

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

"OBTENÇÃO POR EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO EXTRATO DE FUNCHO (Foeniculum vulgare): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos, e do equilíbrio de fases "

Lucinewton Silva de Moura

Engenheiro Químico (UFPA, 1996) Mestre em Engenharia Química (UFPA, 2000)

Prof. Dr (a). M. Angela A. Meireles
 Orientadora DEA/ FEA – UNICAMP

 Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
 Co-orientador DEQ/ UEM

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte integrante da tese de doutorado para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

 $\begin{array}{c} Campinas-SP\\ 2004 \end{array}$

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

M8650	Moura, Lucinewton Silva de Obtenção por extração supercrítica do extrato de funcho (<i>Foeniculum vulgare</i>): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos e do equilíbrio de fases / Lucinewton Silva de Moura. – Campinas, SP: [s.n.], 2004.			
	Orientador: Maria Ângela de Almeida Meireles Co-orientador: Lúcio Cardozo Filho Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.			
	1.Funcho. 2.Modelamento matemático. 3.Extração com fluido supercritico. I.Meireles, Maria Ângela de Almeida. II.Cardozo Filho, Lúcio. III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.			

Banca Examinadora

Prof. Dr (a). M. Angela A. Meireles (Orientadora) DEA /FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho (Co-orientador) Universidade Estadual de Maringá - DEQ /UEM

Prof. Dr (a) Vera Lúcia Garcia Rehder (Membro Titular) CPQBA /UNICAMP

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Membro Titular) DPQ /FEQ-UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral (Membro Titular) DEA /FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Antônio José Meirelles (Membro Titular) DEA /FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Junior (Membro Suplente) DEA /FEA-UNICAMP

Prof. Dr. Saul Gonçalves d' Ávila (Membro Suplente) Instituto Universidade Empresa - UNIEMP

AGRADECIMENTOS

A Deus, que foi minha inspiração nos momentos difíceis no decorrer deste trabalho.

À Profa Dra. M. Angela de A. Meireles, pela valiosa orientação na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Dr. Lúcio Cardozo Filho pela co-orientação, conselhos e principalmente pela amizade adquirida.

Á FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa (00/04972-7).

Aos professores da banca examinadora, pelas valiosas correções e sugestões que foram imprescindíveis para a redação final da tese.

A minha esposa Marcia Andréa Rosa de Moura, pelo incentivo, amizade, paciência e companheirismo dados nos momentos difíceis na realização deste trabalho.

Aos meus pais, Maria Estela Silva de Moura e José Alexandre de Moura pela consciência da importância do conhecimento, vocês sempre me motivaram, acreditaram no meu potencial e principalmente estiveram sempre do meu lado.

A todos meus irmãos, pelo incentivo para prosseguir meus estudos a eles sou eternamente grato.

Ao amigo Raul Nunes de Carvalho Junior e Socrates Quispe Condori e pela amizade e valiosa colaboração durante todo desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas Ariosvaldo, Camila Peixoto, Cintia, Cristiane e Julian Martínez por tudo, principalmente pela amizade, companheirismo e confiança adquirida ao longo desses quatro anos.

Ao curso de Doutorado em Engenharia de Alimentos da FEA/UNICAMP pela oportunidade.

A todos os colegas do LASEFI, pelos momentos compartilhados.

À todos aqueles que aqui não estão citados, mas que de uma forma ou outra colaboraram de forma positiva direta e indiretamente para realização desta tese.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS		xi
LISTA DE TABELAS		xiii
NOMENCLATURA		xv
ABREVEATURAS		xix
RESUMO		xxi
ABSTRACT		xxiii
APRESENTAÇÃO		1
CAPÍTULO 1 INTROI	DUÇÃO GERAL	3
CAPÍTULO 2 REVISÃ	O BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 – A PLANTA		7
2.2 – PROCESSO DE EX	XTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS	12
2.2.1 – PARÂMETROS E	NVOLVIDOS NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	17
2.2.1.1 – Densidade		17
2.2.1.2 – Curvas de extra	ção	17
2.2.1.3 – Coeficiente de tr	ansferência de massa na interface sólido-fluído	18
2.2.2 – MODELAGEM N	1ATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA EM LEITO	
FIXO		18
2.2.2.1 – Modelos Matem	áticos	19
2.2.2.1.1 – Modelo de TAN	N & LIOU	22
2.2.2.1.2 – Modelo de SOV	/OVÁ	23
2.2.2.1.3 – Modelo de GO	ГО et al	25
2.3 – EQUILÍBRIO DE H	ASES	28
2.3.1 – CRITÉRIOS DO E	QUILÍBRIO DE FASES	28
2.3.2 – EMPREGO DAS	EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO PARA O CÁLCULO DO	
EQUILÍBRIO DE FASES.		30
2.3.2.1 – Propriedades ter	rmofísicas dos componentes puros	34
2.3.3 – MÉTODOS EXPE	ERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE	
FASES A ALTAS PRESS	ÕES	35

