coeficiente global volumétrico de transferência de massa pode ser relacionado com a velocidade intersticial do solvente [LEE et alii, 1986 e GERMER, 1989].

Para a transferência de massa em leito fixo WAKAO & KAGUEI [1982], desprezando a dispersão axial obtiveram a seguinte correlação entre os números adimensionais:

$$(5.6.1) \quad Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6}$$

Esta correlação foi empregada por BRUNNER [1984; 1985], para a extração em leito fixo de cafeína e óleo de colza com dióxido de carbono supercrítico. A faixa de validade desta correlação é para número de Reynolds de $3 < Re < 3000$.

GOTO, SMITH & McCOY [1990] empregaram para o estudo da transferência de massa na extração com fluido supercrítico, dados obtidos por TAN, LIANG & LIOU [1988] através da seguinte correlação:

$$(5.6.2) \quad Sh = 0,38 Sc^{1/3} Re^{0,82}$$

Onde foi assumido que: 1) O estado é estacionário; 2) Os efeitos da dispersão radial são desprezíveis; 3) A concentração de equilíbrio ocorre na superfície das partículas sólidas e 4) O coeficiente de transferência de massa é independente da concentração.

TAN, LIANG & LIOU [1988] determinaram através da correlação (5.6.2) o coeficiente global volumétrico de transferência de massa para a extração em leito fixo de β -naftol com dióxido de carbono supercrítico.

Para a extração da essência de pimenta-do-reino com

dióxido de carbono líquido subcrítico optou-se por utilizar as correlações (5.6.1) e (5.6.2) para a obtenção do coeficiente global volumétrico de transferência de massa. Os coeficientes obtidos com as correlações foram comparados com o coeficiente obtido segundo o método descrito no item III.6 para as seguintes condições de operação: $T=291,2$ K ($T_r=0,957$); $P=63,5$ bar ($P_r=0,860$); $\rho_r=1,629$; $v=9,623 \times 10^{-5}$ m/s e $\epsilon=0,35$. Com estes valores foi obtido um $K_a = 0,1612$ kg $\text{CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{s}$.

O número de Reynolds é definido como $\rho^f \cdot d \cdot v / \mu$, onde d é o diâmetro da esfera de área equivalente. Como a fração molar do soluto no solvente (óleo de pimenta no dióxido de carbono) é pequena, a densidade e a viscosidade do solvente puro podem ser utilizadas para o cálculo do número de Reynolds [TAN, LIANG & LIOU, 1988].

A viscosidade do dióxido de carbono para as condições de operação citadas acima foi calculada através do método de Reichenberg, descrito pela seguinte equação [REID, PRAUSNITZ & POULING, 1986]:

$$(5.6.3) \quad \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + Q \frac{A Pr^{3/2}}{B Pr + (1 + C Pr^D)^{-1}}$$

Onde: - As constantes A, B, C e D são função da temperatura reduzida (T_r) e $Q=1,0$ para materiais não polares.

- μ_0 é a viscosidade à baixa pressão calculada para a mesma temperatura do sistema à alta pressão.

Foi utilizado o método de CHUNG et alii para o cálculo de μ_0 , que é descrito pela seguinte equação [REID, PRAUSNITZ & POULING, 1986]:

$$(5.6.4) \quad \mu_0 = 40,785 \frac{F_c (PM T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \varphi_v}$$

Onde PM = Peso molecular

T = Temperatura

V_c = Volume crítico

φ_v = Viscosidade de colisão

F_c = 1 - 0,2756 ω

ω = fator acêntrico

Assim: $\mu_0 = 1,44 \times 10^{-5}$ kg/m.s

$\mu = 1,91 \times 10^{-5}$ kg/m.s

Re = 2,6

Como o número de Schmidt é dado por $\mu/\rho^f \cdot D_{AB}$, onde ρ^f é a densidade do fluido [kg CO₂/m³], a difusividade do soluto no solvente foi calculada pelo método de WILKE-CHANG para diluição infinita [REID, PRAUSNITZ & POULING, 1986]:

$$(5.6.5) \quad D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi PM)^{1/2}}{\mu V_A^{0,6}} T$$

Onde: V_A = Volume molar do soluto calculado através do método de contribuição de grupo, para alguns dos compostos identificados no óleo. A seleção dos compostos foi realizada através dos cromatogramas, onde verificou-se quais os compostos presentes em maior quantidade e aplicou-se a regra de contribuição de grupo de LE BAS [REID, PRAUSNITZ & POILUNG, 1986].

ϕ = Fator de associação do solvente = 1,0 para o CO_2

Resolvendo a equação (5.6.5) e calculando o número de Schmidt, obtemos:

$$D_{AB} = 2,78 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Sc = 0,9$$

Segundo TAN, LIANG & LIOU [1988], o valor do número de Schmidt de acordo com PAULAITIS *et alii* (1983) para fluidos supercríticos é da faixa de 10, entretanto, o número obtido por TAN, LIANG & LIOU [1988] e o calculado pelas equações acima para a extração do óleo de pimenta-do-reino na condições de operação citada, foram bem mais baixos. Esta diferença ocorreu provavelmente devido à imprecisão na estimativa da difusividade molecular [TAN, LIANG & LIOU, 1988]. Além disto, para a pimenta-do-reino foi considerado somente um pequeno número de compostos para o cálculo do volume molar do soluto. Observe entretanto na TABELA V.8 que os valores do número de Schmidt para pressões de 73,5 bar, ou seja, próximo ao ponto crítico, são da

ordem de 10, aproximando-se assim do valor estipulado por PAULAITIS *et alii* (1983) para os fluidos supercríticos.

Com os valores obtidos para Re e Sc pode-se usar as correlações empíricas para o cálculo do número de Sherwood:

Da equação (5.6.1): $Sh = 3,9$

Da equação (5.6.2): $Sh = 0,82$

O número de Sherwood é definido como $k_L \cdot d / D_{AB}$, onde d é o diâmetro da esfera equivalente. Desta forma, temos:

Da equação (5.6.1): $k_L = 1,6 \times 10^{-4}$ m/s

Da equação (5.6.2): $k_L = 3,3 \times 10^{-5}$ m/s

Como: $K_\alpha = k \cdot A_\alpha \cdot \rho^f$ [kg CO₂/m³.s]

A_α = área efetiva de transferência de massa [m²/m³]

ρ^f = densidade do solvente, pois a proporção de soluto na solução é muito pequena.

Da equação (5.6.1): $K_\alpha = 0,12$ [kg CO₂/m³.s]

Da equação (5.6.2): $K_\alpha = 2,6 \times 10^{-2}$ [kg CO₂/m³.s]

Como K_α (experimental) = 0,1612 [kg CO₂/m³.s], temos uma diferença de 83,9 % no valor de K_α calculado através da correlação de TAN, LIANG & LIOU [1988] (equação 5.6.2) e uma diferença de 25,6 % no valor calculado através da correlação de WAKAO & KAGUEI [1982] (equação 5.6.1).

Segundo LEE *et alii* [1986] a relação entre o coeficiente global volumétrico de transferência de massa e a velocidade intersticial do solvente é obtida através das correlações entre os números adimensionais e, como pode ser notado, o K_a (do número de Sherwood) aumenta com o aumento da velocidade (do número de Reynolds).

Da correlação de WAKAO & KAGUEI [1982] podemos obter a seguinte relação entre o coeficiente e a velocidade do solvente, para a extração de óleo de pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico:

$$(5.6.6) \quad K_a = 6,2 \times 10^{-2} + 15,2 v^{0,6}$$

Esta correlação é válida para a temperatura de 291,2 K, pressão de 63,5 bar. O mesmo procedimento descrito neste item pode ser utilizado para a determinação de correlações para outras condições operacionais.

Segundo DEBENEDETTI & REID [1986], melhores correlações podem ser obtidas para fluidos supercríticos se forem considerados os efeitos das forças de flutuação que devem ser introduzidos através do número de Grashof nas relações do número de Sherwood, ou seja:

$$Sh = f(Re, Sc, Gr)$$

A necessidade de se considerar os efeitos de convecção natural resulta das características dos fluidos supercríticos, que

apresentam viscosidade cinemática excepcionalmente baixa, como consequência de sua alta densidade e baixa viscosidade. Como os efeitos das forças de flutuação são inversamente proporcionais à viscosidade cinemática, a convecção natural ocorre e deve ser considerada para fluidos supercríticos.

V.7.2 - PERFÍS DE CONCENTRAÇÃO

A FIGURA V.11 apresenta os perfis de concentração nas fases solvente (FIGURA V.11A) e sólida (FIGURA V.11B) para a pimenta chocha empregando-se o coeficiente global volumétrico (K_a) obtido para as seguintes condições de operação: $P=63,5$ bar ($Pr=0,860$); $T=293,2$ K ($Tr=0,964$) e $pr=1,561$. A tendência do modelo é a obtenção da solubilidade de equilíbrio na fase solvente [Y^*] no tempo t^* , tempo requerido para que a concentração na fase sólida no início do extrator atinja o valor mínimo (X_A^m). Este valor não foi alcançado porque o tempo t^* calculado (equação 4.2.5) foi menor do que o tempo do final da etapa linear (TABELA V.7).

Até o tempo t^* a concentração na fase solvente permanece constante (equação 4.2.2 independente de tempo) com o tempo de extração, variando somente com a posição no leito. Nas curvas preditas pelo modelo a concentração no solvente não atingiu a concentração de equilíbrio, indicando que o solvente não está saindo saturado do extrator.