2.3.3.1 – Método dinâmico extrativo	40
2.3.3.2 – Método dinâmico contínuo	40
2.3.3.3 – Método estático sintético	41
2.3.3.4 – Método estático analítico	41
2.3.3.5 – Método com recirculação	42
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 – INTRODUÇÃO	43
3.2 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.2.1 – MATÉRIA PRIMA VEGETAL	45
3.2.1.1 – Moagem e granulométrica do material	45
3.2.1.2 – Determinação da umidade	46
3.2.1.3 – Determinação da densidade real das partículas	47
3.2.1.4 – Cálculo da densidade aparente e da porosidade do leito	47
3.2.2 – UNIDADES DE EXTRAÇÃO	47
3.2.2.1 – Unidade de Extração Supercrítica I (SFE_I)	49
3.2.2.1.1 – Procedimento experimental da SFE_I	49
3.2.2.2 – Unidade de Extração Supercrítica II (SFE_II)	53
3.2.2.2. 1 – Procedimento experimental da SFE_II	55
3.2.3 – MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO EXTRATO DE FUNCHO	56
3.2.3.1 – Hidrodestilação	56
3.2.3.2 – Extração com solvente orgânico	56
3.2.3.3 – Extração supercrítica	57
3.2.3.3.1 – Influência do efeito do tratamento agronômico no rendimento global	57
3.2.3.3.1.1 – Utilização de adsorvente – "porapack"	57
3.2.3.3.2 – Determinação das isotermas de rendimento global	59
3.2.3.3.3 – Cinética de extração supercrítica na SFE_I	61
3.2.3.3.4 – Procedimento experimental usado para comparar as OECs, da SFE_I com as	
OECs da SFE_II	61
3.2.4 – DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS POR	
CROMATOGRAFIA GASOSA	62

3.2.5 – FRACIONAMENTO DOS EXTRATOS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA
DELGADA (CCD)
3.2.6 – CÁLCULO DA DENSIDADE DO SOLVENTE E DA MISTURA
SOLUTO/SOLVENTE
3.2.7 – CÁLCULO DA VAZÃO DO SOLVENTE
3.2.8 – CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS
3.2.9 – ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS DOS MODELOS
3.2.10 – DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SITEMA EXTRATO
DE FUNCHO + CO ₂
3.2.10.1 – Preparação e caracterização do extrato de funcho
3.2.10.2 – Aparato experimental
3.2.10.3 – Procedimentos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO LEITO
4.2 – ESTUDO DO EFEITO AGRONÔMICO NO RENDIMENTO GLOBAL
4.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO VOLÁTIL E DOS EXTRATOS DE
FUNCHO
4.4 – ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL
4.5 – CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)
4.6 – TEORES DE ANETOL E FENCHONA PRESENTES NO ÓLEO VOLÁTIL
(HIDRODESTILAÇÃO) E NO EXTRATO DE FUNCHO (EXTRAÇÃO COM
ETANOL E EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA)
4.7 – TEOR DE ANETOL E FENCHONA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE
EXTRAÇÃO
4.8 – CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA
4.8.1 – INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DO LEITO NA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA E NO CONSUMO DE SOLVENTE
4.8.2 – ENSAIOS CINÉTICOS PARA O ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA
4.9 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DOS PARÂMETROS
DE PROCESSOS
4.10 – MEDIDAS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