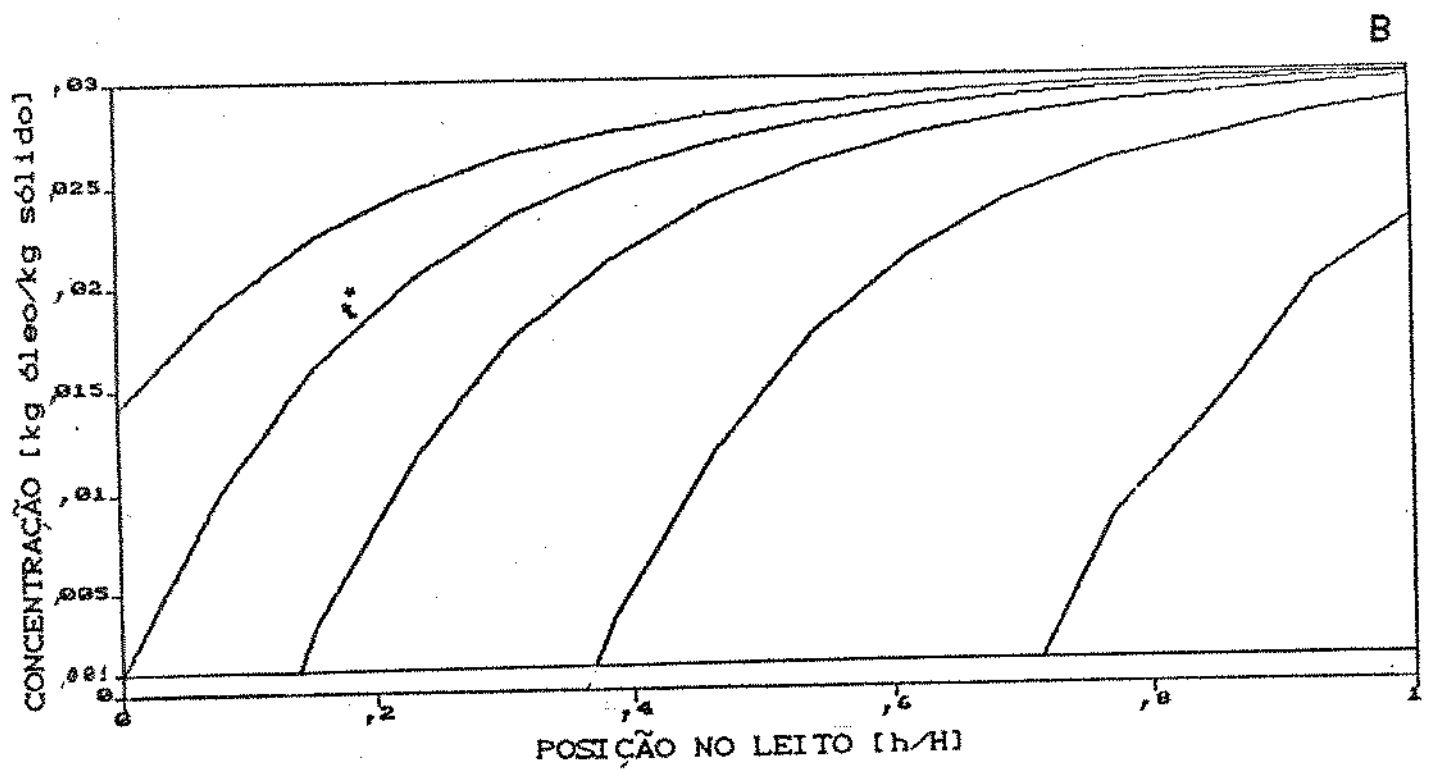
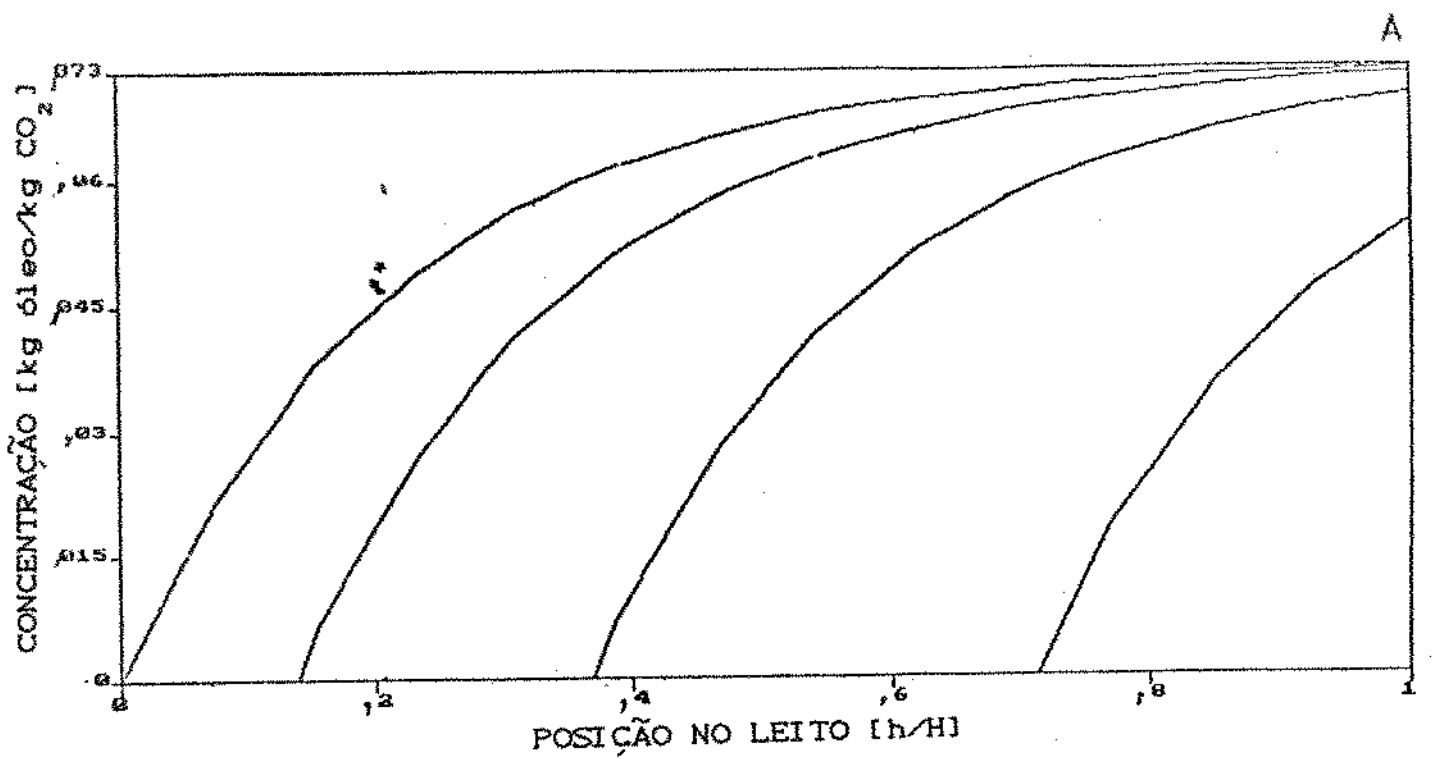


FIGURA V.11 - PERFÍS SIMULADOS DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO LEITO.
 A: FASE SOLVENTE, B: FASE SÓLIDA. - O K_{eq} EMPREGADO
 FOI CALCULADO PARA: $T=293,2 \text{ K}$ ($T_r=0,954$); $P=63,5 \text{ bar}$
 ($P_r=0,860$); $\rho_r=1,561$.

Este resultado pode ter sido provocado por estimativas não muito adequadas para as concentrações X_A^0 e X_A^m , que influenciam na determinação do tempo t^* . Outro fator que pode ter influenciado foi a determinação do tempo de taxa constante (item III.5). Uma justificativa experimental para o solvente não estar saindo saturado do extrator é um alto valor de vazão de solvente, o que impede que haja tempo suficiente para saturação.

Este comportamento também indica que o comprimento do extrator é insuficiente (com estas condições operacionais) para que o solvente saia saturado.

Na FIGURA V.11A, o solvente só alcança o valor experimental da concentração de saturação ($Y_A^* = 0,073$ kg óleo/kg solvente) no final do extrator, o que indica que de acordo com o modelo, toda a extensão do extrator é utilizada pelo solvente para a extração. Para tempos maiores do que t^* , onde no início do extrator a concentração de óleo no sólido já foi esgotada (FIGURA V.11B), o solvente não sai mais saturado do extrator. Isto indica que a concentração na fase sólida será sempre inferior à concentração máxima (X_A^0) até o final do extrator, pois o solvente ainda extrai óleo no comprimento máximo do leito, o que comprova o fato de não ter sido alcançada a etapa de taxa nula de extração.

As FIGURAS V.12 e V.13 apresentam respectivamente, os perfis de concentração nas fases solvente e sólida empregando-se as seguintes condições para o cálculo do K_a : $P=63,5$ bar ($Pr=0,860$); $T=291,2$ K ($Tr=0,957$); $pr=1,628$ e vazão de $0,57 \times 10^{-3}$ kg CO_2 /min. para a pimenta chocha. Como foram utilizados dados experimentais de quatro experimentos com mesmas condições de

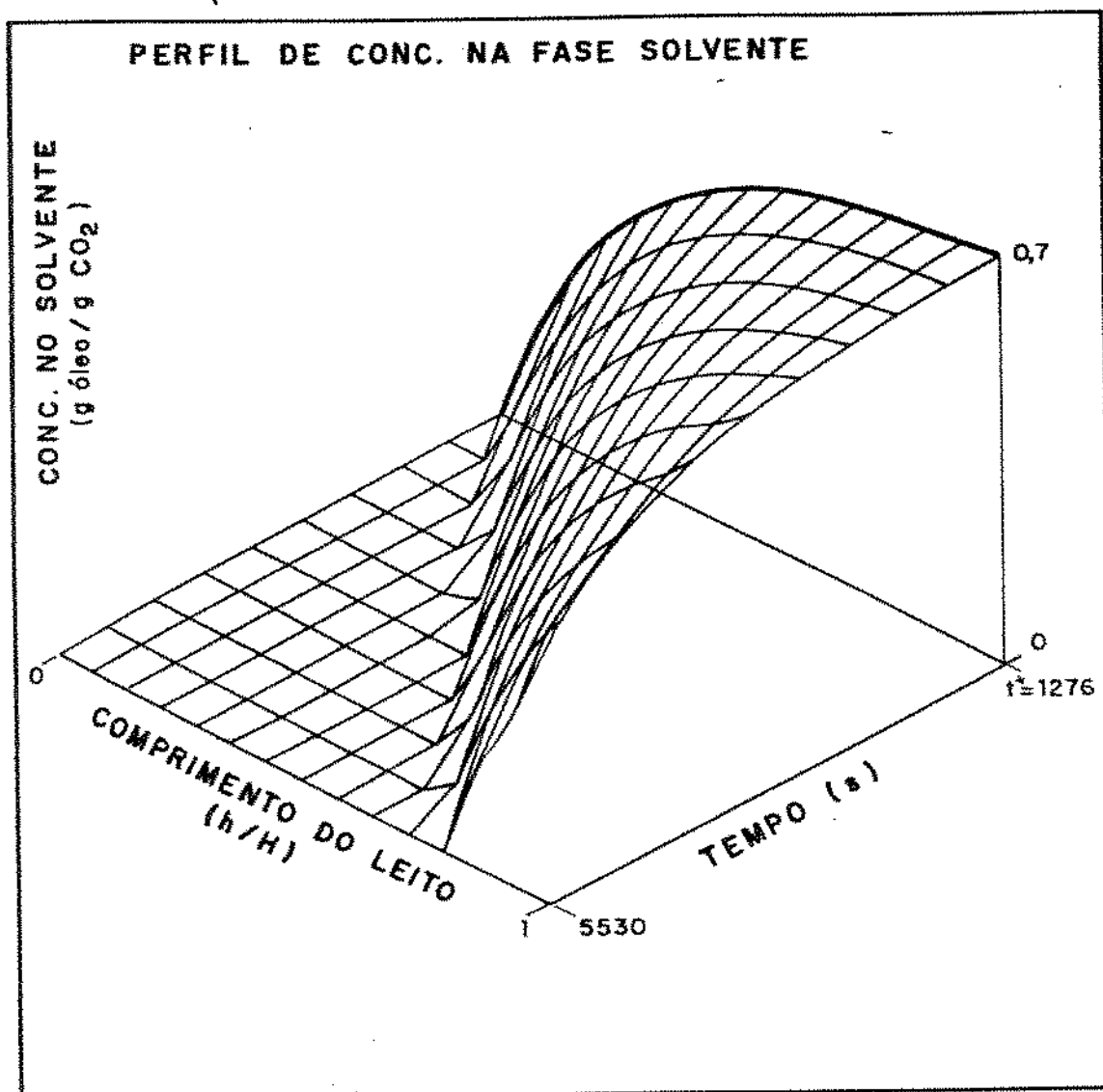


FIGURA V.12 - PERFÍL SIMULADO DE CONCENTRAÇÃO NA FASE SOLVENTE
 $P=63,5$ bar ($P_r=0,860$); $T=291,2$ K ($T_r=0,957$);
 $p_r=1,629$ e porosidade do leito=0,35. Utilização dos
 dados experimntais dos testes 16,17,18 e 21
 (Pimenta chocha).

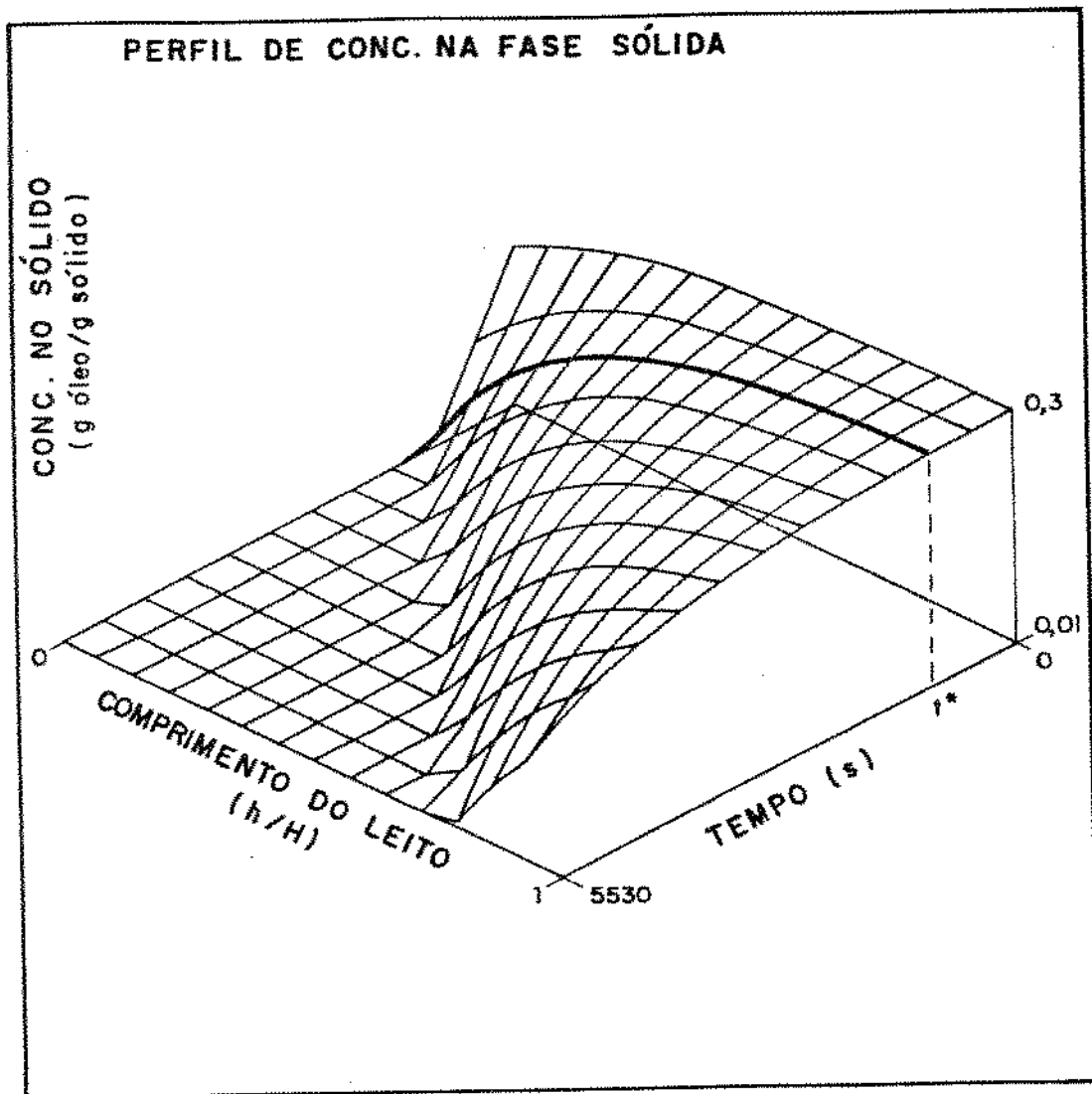


FIGURA V.13 - PERFIL SIMULADO DE CONCENTRAÇÃO NA FASE SÓLIDA -
 $P=63,5$ bar ($Pr=0,860$); $T=291,2$ K ($Tr=0,957$);
 $\mu_r=1,629$ e porosidade do leito=0,35. Utilização dos
 dados experimentais dos testes 16,17,18 e 21
 (Pimenta chocha).

operação, o valor da vazão citado acima foi obtido com a média das vazões destes. Nestas figuras podemos notar que com o avanço do tempo o leito de sólidos vai sendo esgotado em suas posições iniciais. Assim, para as posições iniciais do leito, quantidades decrescentes de óleo encontram-se disponíveis na fase sólida para a solubilização pelo solvente. O solvente pode então, deslocar-se por uma distância maior, antes que a concentração de saturação seja atingida. Na FIGURA V.13 a concentração de óleo no sólido referente ao plano formado pelos eixos comprimento do leito e tempo, é a concentração mínima residual, igual a X_A^m (0,001 kg óleo/kg de sólido inerte).

A FIGURA V.14 apresenta os perfis de concentração simulados para as fases sólida e solvente para outras condições de operação. O comportamento foi idêntico ao apresentado na FIGURA V.11.

V.7.3 - CURVAS DE EXTRAÇÃO PREDITAS PELO MODELO

Na FIGURA V.15 os pontos experimentais do conjunto de experimentos realizados na temperatura de 291,2 K e pressão de 63,5 bar (segunda linha da TABELA V.5) estão plotados juntamente com a curva predita pelo modelo. A FIGURA V.15 apresenta somente os pontos da etapa de taxa constante de extração (etapa linear), pois o melhor ajuste foi obtido nesta etapa. O modelo, como pode ser notado na figura, representou muito bem todos os dados

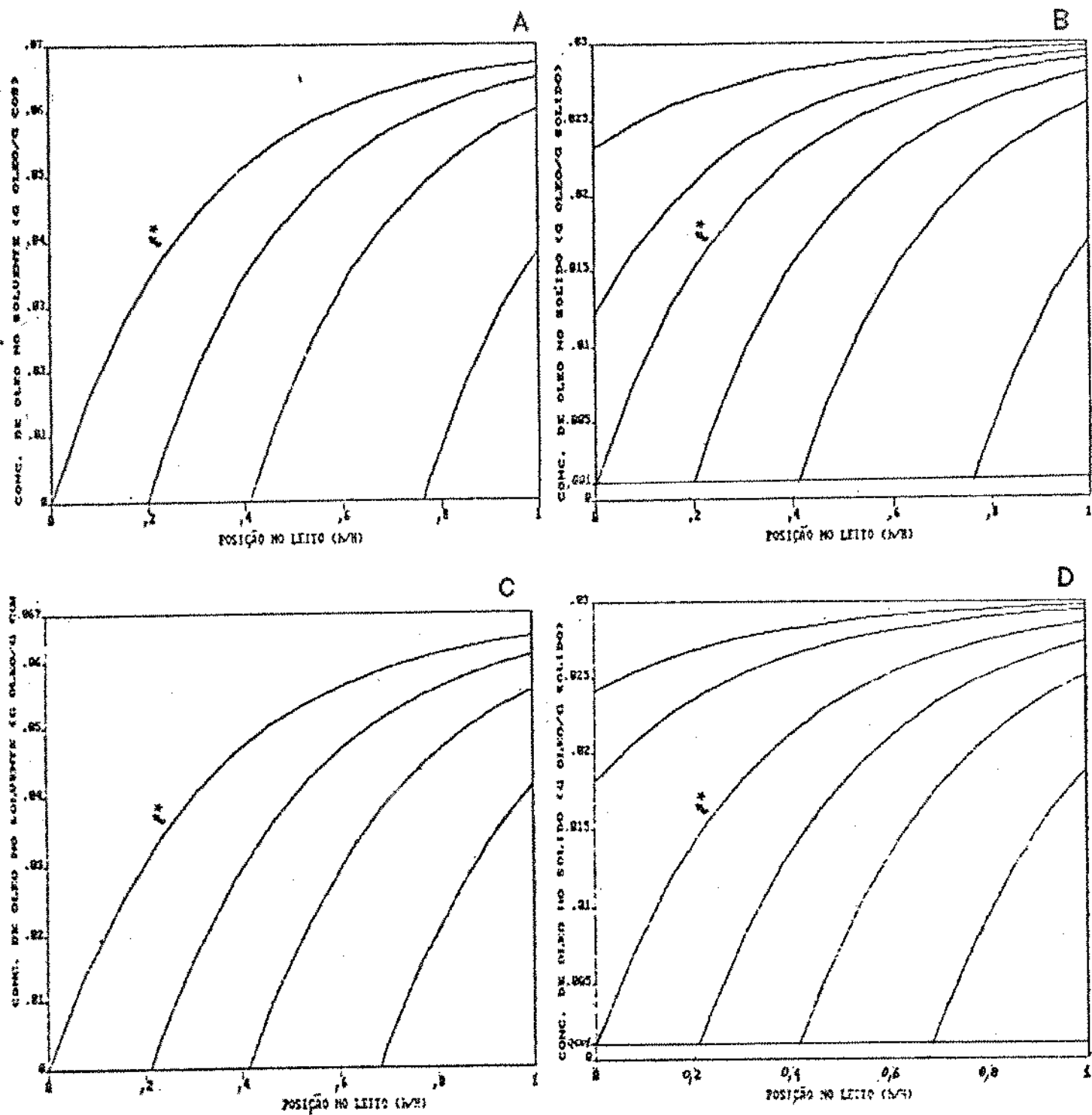


FIGURA V.14 - PERFÍS SIMULADOS DE CONCENTRAÇÃO NAS FASES SOLVENTE (A e C) E SÓLIDA (B e D) PARA A PIMENTA COMERCIAL. CONDIÇÕES: (A e B) $pr=1,690$ e (C e D) $pr=1,638$.