4.11 – CONCLU	JSÕES	95			
4.12 – SUGEST	ÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96			
CAPÍTULO 5	CAPÍTULO 5 LISTA DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA				
5.1 – ARTIGO S	SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO	97			
5.2 – TRABALI	HOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS	97			
5.3 – TRABALI	HOS RESUMIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS	97			
5.4 – SOFTWA	RE DESENVOLVIDO	98			
5.5 – CO-ORIE	NTAÇÃO	98			
5.6 – PRODUÇÂ	ÃO EM CO-AUTORIA	99			
5.6.1 – ARTIGO	SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO	99			
5.6.2 – TRABAI	HOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS	99			
5.6.3 – TRABAI	OS RESUMIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS	99			
5.6.4 – SOFTWA	ARES	100			
CAPÍTULO 6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101			
ANEXO A	Dados experimentais e o ajuste das curvas de extração ao spline	109			
ANEXO B	Manual do Programa MODEque	127			

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

Principais constituintes voláteis encontrados nos extratos obtidos das			
sementes do funcho	11		
Rendimentos globais para as sementes de funcho obtidas em diferentes			
épocas de colheita e grau de maturação, obtidos por extração supercrítica a			
300 bar e 40° C	75		
Composição química (proporção relativa) do extrato de funcho obtido por			
SFE (300 bar e 40 °C) e hidrodestilação para as sementes Fv_1, Fv_2 e Fv_3	77		
Quantidade de anetol e fenchona obtidos nos extratos de funcho utilizando as			
sementes Fv_3	82		
Parâmetros cinéticos e parâmetros dos modelos de Sovová, Goto et al e Tan			
& Liou para o sistema funcho + CO ₂	88		
Dados experimentais para o equilíbrio de fases para o sistema extrato de			
funcho + CO ₂	91		
	Principais constituintes voláteis encontrados nos extratos obtidos das sementes do funcho Rendimentos globais para as sementes de funcho obtidas em diferentes épocas de colheita e grau de maturação, obtidos por extração supercrítica a 300 bar e 40° C Composição química (proporção relativa) do extrato de funcho obtido por SFE (300 bar e 40 °C) e hidrodestilação para as sementes Fv_1 , Fv_2 e Fv_3 Quantidade de anetol e fenchona obtidos nos extratos de funcho utilizando as sementes Fv_3 Parâmetros cinéticos e parâmetros dos modelos de Sovová, Goto <i>et al</i> e Tan & Liou para o sistema funcho + CO_2 Dados experimentais para o equilíbrio de fases para o sistema extrato de funcho + CO_2		

NOMENCLATURA

- a(T) = Parâmetro "a" em função da temperatura;
- a_{ii} e a_{ji} = Parâmetro de atração intermolecular (EOS);
- a_m = Parâmetro "*a*" para a mistura de componentes;
- a_p = Área superficial especifica do modelo de Goto *et al*;
- b_m = Parâmetro "b" para a mistura de componentes;
- D_{aX} = Coeficiente de difusão efetivo;
- D_{aY} = Coeficiente de dispersão axial do soluto no solvente;
- D_B = Diâmetro do leito;
- *da* = Densidade aparente do leito;
- dr = Densidade real do sólido;
- dp = Diâmetro médio geométrico da partícula;
- F = Massa de alimentação;

$$F_{Q_{CO_2}}$$
 = Massa de CO₂;

 $H_{\rm B}$ = Altura do leito;

- J(X, Y) = Taxa de transferência de massa na interface sólido solvente;
- *k* = Constante de equilíbrio de dessorção do modelo de Goto *et al*;
- ka_{ii} e kb_{ii} = parâmetro de interação binária;
- k_d = Coeficiente de dessorção do modelo de Tan & Liou;
- k_p = Coeficiente combinado de transferência de massa do modelo de Goto *et al*;
- k_{XA} = Coeficiente de transferência de massa na fase sólida;
- k_{YA} = Coeficiente de transferência de massa na fase fluida;

- m = Massa de extrato;
- M_{CER} = Taxa de transferência de massa para o período CER;
- N = Massa de sólido inerte;
- P = Pressão;
- *Pc* = Pressão crítica;
- $Q_{CO_{\gamma}}$ = Vazão de solvente;
- R =Constante universal dos gases;
- $S_B =$ Área de seção transversal do extrator;
- T = Temperatura;
- *Tb* = Temperatura normal de ebulição;
- Tc = Temperatura crítica;
- Tr = Temperatura reduzida;
- t = Tempo;
- t_{CER} = Duração do período de taxa constante de extração;
- t_{CERsp} = Estimativa inicial para a duração do período CER obtido através spline linear;
- t_{FER} = Duração do período referente da taxa decrescente de extração;
- *u* = Velocidade intersticial do solvente;
- V = Volume molar;
- x_i = Fração molar do componente"*i*" na fase líquida;
- x_j = Fração molar do componente "*j*" na fase líquida;
- X = Razão mássica de soluto na fase sólida;
- X_k = Razão mássica de soluto de difícil acesso ao solvente;
- X_P = Razão mássica de soluto de fácil acesso ao solvente;
- X_0 = Teor inicial do soluto no sólido;