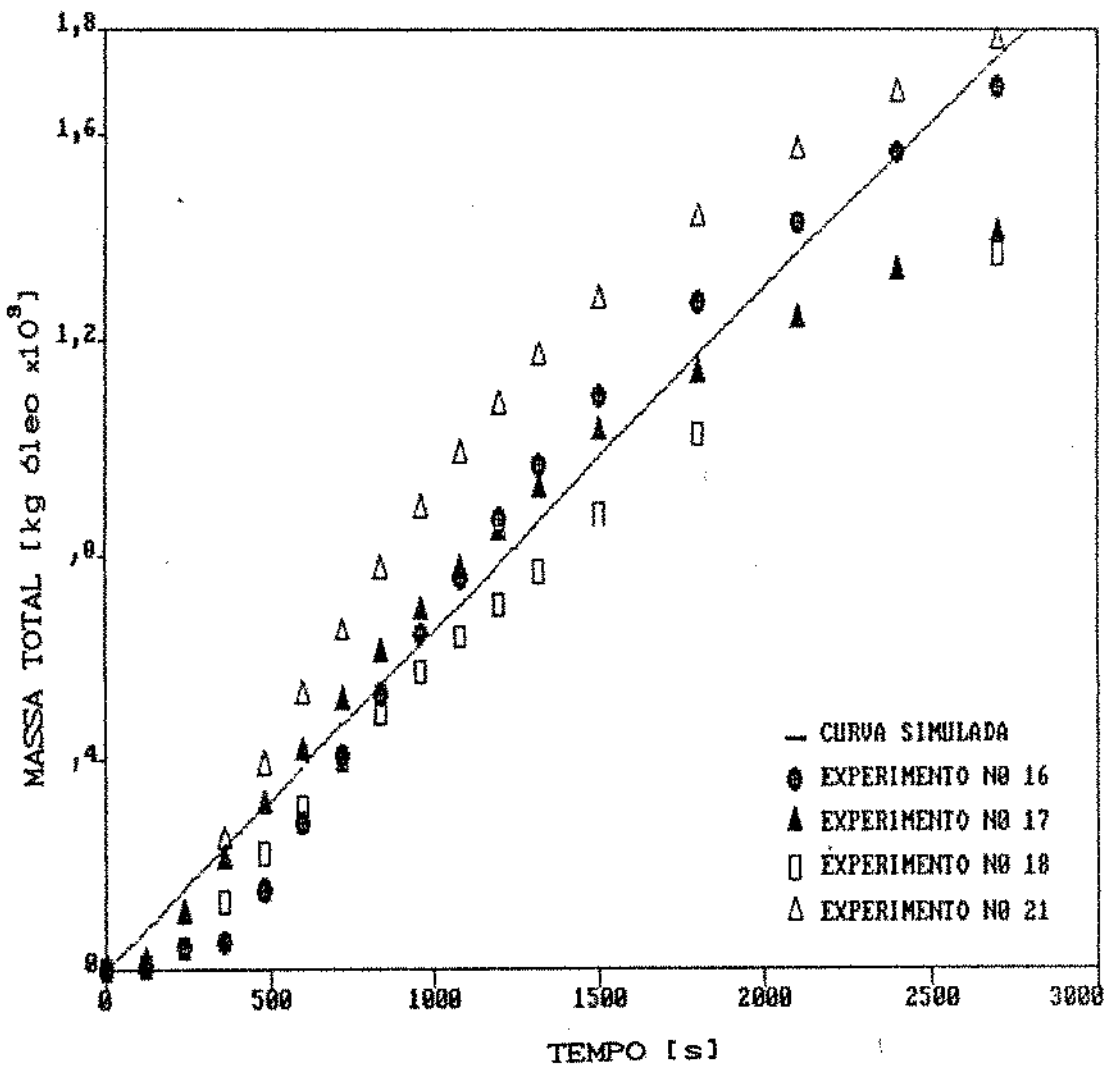


FIGURA V.15 - DADOS EXPERIMENTAIS E CURVA SIMULADA PARA O 2º CONJUNTO DE EXPERIMENTOS DA TABELA V.5 - $T=291,2$ K E $P=63,5$ BAR. ESTÃO APRESENTADOS SOMENTE OS PONTOS DA ETAPA LINEAR.

experimentais plotados. Após a etapa linear (maiores tempos de extração) o modelo apresenta um grande desvio em relação aos pontos experimentais. Este comportamento pode ser identificado na FIGURA V.16, onde o mesmo conjunto de dados da FIGURA V.15 (testes 16, 17, 18 e 21) foi utilizado para comparação com a curva predita pelo modelo em toda a extensão das curvas. Este afastamento entre a curva simulada e os dados experimentais começa a ocorrer no período de taxa decrescente de extração.

O desvio entre as curvas preditas pelo modelo e as curvas experimentais também pode ser identificado na FIGURA V.17, onde são apresentados quatro gráficos que apresentam os pontos experimentais e as curvas simuladas de diversas extrações.

O comportamento descrito pelas curvas simuladas (preditas pelo modelo), comparado com o comportamento das curvas experimentais (FIGURA V.16 e FIGURA V.17) já era esperado, pois o coeficiente global volumétrico de transferência de massa foi calculado empregando-se os dados experimentais para o período de velocidade constante de extração, mas foi utilizado na simulação também para o período de taxa decrescente de extração (equação 4.2.18).

No próximo capítulo estão apresentadas as conclusões obtidas para este estudo através da análise e discussão dos resultados. Também estão apresentadas sugestões para outros trabalhos na área de extração com gases densos, tanto no estado subcrítico como no supercrítico.

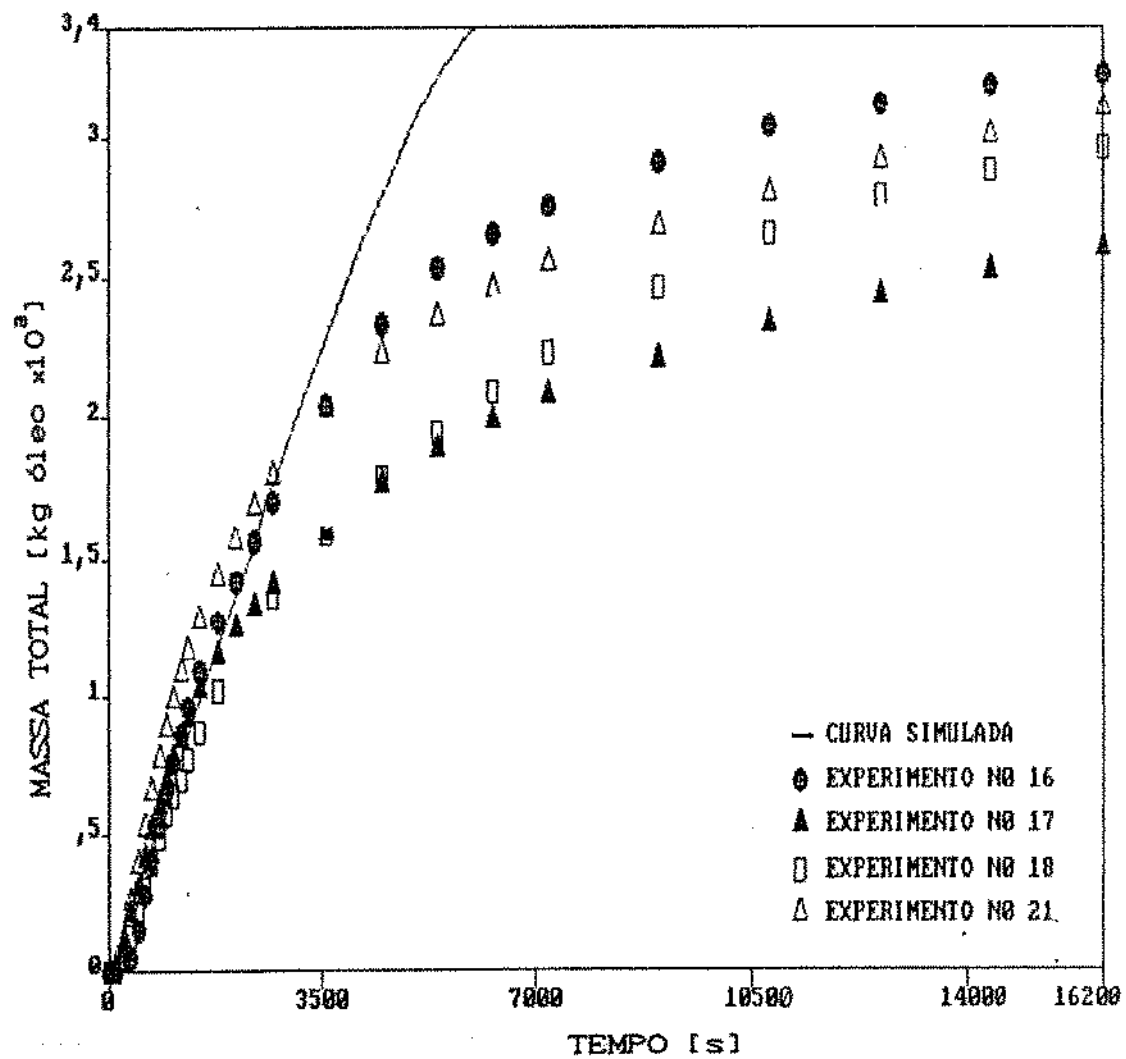


FIGURA V.16 - DADOS EXPERIMENTAIS E CURVA SIMULADA PARA O 2º CONJUNTO DE EXPERIMENTOS DA TABELA V.5 (T=291,2 K E P=63,5 BAR). REPRESENTAÇÃO DE TODA A EXTENSÃO DOS PONTOS EXPERIMENTAIS.

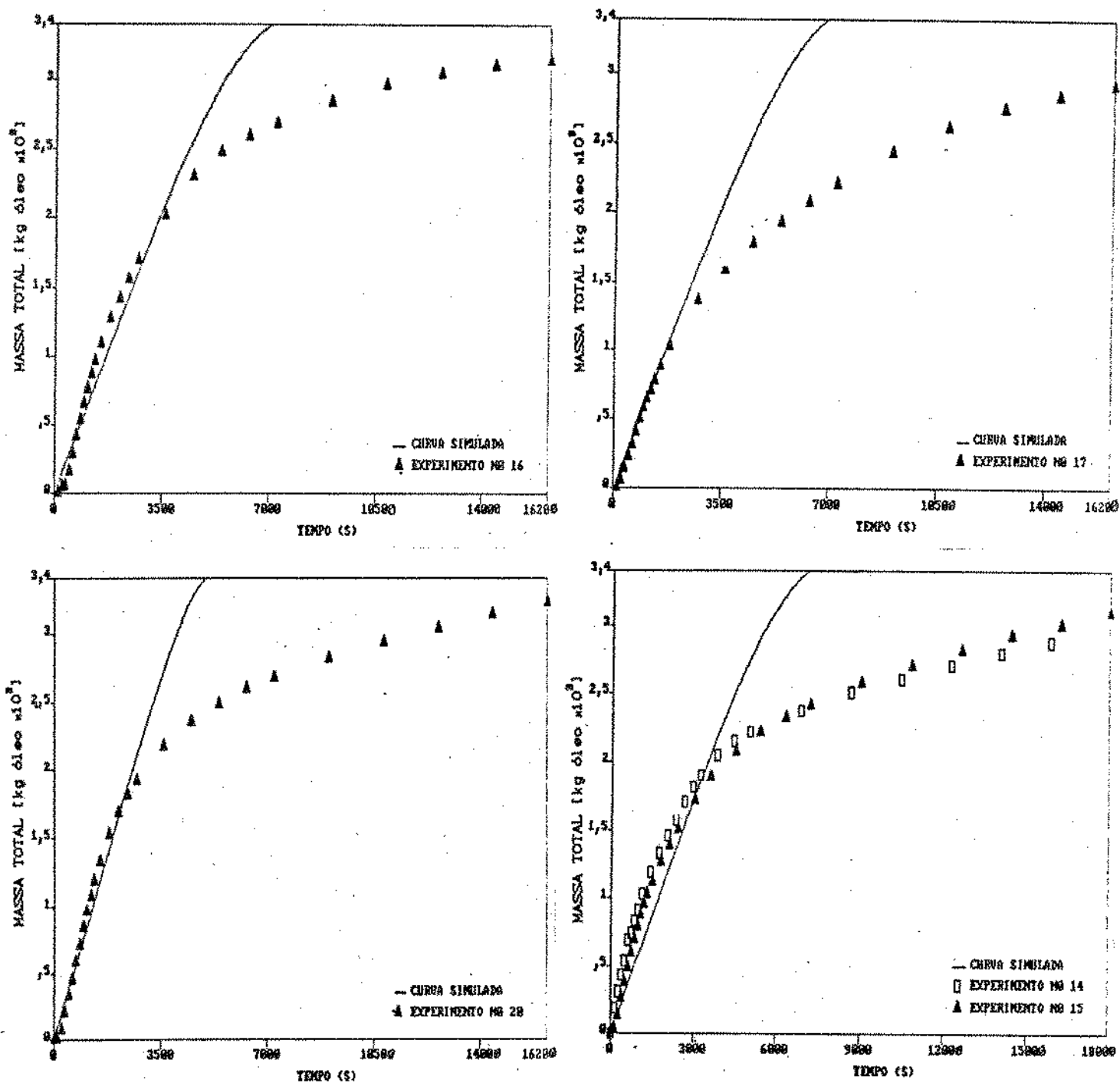


FIGURA V.17 - CURVAS SIMULADAS DE EXTRAÇÃO E PONTOS EXPERIMENTAIS DE DIVERSOS EXPERIMENTOS. REPRESENTAÇÃO DE TODA A EXTENSÃO DAS CURVAS.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

VI - CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos nas extrações com dióxido de carbono líquido subcrítico apresentaram rendimentos entre 2,23 e 2,88 % com base em sólidos totais. Segundo a literatura, a pimenta-do-reino apresenta teores de óleo essencial na faixa de 1 a 3 % em peso, portanto o rendimento do processo pode chegar a 98 %.