- *Y* = Razão mássica de soluto na fase fluida;
- Y^* = Solubilidade do soluto no solvente;
- Y_{CER} = Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator no período CER.

Letras gregas

 ϕ = Parâmetro adimensional do modelo de Goto *et al.*, relativo ao coeficiente global de transferência de massa;

- ε = Porosidade do leito de extração;
- ρ_s = Densidade do sólido;
- ρ = Densidade da mistura;
- ρ_{CO_2} = Densidade do solvente;
- ω = Fator acêntrico.

ABREVIATURAS

- CER = Período de taxa constante de extração (Constant extraction rate);
- EDE = Equação cúbica de estado;
- LL = Líquido-líquido;
- LV = Líquido-vapor;
- LLV = Líquido-líquido-vapor;
- OEC = Curvas globais de extração supercrítica (Overall extraction curve);
- PB= Ponto de bolha;
- PO =Ponto de orvalho;
- SFE = Extração com fluído Supercrítico (Supercritical fluid extraction).

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: Lucinewton Silva de Moura TÍTULO: OBTENÇÃO POR EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO EXTRATO DE FUNCHO (*Foeniculum vulgare*): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos e do equilíbrio de fases. ORIENTADORA: Dra. M. Angela A. Meireles LASEFE - DEA/FEA - UNICAMP CO-ORIENTADOR: Dr. Lúcio Cardozo Filho - DEQ/UEM

RESUMO

Avaliou-se a influência do efeito da época de colheita e do grau de maturação das sementes de funcho (Foeniculum vulgare) na determinação do rendimento global, por extração com dióxido de carbono supercrítico na pressão de 300 bar, temperatura de 40 °C e vazão do solvente igual 8.33×10^{-5} kg/s. Para a melhor época de colheita grau de maturação, foram determinadas as isotermas de rendimento global nas temperaturas de 30 e 40 °C e pressões de 100 a 300 bar a intervalos de 50 bar e vazão do solvente igual $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s. Experimentos cinéticos foram realizados na pressão de 250 bar e temperatura de 30 °C, em duas unidades de extração supercrítica com geometrias diferentes, e utilizando-se as relações altura do leito/ diâmetro do leito iguais a 0,53; 2,21; 4,42; 8,84. Medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema extrato de funcho + CO₂ foram realizadas nas temperaturas de 302,98; 313,05; 323,05 e 332,98 K, utilizando o método estático sintético sem amostragem. As medidas foram realizadas no intervalo de pressões de 47,42 a 220,37 bar e para as frações mássicas de CO₂ variando de 13,86 a 98,08 %. O rendimento global máximo foi 12,5 % (em massa), obtido na temperatura de 30 °C e pressão de 250 bar. A quantificação dos principais componentes dos extratos foi realizada por cromatografia gasosa, usando-se o método da padronização externa. Os principais compostos identificados no extrato foram o anetol e a fenchona e os ácidos graxos (ácido oléico, ácido linoleico, ácido palmítico, ácido esteárico e ácido palmitoleico). Os modelos matemáticos de Sovová, Goto et al. e Tan & Liou foram aplicados aos dados experimentais de extração para o estudo da influência dos parâmetros de processo na cinética de extração.

Palavras-Chave: funcho, *Foeniculum vulgare*, isotermas de rendimento global, modelagem termodinâmica, modelagem matemática, extração supercrítica, equilíbrio de fases.

DOCTORAL THESIS

AUTHOR: Lucinewton Silva de Moura TÍTLE: OBTAINING BY SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION THE FENNEL EXTRACTS (*Foeniculum vulgare*): determination of the global yield isotherms, kinetic parameters and phase equilibrium. SUPERVISOR: Dra. M. Angela A. Meireles LASEFE - DEA/FEA - UNICAMP CO-SUPERVISOR: Dr. Lúcio Cardozo Filho - DEQ/UEM

ABSTRACT

The effect of the crop season and maturation degree of fennel (*Foeniculum vulgare*) seeds on the determination of global yield of supercritical carbon dioxide extraction (SFE) at 300 bar, 40°C and solvent flow rate of 8.33×10^{-5} kg/s was evaluated. For the best crop season and maturation degree, isotherms of global yield were determined at 30 and 40°C and pressures from 100 to 300 bar with 50 bar intervals and solvent flow rate of 8.33×10^{-5} kg/s. Kinetic experiments were performed at 250 bar and 30°C in two SFE units with different geometry, using ratios between bed height/diameter equal to 0.53, 2.21, 4.42 and 8.84. Experimental measurements of phase equilibrium at high pressures for the system fennel extract + CO₂ were done at temperatures of 302.98; 313.05; 323.05 and 332.98 K, using the synthetic static method without sampling; the pressure varied from 47.42 to 220.37 bar, with CO_2 mass fractions varying from 13.86 to 98.08 %. The maximum global yield was 12.5 % (in mass), obtained at 30 °C and 250 bar. Quantification of the main compounds of the extracts was done by gas chromatography (GC), using the external standard method. The main compounds found in the extract were anethol, fenchone and fatty acids (oleic, linoleic, palmitic, estearic and palmitoleic acids). Mathematical models of Sovová, Goto et al. and Tan & Liou were applied to SFE experimental data in order to study the influence of process parameters on the extraction kinetics.

Keywords: fennel, *Foeniculum vulgare*, global yield isotherms, thermodynamic modeling, mathematical modeling, supercritical extraction, phase equilibrium.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi organizado em capítulos abordados da seguinte forma:

O **capítulo 1** constitui a introdução geral onde são abordados vários aspectos relacionados à justificativa para a utilização da planta, as vantagens adicionais da aplicação da técnica extração supercrítica, a importância da modelagem termodinâmica e da modelagem das curvas cinéticas de extração supercrítica para o desenvolvimento de novos projetos.

No **capítulo 2** apresenta-se uma breve revisão da literatura sobre a planta, o processo de extração supercrítica e os modelos matemáticos, baseados no balanço diferencial de massas mais utilizados na literatura para modelagem da extração supercrítica. Apresenta-se ainda neste capítulo, uma discussão sobre os diferentes métodos utilizados para a determinação experimental do equilíbrio de fases a altas pressões, e uma discussão sobre o emprego das equações de estado cúbicas para a simulação do equilíbrio de fases.

No **capítulo 3** são apresentados materiais é métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

No **capítulo 4** estão apresentados os resultados e discussão. Neste capítulo foram abordados os seguintes temas: a influência do tratamento agronômico no rendimento global; a determinação das isotermas de rendimento global com o objetivo de determinar a melhor condição operacional (temperatura e pressão) para a extração supercrítica; o estudo da cinética de extração supercrítica com CO_2 (utilizando duas unidades de extração supercrítica, com geometrias diferentes) para a identificação dos parâmetros ou relações necessárias para o aumento de escala, e a partir daí propor uma correlação em função dos

parâmetros de processo para o dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica em escala industrial. Neste capítulo encontram-se os resultados para o equilíbrio de fases.

No **Capítulo 5** esta apresentada a lista de produção científica e técnica durante a realização da tese de Doutorado. Neste capítulo, também foram listados os trabalhos resultantes da co-orientação do graduando em engenharia elétrica Marcelo C. F. Leal.

No **Capítulo 6** estão apresentadas as referências bibliográficas da tese.

Na forma de Anexos são apresentadas as seguintes informações:

a) No Anexo A são apresentados os dados cinéticos experimentais e o ajuste das curvas de extração ao spline;

c) No Anexo B encontra-se o manual do software educacional aplicado a termodinâmica (MODEque) desenvolvido no decorrer da tese de doutorado.