- As curvas de extração obtidas com os resultados experimentais descreveram um comportamento idêntico ao obtido por diversos autores que trabalharam com solventes pressurizados. Estas curvas apresentaram uma etapa de taxa constante de extração (etapa linear), onde os valores encontrados para as taxas variaram de $5,0 \times 10^{-7}$ a $8,2 \times 10^{-7}$ kg óleo/s. Seguindo esta etapa, as curvas apresentaram uma etapa de taxa decrescente de extração, onde pode-se notar a tendência para alcançar a taxa nula de extração. O período de taxa constante é responsável pela extração da maior quantidade de óleo, representando aproximadamente 50 % do total extraído.

- Os valores de solubilidade do óleo de pimenta-do-reino no solvente (dióxido de carbono líquido subcrítico) não apresentaram variação significativa para diferentes densidades do solvente (pressão e temperatura). Apesar disto, foi possível a identificação de uma tendência de comportamento, pois, com o

aumento da pressão a temperatura constante, a solubilidade diminuiu, o que descreve um comportamento contrário ao antecipado. Esperava-se um aumento na solubilidade com o da pressão. Este comportamento pode ser explicado por dois fatores: pela faixa de pressão utilizada, ou pela variação no tipo de pimenta empregado. Por outro lado, para uma mesma pressão, o aumento da temperatura provocou aumento nos valores de solubilidade, tanto para a pressão de 63,5 bar ($Pr=0,860$) como para a pressão de 73,5 bar ($Pr=0,996$).

- Maiores rendimentos foram obtidos para sólidos mais finamente divididos. Este comportamento é causado pela maior área superficial das partículas, ou então, por estes sólidos apresentarem maior número de paredes celulares rompidas com a trituração. Estes fatores proporcionam uma maior quantidade de óleo exposto, o que causa um prolongamento do período de velocidade constante, no qual as taxas de extração são maiores. Para os experimentos realizados com a pimenta chocha, onde a granulometria das partículas foi de $1,77 \times 10^{-4}$ a $1,19 \times 10^{-3}$ m, o tempo de taxa constante de extração foi de 50 minutos. Os experimentos com a pimenta comercial (diâmetro médio de partícula de $2,97 \times 10^{-4}$ a $1,19 \times 10^{-3}$ m) apresentaram um tempo de 25 minutos com taxa constante de extração. Estes valores evidenciam o comportamento descrito pela teoria.

- A separação cromatográfica indicou a possibilidade de extração seletiva em relação aos componentes do óleo essencial, ou seja, no início da extração os cromatogramas indicaram a predominância dos

compostos mais voláteis, ou seja, de menor peso molecular (período de extração menor ou igual a 3 horas). Para tempos maiores de extração foi possível a visualização de picos com maior tempo de retenção, que provavelmente se referem a compostos de maior peso molecular (oleoresina) que contém a piperina.

- Para menores vazões de solvente (velocidades de fluxo) os rendimentos obtidos foram maiores. A influência da vazão foi mais pronunciada na etapa de taxa decrescente de extração, e é nesta etapa que os compostos de maior peso molecular são extraídos. Isto parece indicar que um aumento no período de contato entre o soluto e o solvente propicia a solubilização destes compostos, melhorando portanto a eficiência de extração. Esta fração de compostos de alto peso molecular, são representados principalmente pela piperina, e provavelmente apresentam uma adsorção preferencial à matriz sólida ou necessitam de um maior tempo de contato entre o soluto e solvente para a solubilização.

- O modelo desenvolvido para descrever o processo de extração com dióxido de carbono subcrítico apresentou excelente ajuste no período de velocidade constante de extração. O coeficiente global volumétrico de transferência de massa variou de 0,0628 a 0,2173 $\text{kg CO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ para número de Reynolds aproximadamente igual a 2,6 e número de Schmidt variando de 0,87 a 9,2. Foram ignorados os efeitos das forças de flutuação.

- A partir da etapa de taxa decrescente de extração verificou-se

um grande desvio entre as curvas simuladas e as experimentais. Este desvio provavelmente ocorreu porque foram utilizados (no modelo) coeficientes de transferência de massa constantes para toda a extensão das curvas de extração. Sabe-se, entretanto, que com o esgotamento da camada superficial de óleo altera-se a área efetiva de transferência de massa e com esta também ocorre alteração no coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

VI.1 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Determinar a viabilidade econômica de implantação de uma unidade de produção de óleo de especiarias em escala industrial (scale up), atendendo para o fato de que o dióxido de carbono deve ser reciclado.
- Verificação da influência das condições de operação (temperatura e pressão) na extração da fração mais leve (óleo essencial) e da fração mais pesada (oleoresina). Isto permite a realização de extração fracionada, onde os diferentes compostos do óleo são separados de acordo com sua solubilidade.
- Estudo do comportamento da extração mediante a adição de cosolvente, com a determinação do cosolvente adequado para cada tipo de óleo extraído e da proporção necessária de adição de cosolvente ao solvente principal (dióxido de carbono).
- Fazer um estudo comparativo entre a extração com dióxido de carbono líquido subcrítico e dióxido de carbono supercrítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRIVOS, A., Method of characteristics technique. Application to heat and mass transfer problems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(4): 703-710, 1956.
- BOTT, T.R., Fundamentals of carbone dioxide in solvent extraction. *Chem. Ind.*, 19(6): 394-396, 1982.
- BOTT, T.R., Supercritical gas extraction. *Chemistry and Industry*, (6): 228-232, 1980.
- BRODKEY, R.S. & HERSHEY, H.C., *Transport phenomena*. New York, McGraw-Hill, 1988.
- BROGLE, H., CO₂ as a solvent: its properties and aplications. *Chem. Ind.*, (12): 385-390, 1982.
- BRUNNER, G., Mass transfer from solid materisl in gas extraction. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88(9): 887-891, 1984.
- BRUNNER, G., Mass Transfer in gas extraction. IN: PENNINGER, J.M.L.; RADOSZ, M.; McHUGH, M.A. & KRUKONIS, V.J. (eds). *Supercritical fluid technology*, Amsterdam, Elsevier, 1985.
- BRUNNER, G. & PETER, S., On solubility of glicerides and fatty acids in compressed gases in the presence of an entrainer. *Sep. Sci. and Tech.*, 17(1): 199-214, 1982.
- BRUNNER, G. & PETER, S., State of art of extraction with compressed gases (gas extraction). *Ger. Chem. Eng.*, 5(1): 181-195, 1982.
- BUCZEK, B. & GELDART, D., Determination of the density of porous particles using very fine dense powders. *Powder Technology*, 45: 173-176, 1986.
- BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. & MOYLS, L., Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. *JAOCS*, 61 (8):

1362-1365, 1984.

CABRAL, F.A., Comunicação pessoal, 1990.

CABRAL, F.A.; COSER, R.A.; FERREIRA, S.R.S. & PETENATE, M.A.A.M.,
Identificação dos componentes voláteis do óleo essencial de
pimenta-do-reino obtido por extração com dióxido de carbono
líquido subcrítico. Artigo apresentado no I^o Congresso de
Farmácia do Cone Sul, de 01 à 05 de setembro de 1991, Gramado,
RS.

CABRAL, F.A. & PETENATE, M.A.M., Modelagem matemática para um
extrator de leito fixo para óleos essenciais. Artigo
apresentado no XVIII Encontro sobre Escoamentos em Meios
Porosos, de 23 à 26 de outubro de 1990, Nova Friburgo, RJ.

CALAME, J.P. & STEINER, R., CO₂ extraction in the flvour and
perfumery industries. Chem. Ind., 19(6): 399-402, 1982.

CASTELLAN, G.W., Físico-química, volume 1. Rio de Janeiro, Livros
Técnicos e científicos Editora S.A., 1981, 489p.

CHRISTIANSON, D.D.; FRIEDRICH, J.P.; LIST, G.R.; WARNER, K.;
BAGLEY, E.B.; STRINGFELLOW, A.C.; INGLET, G.E., Supercritical
fluid extraction of dry-milled corn germ with carbon dioxide.
Journal of Food Science, 49(1): 229-232, 1984.

CUSSLER, E.L., Difusion: Mass transfer in fluid systems. New York,
Cambridge University Press, 1984.

DEBENEDETTI, P.G. & REID, R.C., Diffusion and mass transfer in
supercritical fluids. AIChE Journal, 32(12): 2034-2046, 1986.

De FILIPPI, R.P., CO₂ as a solvent: application to fats, oils and
other materials. Chem. Ind., 19(6): 390-394, 1982.

Di GIACOMO, G.; BRANDANI, V.; DELRE, G.; MUCCIANTE, V., Solubility

- of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 405-411, 1989.
- DRAPPER, N.R. & SMITH, H., *Applied regression analysis*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1981. 246-257, 709p.
- DZIERZAK, J.D., *Spices. Fd. Technol.*, 43(1): 102-116, 1989.
- EGGERS, R. & SIEVERS, U., Processing of oilseed with supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 22(6): 641-649, 1989.
- EGGERS, R.; SIEVERS, U.; STEIN, W., High pressure extraction of oil seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(8): 1222-1230, 1985.
- FAGEN, H.J.; KOLEN, E.P.; HUSSONG, R.V., Spectrophotometric method for determining piperine in oleoresins of black pepper. *J. Agric. Food Chem.*, 3(10): 860-862, 1955.
- FERREIRA, S.R.S. & PETENATE, M.A.M., Extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono subcrítico. *Anais do XVIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, II vol.: 617-625, 1990.
- FRANCIS, A.W., Solvent extraction with liquid carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem.*, 47(2): 230-233, 1955.
- FRANCIS, A.W., Ternary systems of liquid carbon dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, 58(11): 1099-1114, 1954.
- FRANCK, E.U., Physicochemical properties of supercritical solvents. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88(9): 820-825, 1984.
- FRANCO, M.R.B., Isolamento e cromatografia gasosa dos voláteis de graviola e mamão. Tese de Mestrado, FEA, UNICAMP, 1980, 110p.
- FRIEDRICH, J.P. & LIST, G.R., Characterization of soybean oil extracted by supercritical carbon dioxide and hexane. *J. Agric.*

- Food Chem. 30(10): 192-193, 1982.
- GALETTO, W.G.; WALGER, D.E.; LEVY, S.M., Spices and other condiments: high-pressure liquid chromatographic determination of piperine in black pepper (*Piper nigrum*). JAOCs., 59(5): 951-953, 1976.
- GARDNER, D.S., Industrial scale hop extraction with liquid CO₂. Chem. Ind., 19(6): 402-405, 1982.
- GENEST, C.; SMITH, D.M.; CHAPMAN, D.G., A critical study of two procedures for determination of piperine in black and with pepper. J. Agric. Food Chem., 11(6): 508-512, 1963.
- GERMER, S.P.M., Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico. Tese de Mestrado, FEA, UNICAMP, 1989, 140p.
- GERMER, S.P.M. & PETENATE, M.A.A.M., Extração de óleo essencial de cravo com dióxido de carbono subcrítico. Anais do 8^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química, II vol. ABEQ: 541-544, 1988.
- GITTERMAN, M. & PROCACCIA, I., Quantitative theory of solubility in supercritical fluids. J. Chem. Phys., 78(5): 2648-2654, 1983.
- GOPALAKRISHNAN, N., SHANTY, P.P. & NARAYANAN, C.S., Composition of clove (*Syzygium aromaticum*) bud oil extracted using carbon dioxide. J. Sci. Agric., 50(1): 111-117, 1990.
- GOTO, M.; SMITH, J.M. & McCOY, B.J., Kinetics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood. Ind. Eng. Chem. Res., 29(2): 282-289, 1990.
- GRIMMETT, C., The use of liquid carbon dioxide for extracting natural products. Chem. Ind., 16 (10): 359-362, 1981.