Capitulo 1

1 – INTRODUÇÃO GERAL

O funcho é uma planta utilizada mundialmente no combate de várias doenças e também como aromatizante na indústria alimentícia ou na fabricação de perfumes, sabões e até de alguns remédios [MARANCA, 1985]. Os principais compostos encontrados no óleo volátil de funcho são anetol e fenchona. Na área médica, o principal produto do funcho é seu óleo volátil, embora outros preparados como a infusão, extratos alcoólicos e similares também sejam empregados. A infusão é usada no tratamento de indigestão e distensão abdominal, entre outros, enquanto que os extratos brutos das sementes de funcho são usados nos tratamentos de doenças que vão dos distúrbios de bílis até desordens de origem nervosa [LEUNG, 1996]. Outras indicações incluem o uso como estimulante da mobilidade gastrintestinal, antiespasmódico, antiinflamatório, carminativa, diurético, expectorante, laxativo, analgésico, contra a flatulência, no combate da conjuntivite, dores de garganta, bronquite e outras patologias do trato respiratório [JAHROMI et al., 2003]. No Brasil podemos observar nos últimos anos um grande crescimento na importação do óleo volátil de funcho diante da vasta gama de aplicações do seu óleo volátil e do restrito plantio de funcho no país [STEFANINI, 2002].

A aplicação da técnica de extração com fluído supercrítico para a obtenção de óleos voláteis e aromas, têm promovido nos últimos anos um grande desenvolvimento científico e tecnológico, principalmente nos setores ligados às indústrias alimentícia, farmacêutica e química. O interesse da sociedade em consumir produtos de elevada pureza, sem o inconveniente relacionado à presença de resíduos de solventes e de alterações das propriedades funcionais, que dificilmente são obtidos por processos convencionais de

extração, utilizando solventes orgânicos, tem despertado interesse dos grupos de pesquisa em todo mundo para o desenvolvimento de novos produtos empregando esta técnica. Apesar dessas vantagens, este processo apresenta um alto custo de investimento, em razão disto a instalação de novos projetos de extração supercrítica está diretamente relacionada à otimização das condições operacionais, que devem resultar em uma minimização do custo do processo, e, conseqüentemente, na viabilidade econômica do mesmo. O uso do dióxido de carbono como fluído supercrítico, oferece várias vantagens adicionais tais como: eliminação da toxicidade residual dos solventes; baixa temperatura e pressão crítica, baixa deterioração termolábil dos compostos; é mais seletivo quanto aos compostos indesejados e preserva as propriedades organolépticas do material.

O conhecimento do equilíbrio de fases fornece informações importantes para o desenvolvimento de novos processos de separação, identificando e descrevendo os principais fenômenos de interesse através de uma equação ou de um sistema de equações. É possível obter informações sobre as variáveis de interesse em condições onde dados experimentais não estão disponíveis, devido às diversas limitações experimentais. A determinação experimental de dados de equilíbrio de fases, envolvendo constituintes de produtos naturais para uso em projetos de processos de separação exige instalações e equipes especializadas, e normalmente é demorada e de custo elevado.

A modelagem e simulação das curvas experimentais de um processo de extração supercrítica é de suma importância para dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica e têm sido abordadas de diferentes formas, sendo a maioria através da aplicação do balanço de massa diferencial ao longo do leito fixo. Na modelagem do processo de extração supercrítica, a determinação dos parâmetros dos modelos é uma tarefa difícil de ser realizada, primeiro porque o extrato é uma mistura complexa de componentes que variam em peso molecular e natureza química e, segundo, pelo fato desta tecnologia trabalhar em condições de pressão elevada.

O presente trabalho teve como objetivo geral: *i*) estudar o efeito das condições agronômicas no rendimento global do extrato de funcho obtido por extração supercrítica; *ii*) identificar a influência das variáveis de processo e da geometria do leito na cinética de extração, e a partir daí propor uma correlação para o dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica em alta escala; *iii*) determinar o equilíbrio de fases para o sistema extrato de funcho + CO_2 ; *iv*) desenvolver softwares integrados para o estudo do equilíbrio de fases.

Capitulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A PLANTA

O funcho (*Foeniculum vulgare*), pertencente à família Umbelliferae (Apiaceae), é uma planta herbácea perene de caule ereto, ramoso, verde-azulado e produz flores pequenas de pétalas amarelas. O funcho é uma planta aromática cujo arbusto mede de 80 a 150 cm de altura com aroma muito pungente. A raiz contém ácido málico, óleo volátil, matérias resinosas e pécticas [MARTINS *et al.*, 1998]. A planta se desenvolve melhor em solos drenados, leves e com baixa acidez e sua propagação é via semente [STEFANINI, 2002]. É nativa do Mediterrâneo, e cultivada também na Inglaterra, Alemanha, Tirol, China, Vietnã e América do Sul [BRENDER *et al.*, 1997]. Seu uso terapêutico moderno tem origens na medicina grega, quando era empregada por Hipócrates e, mais tarde por Discorides [LEUNG, 1996]. Ainda é largamente usado na medicina tradicional da Arábia Saudita como diurético [KARNICK, 1994] e em muitos outros países, como a China e Japão [WICHTEL & BISSET, 1994]. Na Figura 2.1 encontra-se um exemplo da planta de funcho.