- Grupo Executivo de Irrigação para o Desenvolvimento da Agricultura., Aspectos tecnológicos de alguns produtos agropecuários de interesse da área de irrigação do nordeste: condimentos. Campinas, GEIDA - FCTPTA, 1971. 187p.
- GUENTHER, E., The essential oils, vol. 4, pgs.: 396-437, R.E. Krieger Publishing Co., NY, EUA, 1972.
- HOYER, G.G., Extraction with supercritical fluids: why, how and so what. Chemtech, 7: 440-448, 1985.
- HUBERT, P. & VITZTHUM, O.G., Fluid extraction of hops, spices and tobacco with supercritical gases. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17(10): 710-715, 1978.
- HYATT, J.A., Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents. J. Org. Chem., 49(26): 5097-5101, 1984.
- JOSHY, D.K. & PRAUSNITZ, J.M., Supercritical fluid extraction with mixed solvents. AIChE Journal, 30(3): 522-525, 1984.
- KIMBALL, D.A., Debitting of citrus juice using supercritical carbon dioxide. Journal of Food Science, 52(2): 481-482, 1987.
- KURNIK, R.T. & REID, R.C., Solubility extrema in solid-liquid equilibria. AIChE J., 27(5): 861-863, 1981.
- LAWLESS, H., Pepper potency and the forgotten flavor sense. Fd. Tech., 43(11): 52-58, 1989.
- LEE, A.K.K.; BULLEY, N.R.; FATTORI, M. & MEISEN, A., Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseeds in fixed beds. JAOCs., 63(7): 921-925, 1986.
- LUPINA, T. & CRIPPS, H., UV spectrophotometric determination of piperine in pepper preparations: collaborative study. JAOC, 70(1): 112-113, 1987.

- MARENTIS, R.T., Steps to developing a commercial supercritical carbon dioxide processing plant. IN: CHARPENTIER, B.A. & SEVENANTS, M.R. eds. Supercritical fluid extraction and chromatography. 1988, cap. 7(128-144).
- McHUGH, M. & KRUKONIS, V., Supercritical fluid extraction: Principles and practice. Boston, Butterworth Publishers, 1986.
- MERORY, J. Food flavorings - composition, manufacture and use. Westport, Connecticut, The Avi Publishing Company, inc., 1960.
- PARRY, J.W., Spices Vol. I. Chemical Publishing Company, Inc. New York, 1969.
- RATHNAWATHIE, M. & BUCKLE, K.A., Determination of piperine in pepper (*Piper nigrum*) using high-performance liquid chromatography. J. Chrom., 264(3): 316-320, 1983.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. & POULING, B.E., The properties of gases & liquids. New York, McGraw-Hill, 1988, 4th ed., 742p.
- RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A. & DANIELS, J.A., Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. Fd. Tech, 40(6): 55-64, 1986.
- RIZVI, S.S.H.; DANIELS, J.A.; BENADO, A.L. & ZOLLWEG, J.A., Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications. Fd. Tech., 40(7): 57-64, 1986.
- ROSENGARTEN Jr, F., The Book of Spices. Philadelphia, Livingston Pub. Co., 1969, 484p.
- SCHNEIDER, G.M., Physicochemical principles of extraction with supercritical gases. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17(10): 716-727, 1978.
- SCHULTZ, W.G. & RANDAL, J.M., Liquid carbon dioxide for selective

- aroma extraction. *Food Technology*, 24(11): 94-98, 1970.
- SEMLER, U. & GROSS, G.G., Distribution of piperine in vegetative parts of *Piper nigrum*. *Phytochemistry*, 27(5): 1566-1567, 1988.
- SNYDER, J.M.; FRIEDRICH, J.P.; CHRISTIANSON, D.D., Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO₂. *JAOCS*, 61(12): 1851-1856, 1984.
- STAHL, E.; SCHÜTZ, E.; MANGOLD, H.K., Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 28(6): 1153-1157, 1980.
- SUBRAMANIAM, B. & MCHUGH, A., Reaction in supercritical fluids - A review. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25(1): 1-12, 1986.
- TAN, C.; LIANG, S. & LIOU, D., Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor. *The Chemical Engineering Journal*, 38(1): 17-22, 1988.
- TANIGUCHI, M.; NOMURA, R.; KIJIMA, I.; KOBAYASHI, T., Preparation of defatted mustard by extraction with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.*, 51(2): 413-417, 1987.
- TANIGUCHI, M.; TSUJI, T.; SHIBATA, M.; KOBAYASHI, T., Extraction of oils from wheat germ with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.*, 49(8): 2367-2372, 1985.
- TAUSIG, F.; SUZUKI, J.I. & MORSE, R.E., Observation on black pepper. I- Analysis of bite principles. *Fd. Tech.*, 10(3): 151-154, 1968.
- TEPELLI, F., CHEN, C.S. & BRADDOCK, R.J., Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. *Food Technology*, 42(6): 145-150, 1988.
- TEPELLI, F., O'CONNELL, J.P., CHEN, C.S. & BRADDOCK, R.J.,

- Thermodynamics analysis of supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from cold-pressed orange oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(4): 618-624, 1990.
- VIDAL, J.P. & RICHARD, H., Obtention d'une oleorésine de poivre noir par extraction avec du dioxyde de carbone dense ou un mélange de dioxyde de carbone et d'éthanol. *Sciences des Aliments*, 7(3): 481-498, 1987.
- VOLLBRECHT, R., Extraction of hops with supercritical CO₂. *Chem. Ind.*, 19(6): 397-399, 1982.
- WAKAO, N. & KAGUEI, S., Heat and mass transfer in packed beds. London, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., 1982, 364p.
- WILKE, G., Extraction with supercritical gases. - A foreword. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17(10): 701-702, 1978.
- WILLIAMS, D.F., Extraction with supercritical gases. *Chemical Engineering Science*, 36(11): 1769-1788, 1981.
- ZHAO, W.; SHISHIKURA, A.; FUJIMOTO, K.; ARAI, K.; SAITO, S., Fractional extraction of rice bran oil with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.*, 51(7): 1773-1777, 1987.
- ZOSEL, K., Separation with supercritical gases: Practical applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17(10): 702-709, 1978.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabelas de resultados experimentais: massa total de óleo de pimenta-do-reino, tempo de extração e massa de solvente utilizado (quando determinada).

TABELA A1 - Dados experimentais obtidos com a pimenta-do-reino tipo chocha. Os testes foram realizados sem a retirada de finos.

TESTE N° 1: $Tr=0,951$; $Pr=0,854-0,915$; $pr=1,684-1,710$; Rendimento=2,23% (sól. totais)				TESTE N° 2: $Tr=0,949$; $Pr=0,942$; $pr=1,733$; Rendimento=1,99% (sól. totais)			
Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{-3}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{-3}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{-3}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{-3}$)
90	0,0180	1440	2,0051	120	0,0082	2100	2,0590
180	0,1503	1530	2,0662	240	0,1215	2400	2,1789
270	0,2981	1620	2,1274	360	0,2659	2700	2,2873
360	0,4590	1710	2,1826	480	0,4235	3000	2,3836
450	0,6364	1800	2,2384	600	0,5940	3300	2,4678
540	0,8138	1890	2,2909	720	0,7742	3600	2,5319
630	0,9979	1980	2,3429	840	0,9431	3900	2,5910
720	1,1679	2160	2,4441	960	1,1117	4200	2,6471
810	1,3288	2340	2,5418	1080	1,2684	4800	2,7332
900	1,4730	2520	2,6360	1200	1,4079		
990	1,5942	2700	2,7225	1320	1,5352		
1080	1,6971	3000	2,8572	1440	1,6408		
1170	1,7895	3300	2,9762	1560	1,7353		
1260	1,8657	3600	3,0616	1680	1,8212		
1350	1,9370			1800	1,8992		

TABELA A2 - Dados experimentais obtidos com a pimenta-do-reino tipo chocha. Os testes foram realizados sem a retirada de finos.

TESTE N° 3: $Tr=0,946$; $Pr=0,935$; $pr=1,755$; Rendimento=2,73% (sól. totais)				TESTE N° 4: $Tr=0,946$; $Pr=0,935$; $pr=1,755$; Rendimento=1,76% (sól. totais)			
Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+3}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+3}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+3}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+3}$)
120	0,0567	2100	2,3486	120	0,0371	2100	1,5415
240	0,2285	2400	2,5202	240	0,2158	2400	1,6143
360	0,4379	2700	2,6765	360	0,4183	2700	1,6739
480	0,6612	3000	2,8165	480	0,6078	3000	1,7270
600	0,8832	3300	2,9348	600	0,7509	3300	1,7764
720	1,0937	3600	3,0374	720	0,8574	3600	1,8168
840	1,2617	4200	3,1939	840	0,9445	4200	1,8917
960	1,4326	4800	3,3062	960	1,0195	4800	1,9588
1080	1,5796	5400	3,4013	1080	1,0860	5400	2,0126
1200	1,7095	6000	3,4823	1200	1,1502	6000	2,0659
1320	1,8217	6600	3,5463	1320	1,2123	6600	2,1142
1440	1,9199	7200	3,6087	1440	1,2750	7200	2,1635
1560	2,0094	7800	3,6399	1560	1,3343	7800	2,2081
1680	2,0923	8400	3,6920	1680	1,3911	8400	2,2473
1800	2,1704	9000	3,7407	1800	1,4403	9000	2,2890
						10800	2,4093

TABELA A3 - Teste N° 5 - Pimenta Chocha. Condições: P=74-76 bar
 (Pn=1,002-1,030); T=289,2 K (Tr=0,951); $\rho_r=1,74-1,75$;
 Rendimento=2,53% (sólidos totais).

Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)
120	0,0018	1080	1,4818	2100	2,2952	4800	3,1774
240	0,1678	1200	1,6177	2400	2,4459	5400	3,2536
360	0,3657	1320	1,7409	2700	2,5817	6000	3,3021
480	0,5686	1440	1,8520	3000	2,7080	6600	3,3472
600	0,7674	1560	1,9517	3300	2,8147	7200	3,3846
720	0,9651	1680	2,0375	3600	2,9131	7800	3,4219
840	1,1546	1800	2,1183	4200	3,0763	9000	3,4704
960	1,3328						

TABELA A4 - Teste N° 6 - Pimenta Chocha. Condições: P=68-70 bar
 (Pr=0,921-0,949); T=288,8 K (Tr=0,959); $\rho_r=1,72-1,73$;
 Vazão CO =0,084 Kg/S; Rendimento=1,55% (sól. totais).

Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] ($\times 10^{+8}$)
360	0,0057	1320	0,0660	3000	0,1814	6600	0,4697
480	0,0121	1440	0,0804	3300	0,2023	7200	0,5371
600	0,0183	1560	0,0874	3600	0,2224	9000	0,7542
720	0,0255	1680	0,0961	4200	0,2630	10800	0,9762
840	0,0337	1800	0,1064	4800	0,2969	12600	1,1649
960	0,0411	2100	0,1231	5400	0,3333	14400	1,4084
1080	0,0520	2400	0,1443	6000	0,3997	18000	1,8638
1200	0,0589	2700	0,1662				

TABELA A5 - Teste N° 7 - Pimenta Chocha. Condições: P=71-78 bar

(Pr=0,962-1,057); T=289,2 K (Tr=0,951); pr=1,73-1,76;

Vazão CO₂ = 0,036 Kg/S; Rendimento=2,62% (sól. totais).

Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)
120	0,0219	1080	0,7556	2400	1,4868	6000	2,4001
240	0,0909	1200	0,8490	2700	1,5893	6600	2,4758
360	0,1818	1320	0,9360	3000	1,6870	7200	2,5400
480	0,2784	1440	1,0189	3300	1,7792	9000	2,6883
600	0,3744	1560	1,0989	3600	1,8678	10800	2,7994
720	0,4630	1680	1,1726	4200	2,0330	12600	2,8960
840	0,5594	1800	1,2372	4800	2,1870	14400	2,9830
960	0,6579	2100	1,3738	5400	2,3090	18000	3,1444

TABELA A6 - Teste N° 9 - Pimenta Chocha. Condições: P=68-70,5 bar

(Pr=0,921-0,955); T=287,2 K (Tr=0,944); pr=1,77-1,78;

Vazão CO₂ = 0,03 Kg/S; Rendimento=2,46% (sól. totais).

Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)	Tempo [S]	Massa de óleo [Kg óleo] (x10 ⁺³)
120	0,0026	1080	0,1593	3000	0,5724	7200	1,3109
240	0,0127	1200	0,1843	3300	0,6348	9000	1,4839
360	0,0320	1320	0,2106	3600	0,7026	10800	1,6376
480	0,0499	1500	0,2479	4200	0,8341	14400	2,2231
600	0,0678	1800	0,3125	4800	0,9566	18000	2,5455
720	0,0877	2100	0,3768	5400	1,0639	21600	2,7617
840	0,1120	2400	0,4379	6000	1,1553	25200	2,9438
960	0,1352	2700	0,5076	6600	1,2380		

TABELA A7 - Dados experimentais do teste N° 14 - P=63,4 bar,
 $P_r=0,859$; vazão= $5,93 \cdot 10^{-4}$ (Kg CO₂/min); $\rho_r=1,686$;
 $T=289,2$ K, $T_r=0,951$; e rendimento de 2,42 % de sólidos
 totais.

TEMPO EXTR. [S]	MASSA DE OLEO (10^{+3}) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10^{+3}) [KG CO ₂]	TEMPO EXTR. [S]	MASSA DE OLEO (10^{+3}) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10^{+3}) [KG CO ₂]
120	0,1899	1,186	2640	1,6973	26,092
240	0,3146	2,372	2940	1,8076	29,057
360	0,4320	3,558	3240	1,9025	32,022
480	0,5416	4,744	3840	2,0521	37,952
600	0,6858	5,930	4440	2,1531	43,882
720	0,7409	7,116	5040	2,2216	49,812
840	0,8291	8,302	6840	2,3830	67,602
960	0,9129	9,488	8640	2,5061	85,392
1114	1,0284	11,267	10440	2,6125	103,182
1440	1,1918	14,232	12240	2,7103	120,972
1740	1,3322	17,197	14040	2,7973	138,762
2040	1,4594	20,162	15840	2,8833	156,552
2340	1,5808	23,127			

TABELA A8 - Dados experimentais para os testes com a pimenta comercial. Condições: T=291,2 K (Tr=0,957), P=73,5 bar (Pr=0,996), $\rho_r=1,690$.

	TESTE N° 23 Vazão=1,00x10 ⁻⁵ [Kg/S] Rend. = 0,96%		TESTE N° 24 Vazão=1,00x10 ⁻⁵ [Kg/S] Rend. = 1,13%		TESTE N° 25 Vazão=9,83x10 ⁻⁶ [Kg/S] Rend. = 1,12%	
TEMPO EXTR. [s]	MASSA DE OLEO (x10 ⁺³) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10 ⁺³) [KG CO ₂]	MASSA DE OLEO (x10 ⁺³) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10 ⁺³) [Kg CO ₂]	MASSA DE OLEO (x10 ⁺³) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10 ⁺³) [Kg CO ₂]
300	0,1938	3,005	0,2101	2,995	0,1847	2,970
600	0,4288	6,010	0,4646	5,990	0,4420	5,940
900	0,6125	9,015	0,6752	8,985	0,6576	8,910
1200	0,7578	12,020	0,8464	11,980	0,8335	11,880
1500	0,8882	15,025	0,9853	14,975	0,9696	14,850
1800	0,9889	18,030	1,1034	17,970	1,0879	17,820
2100	1,0750	21,035	1,2096	20,965	1,1890	20,790
2400	1,1486	24,040	1,3034	23,960	1,2757	23,760
2700	1,2104	27,045	1,3839	26,955	1,3584	26,730
3600	1,3335	36,060	1,5541	35,940	1,5145	35,640
4500	1,4234	45,075	1,6685	44,925	1,6257	44,550
5400	1,4985	54,090	1,7588	53,910	1,7176	53,460
6300	1,5646	63,105	1,8419	62,895	1,8031	62,370
7200	1,6235	72,120	1,9151	71,880	1,8843	71,280

TABELA A9 - Dados experimentais para os testes com a pimenta comercial. Condições: T=293,2 K (Tr=0,957), P=73,5 bar (Pr=0,996), $\rho_r=1,690$.

	TESTE N° 26 Vazão = $1,02 \times 10^{-5}$ [Kg/S] Rend. = 1,01%		TESTE N° 27 Vazão = $1,03 \times 10^{-5}$ [Kg/S] Rend. = 1,24%		TESTE N° 28 Vazão = $1,05 \times 10^{-5}$ [Kg/S] Rend. = 1,10%	
TEMPO EXTR. [s]	MASSA DE OLEO ($\times 10^{+3}$) [Kg óleo]	MASSA DE CO (10^{+3}) ² [Kg CO ₂]	MASSA DE OLEO ($\times 10^{+3}$) [Kg óleo]	MASSA DE CO (10^{+3}) ² [Kg CO ₂]	MASSA DE OLEO ($\times 10^{+3}$) [Kg óleo]	MASSA DE CO (10^{+3}) ² [Kg CO ₂]
300	0,2111	3,065	0,2008	3,105	0,2006	3,155
600	0,4676	6,130	0,5059	6,210	0,4954	6,310
900	0,6818	9,195	0,7608	9,315	0,7119	9,465
1200	0,8211	12,260	0,9699	12,420	0,8792	12,620
1500	0,9277	15,325	1,1012	15,525	1,0079	15,775
1800	1,0139	18,390	1,2297	18,630	1,1233	18,930
2100	1,0941	21,455	1,3445	21,735	1,2176	22,085
2400	1,1684	24,520	1,4506	24,840	1,2999	25,240
2700	1,2300	27,585	1,5463	27,945	1,3713	28,395
3600	1,3597	36,780	1,7246	37,260	1,5149	37,860
4500	1,4613	45,957	1,8412	46,575	1,6211	47,325
5400	1,5532	55,170	1,9392	55,890	1,7130	56,790
6300	1,6283	64,365	2,0337	65,205	1,7957	66,255
7200	1,6994	73,560	2,1006	74,520	1,8677	75,720

APÊNDICE B

As tabelas apresentadas neste apêndice listam os valores das várias constantes utilizadas para a obtenção das curvas simuladas e dos perfis de concentração de óleo ao longo do leito para as fases sólida e solvente. Estes valores estão apresentados para alguns experimentos e foram calculados a partir dos dados experimentais.

TABELA B1 - Constantes empregadas nas equações do modelo e calculadas com os dados experimentais para a pimenta chocha: $\rho^s = 774,0945$ [Kg sólido/ M^3] e $\epsilon = 0,353$.

Nº	K_a [Kg CO_2 / $M^3 \cdot S$]	ρ^f [Kg CO_2 / M^3]	Y^* [Kg sóluto/ Kg solvente]	U (10^{+5}) [M/S]	t^* [S]
14	0,0628	792 ± 3	0,072 ± 0,003	3,39	3201,3
15	0,0962	792 ± 1	0,065 ± 0,002	3,56	2318,5
17	0,1268	765 ± 2	0,061 ± 0,002	3,69	1877,8
20	0,2173	734 ± 3	0,073 ± 0,003	4,03	911,7
21	0,1076	765 ± 2	0,077 ± 0,002	3,57	1765,8

TABELA B2 - Constantes empregadas nas equações do modelo e calculadas com os dados experimentais para a pimenta comercial: $\rho^s = 825,1142$ [Kg sólido/ M^3] e $\epsilon = 0,132$.

Nº	K_a [Kg CO ₂ / $M^3 \cdot S$]	ρ^f [Kg CO ₂ / M^3]	Y^* [Kg sóluto/ Kg solvente]	U (10^{+5}) [M/S]	t^* [S]
23	0,1353	794 ± 4	0,063 ± 0,002	3,44	2480,2
24	0,1409	794 ± 3	0,070 ± 0,002	3,44	2115,4
25	0,1652	794 ± 3	0,069 ± 0,002	3,38	1829,2
26	0,1241	769 ± 3	0,066 ± 0,003	3,61	2536,5
27	0,1808	769 ± 2	0,075 ± 0,002	3,67	1522,3
28	0,1473	769 ± 3	0,068 ± 0,002	3,73	2058,2

TABELA B3 - Constantes empregadas nas equações do modelo e calculadas com de vários conjuntos de experimentos.

Nº	K_a [K CO ₂ / $M^3 \cdot S$]	ρ^f [Kg CO ₂ / M^3]	Y^* [Kg sóluto/ Kg solvente]	U (10^{+5}) [M/S]	t^* [S]
14 e 15	0,0763	792 ± 2	0,069 ± 0,002	3,47	2771,9
16 - 21	0,1612	765 ± 2	0,071 ± 0,002	3,34	1276,4
23 - 25	0,1262	794 ± 3	0,067 ± 0,001	3,42	2455,7
26 - 28	0,1281	768 ± 3	0,070 ± 0,002	3,53	2316,2

APÊNDICE C

Propriedades físico-químicas de alguns componentes presentes no óleo de pimenta-do-reino que já foram identificados [COSER, 1990]. As propriedades apresentadas abaixo são: Peso molecular (PM), ponto de ebulição (PE), índice de refração à 293,2 K (n_D^{20}), densidade à 277,2 K (d^4), fórmula molecular (FM), fórmula estrutural, ângulo de rotação óptica específica determinado à 20% de solução (α_D^{20}) e ponto de fusão (PF).

MONOTERPENOS:

p-Cimeno ou 4-Isopropiltolueno

$$PM = 134,22$$

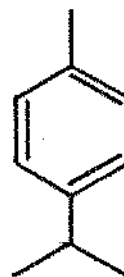
$$PE = 449,2-451,2 \text{ K}$$

$$n_D^{20} = 1,4900$$

$$d^4 = 0,860$$

$$FM = C_{10}H_{16}$$

$$\alpha_D^{20} = +15^\circ$$



Limoneno

$$PM = 136,24$$

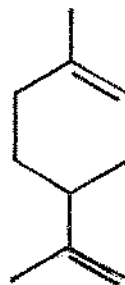
$$PE = 448,7-449,2 \text{ K}$$

$$n_D^{20} = 1,4730$$

$$d^4 = 0,840$$

$$FM = C_{10}H_{16}$$

$$\alpha_D^{20} = +123^\circ$$



Mirceno

$$PM = 136,24$$

$$PE = 440,2 \text{ K}$$

$$n_D^{20} = 1,4710$$

$$d^4 = 0,801$$

$$FM = C_{10}H_{16}$$



α -Felandreno

$$PM = 136,24$$

$$PE = 446,2-448,2 \text{ K}$$

$$n_D^{20} = 1,4724$$

$$FM = C_{10}H_{16}$$

$$\alpha_D^{20} = 177,4^\circ$$



β -Felandreno

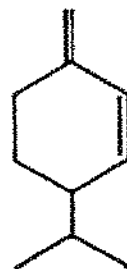
PM = 136,24

PE = 445,2-447,2 K

$n_D^{20} = 1,4826$

FM = C₁₀H₁₆

$\alpha_D^{20} = 74,4^\circ$



α -Pínenó

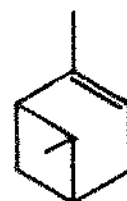
PM = 136,24

PE = 428,2-429,2 K

$n_D^{20} = 1,4550$

$d^4 = 0,858$

FM = C₁₀H₁₆



β -Pínenó

PM = 136,24

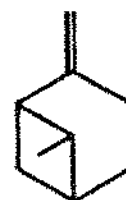
PE = 438,2-440,2 K

$n_D^{20} = 1,4780$

$d^4 = 0,859$

FM = C₁₀H₁₆

$\alpha_D^{20} = -21^\circ$



Sabineno ou 4-Metileno-1-(2-propil)-biciclo[3.1.0]hexano

PM = 136,24

PE = 436,2-437,2 K

$n_D^{20} = 1,4680$

$d_4^{20} = 0,842$

FM = C₁₀H₁₆

$\alpha_D^{20} = +105^\circ$



α -Terpineno ou 1-Isopropil-4 Metil-1,4 Ciclohexadieno

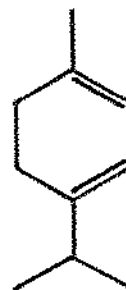
PM = 136,24

PE = 455,2 K

$n_D^{20} = 1,4740$

$d_4^{20} = 0,849$

FM = C₁₀H₁₆



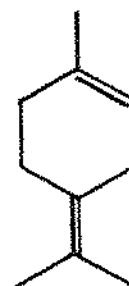
Terpinoleno

PM = 136,24

PE = 373,2 K/18 mm Hg

$n_D^{20} = 1,4831$

FM = C₁₀H₁₆



γ -Terpineno-(1-Isopropil-4 Metil-1,3-Ciclohexadieno)

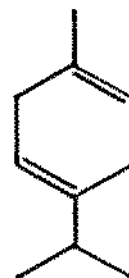
PM = 136,24

PE = 446,2-448,2 K

$n_D^{20} = 1,4780$

$d_4^4 = 0,837$

FM = C₁₀H₁₆



α -Thujeno

PM = 136,24

PE = 425,2-425,7 K

$n_D^{20} = 1,4502$

FM = C₁₀H₁₆

$\alpha_D^{20} = +14,4^\circ$



SESQUI TERPENOS

δ -Cadieno

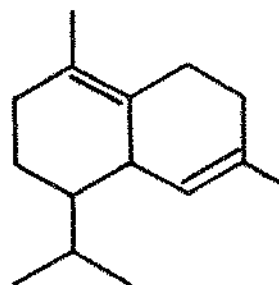
PM = 204

$n_D^{20} = 1,5083$

$d_4^4 = 0,9217$

FM = C₁₅H₂₄

$\alpha_D^{20} = +90^\circ$



β -Cariofileno

PM = 204

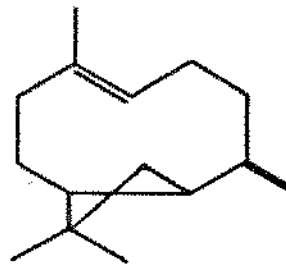
PE = 360,2 K/0,7 mmHg

$n_D^{20} = 1,4986$

$d^4 = 0,8999$

FM = C₁₅H₂₄

$\alpha_D^{20} = -11^\circ$



α -Copaeno

PM = 204

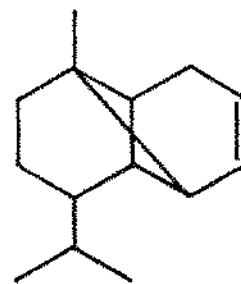
PE = 385,2-386,2 K/7,5 mm Hg

$n_D^{20} = 1,4851$

$d^4 = 0,8916$

FM = C₁₅H₂₄

$\alpha_D^{20} = -26^\circ$



α -Humuleno

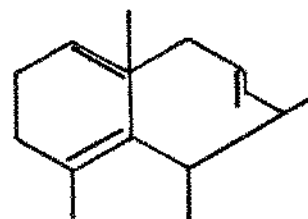
PM = 204

PE = 396,2 K/10 mm Hg

$n_D^{20} = 1,5038$

$d^4 = 0,8905$

FM = C₁₅H₂₄



β -Bisaboleno

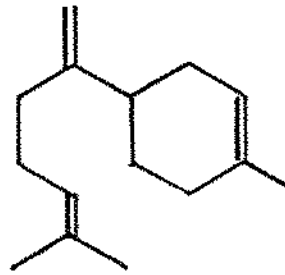
PM = 204

$n_D^{20} = 1,4879$

$d^4 = 0,8730$

FM = C₁₅H₂₄

$\alpha_D^{20} = -84^\circ$



β -Elemeno

PM = 204

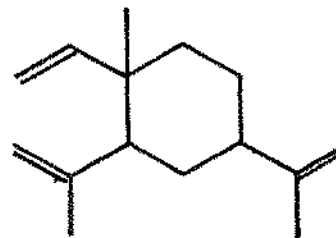
PE = 370,2 K/5 mm Hg

$n_D^{20} = 1,4945$

$d^4 = 0,8773$

FM = C₁₅H₂₄

$\alpha_D^{20} = +14 \pm 1^\circ$



OXIGENADOS

Linalool

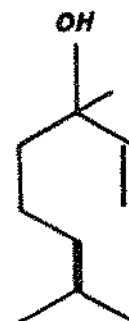
PM = 154,25

PE = 467,2-470,2 K/720 mm Hg

$n_D^{20} = 1,4620$

$d^4 = 0,870$

FM = C₁₀H₁₈O



1 Terpinen-4-ol

PM = 154,25

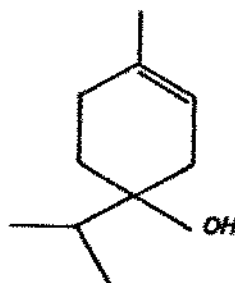
PE = 361,2-363,2 K/60 mm Hg

$n_D^{20} = 1,4790$

$d_4^4 = 0,933$

FM = C₁₀H₁₈O

$\alpha_D^{20} = +29^\circ$



α -Terpineol

PM = 154,25

PE = 490,2-491,2 K

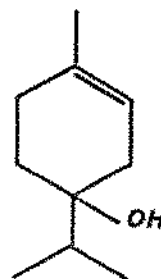
$n_D^{20} = 1,4820$

$d_4^4 = 0,933$

FM = C₁₀H₁₈O

$\alpha_D^{20} = -30^\circ$

PF = 31-35°C



APÊNDICE D

PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE CARBONO:

$$PM = 44 \text{ kg/kMol}$$

$$T_c = 304,2 \text{ K}$$

$$P_c = 73,8 \text{ bar}$$

$$\omega = 0,225$$

$$Z_c = 0,274$$

$$V_c = 94 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

APÊNDICE E

PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO *M*

Como citaado no item III.5, o ponto *M* é um ponto pertencente as curvas experimentais de extração e representa o final da etapa de taxa constante de extração. A hipótese testada para a obtenção deste ponto foi a representação das curvas pelo ajuste de duas retas. Estas retas foram ajustadas simultaneamente aos dados experimentais, conforme mostra a FIGURA III.6. O ponto de intersecção das retas obtido com o melhor ajuste dos dados representa o ponto *M*.

O ajuste das retas aos pontos experimentais foi realizado empregando-se um método que consiste na definição de uma nova variável, chamada de variável "dummy". Esta variável, juntamente com as variáveis dos dados experimentais (massa de óleo e massa de solvente) são dispostas na forma matricial, onde cada coluna da matriz é representada por uma variável. A variável "dummy" assume valores iguais a zero até um determinado ponto, que supõe-se ser imediatamente anterior ao ponto de intersecção. A partir deste ponto os valores assumidos são referentes aos obtidos experimentalmente para a massa de solvente, conforme apresentado na TABELA E.1. A coluna de vazão de solvente vai apresentar seus valores experimentais até o suposto ponto de intersecção e a partir deste os valores se repetem.

O ajuste das retas foi realizado pelo pacote estatístico SAS de acordo com a forma matricial descrita. O procedimento de formação das matrizes e de ajuste das retas repete-se com a alteração do ponto de intersecção suposto, até que se obtenha o melhor ajuste entre as retas e os pontos experimentais, ou seja, até a obtenção do menor desvio padrão. A TABELA E.2 representa a substituição do suposto ponto de intersecção referente a TABELA E.1.

TABELA E.1

TEMPO EXTR. [S]	MASSA DE OLEO (10^{+3}) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10^{+3}) [KG CO ₂]	VARIÁVEL "DUMMY"
120	0,1899	1,186	0
240	0,3146	2,372	0
360	0,4320	3,558	0
480	0,5416	4,744	0
600	0,6858	5,930	0
720	0,7409	7,116	0
840	0,8291	8,302	0
960	0,9129	9,488	0,9129
1114	0,9129	11,267	1,0284
1440	0,9129	14,232	1,1918
1740	0,9129	17,197	1,3322
2040	0,9129	20,162	1,4594
2340	0,9129	23,127	1,5808

TABELA E. 2

TEMPO EXTR. [S]	MASSA DE OLEO (10^{+9}) [Kg óleo]	MASSA DE CO ₂ (10^{+9}) [KG CO ₂]	VARIÁVEL "DUMMY"
120	0,1899	1,186	0
240	0,3146	2,372	0
360	0,4320	3,558	0
480	0,5416	4,744	0
600	0,6858	5,930	0
720	0,7409	7,116	0
840	0,8291	8,302	0
960	0,9129	9,488	0
1114	1,0284	11,267	1,0284
1440	1,0284	14,232	1,1918
1740	1,0284	17,197	1,3322
2040	1,0284	20,162	1,4594
2340	1,0284	23,127	1,5808