O óleo volátil fica armazenado no mesocarpo do fruto, onde estão localizados os canais secretores [OLIVEIRA *et al.*, 1998]. O óleo do funcho é amarelo-claro e o teor do óleo volátil do fruto obtido por hidrodestilação varia de 2,0 a 6,0% (em massa), contendo 50 a 60 % (em massa) de anetol (majoritário) e cerca de 12 a 33 % (em massa) de fenchona [BRENDER *et al.*, 1997]. Inclui também α -pineno, canfeno, p-cimeno, mirceno, limoneno, α - e β -felandreno, γ -terpenos, terpineol, cis-ocimeno e γ -fencheno [BRENDER *et al.*, 1997].

A qualidade da essência tem grande importância econômica e depende do estágio de maturação das sementes, bem como de nutrientes e qualidade do solo, temperatura, luz, altitude e latitude, insetos filófagos, microrganismos associados [STEFANINI, 2002]. As formas e local de cultivo, período de plantio, desenvolvimento da planta e a técnica utilizada na extração são fatores que influenciam significativamente na composição e no rendimento dos extratos de plantas aromáticas. Poucas são as informações disponíveis na literatura abordando o aspecto agronômico, havendo a necessidade de estudos que revelem o comportamento das espécies medicinais quando submetidas às técnicas de produção sem afetar o valor terapêutico da planta [SCHEFFER, 1992].

O anetol é usado na síntese de compostos de interesse farmacêutico como o cloral ou pentobarbital [SOUSA *et al.*, 1991], e também são utilizados nas bebidas para conferir gosto e sabor. A quantidade de anetol no óleo volátil varia de acordo com a parte da planta de onde foi extraído e com o nível de maturação da mesma [KUBECZKA & BOHN, 1986]. A produção mundial do anetol é 1000 t/ano sendo que atualmente a China e o Vietnã são os principais produtores [PETERSON, 2002].



Figura 2.1 - Flores de funcho (*Foeniculum vulgare*)

MUCKENSTURM et al. [1997] estudaram diferentes variedades e sub-espécies de funcho e verificaram através da análise dos extratos obtidos por cromatografia gasosa,

diferenças significativas na composição de cada espécie, conforme apresentada na Tabela

2.1.

	Proporção relativa, (% em área)						
	Subespécie.vulgare						
Composto	Subespécie piperitum	var. dulce	Cultivar "Bronze"	var. azoricum	var. vulgar chtyp. Estragol	var. vulgar chtyp. estragol/anetol	var.chty. anetol
α-pineno	traços	6	6	2	1	6	4
sabineno	1	2	2	1	1	2	7
limoneno	30	2	2	10	7	3	3
γ-terpineno	15	1	traços	traços	2	1	2
terpinoleno	12	-	-	-	-	-	-
fenchona	-	22	20	6	25	21	20
estragol	-	3	4	4	60	50	61
trans-anetol	-	60	60	65	1	10	4

Tabelas 2.1 - Principais constituintes voláteis encontrados nos extratos obtidos das sementes do funcho.

GUILLÉN & MANZANOS [1996] estudaram a extração do óleo essencial obtido da folha, caule e semente do funcho utilizando pentano como solvente. Foram encontrados, nas diferentes partes, compostos aromáticos, ácidos graxos, compostos oxigenados, terpenos e antioxidantes (vitamina E). A identificação dos componentes químicos foi feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), sendo que, em termos de rendimento nas sementes, foram encontradas as maiores quantidades.

2. 2 - PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE PRODUTOS NATURAIS

Na extração de matrizes sólidas com fluido supercrítico, é utilizado um extrator de leito fixo, onde o leito é formado pelo próprio material vegetal. Durante o processo extrativo o solvente é alimentado no extrator inicialmente puro e distribuído uniformemente no interior do leito fixo de partículas sólidas, solubilizando os componentes presentes no material vegetal. Conforme o solvente escoa através do material vegetal, ocorre a transferência de massa do soluto da fase sólida para a fase fluída, e em qualquer ponto dentro do extrator a concentração de óleo na fase sólida e fluída varia continuamente até que o equilíbrio seja alcançado. Como o leito permanece fixo, a concentração do óleo na fase fluída varia com o tempo e a posição, desta forma o processo ocorre em regime transiente. A mistura soluto/solvente deixa o extrator e passa pelo precipitador, onde finalmente são separados. Segundo BRUNNER [1994], a extração ocorre em diferentes etapas:

1. A matriz sólida absorve o solvente supercrítico, dilatando a estrutura das células e os canais intercelulares, fazendo com que a resistência à transferência de massa diminua;

2. Ao mesmo tempo, ocorre a dissolução dos compostos que podem ser extraídos pelo solvente;

3. Os compostos solubilizados são transferidos por difusão de dentro do sólido até a sua superfície,

4. Os compostos solubilizados atingem a superfície externa;

5. Ocorre a transferência das substâncias dissolvidas da superfície para o seio do solvente supercrítico;

6. Separação do extrato do solvente.

MIRA *et al.* [1999] aplicaram a técnica de extração com CO₂ supercrítico para obtenção do óleo volátil da casca da laranja desidratada. Foram realizados vários experimentos nos intervalos de pressão 80 a 280 bar e intervalos de temperatura de 293 a 323 K, com objetivo de identificar o efeito das condições operacionais no rendimento de extrato, e definir a melhor condição operacional para extração (temperatura, pressão, vazão de solvente e tamanho de partícula). O limoneno foi o principal composto de interesse, em razão de representar mais de 99,5 % (em massa) do óleo volátil. As condições otimizadas de pressão e temperatura para a extração do limoneno foram respectivamente 125 bar e 308 K. Os extratos coletados foram analisados quanto à composição química relativa do óleo volátil. Observou-se que, para tamanho de partículas iguais a 0,3 mm, utilizando-se uma razão de 6 kg solvente por kg de alimentação e qualquer vazão de solvente, foi possível extrair aproximadamente 75 % do óleo volátil.

SIMÁNDI *et al.* [1999] compararam em termos de rendimento e composição química, os compostos presentes nos extratos das sementes de funcho obtidos através dos métodos de extração por hidrodestilação, extração com solventes orgânicos (hexano e etanol) e extração com dióxido de carbono supercrítico. Os experimentos de extração supercrítica foram realizados empregando-se uma unidade de extração supercrítica contendo dois separadores em série com a finalidade de avaliar a influência da pressão e da temperatura na composição química e no rendimento dos extratos. No primeiro separador os componentes indesejáveis no produto apareceram na faixa de pressão de 80 a 84 bar e temperatura de 303,15 a 308,15 K. Neste trabalho foram observadas diferenças significativas na composição e no rendimento global dos extratos obtidos através dos diferentes métodos. Os rendimentos globais dos extratos obtidos por hidrodestilação, hexano, etanol e extração com dióxido de carbono supercrítico, foram respectivamente 3,0;

10,6; 15,4 e 10 % (em massa). A análise sensorial dos extratos obtidos por hidrodestilação e extração supercrítica detectou que os mesmos possuíam aroma e sabor mais intenso do que os obtidos com etanol e hexano.

MONTEIRO [1999] estudou a extração supercrítica do óleo volátil/oleoresina de gengibre (Zingiber offinali Roscoe) com CO₂ supercrítico, com objetivo de avaliar a influência da temperatura, tamanho de partículas e tempo de extração no rendimento global a na composição química do óleo volátil/oleoresina de gengibre. O trabalho foi dividido em três etapas: na primeira etapa, os rizomas foram secos nas temperaturas de 298,15 e 303,15 K, durante 80 e 60 minutos respectivamente, em seguida a oleoresina foi extraída a 70 bar e 289,15 K por duas horas; na segunda etapa avaliou-se o efeito da distribuição do tamanho de partículas, que foram classificadas em quatro frações (fina, média, grossa e mistura de todos os tamanhos), e observou-se que o maior e menor rendimentos foram obtidos usandose as frações média e a mistura de todas as frações respectivamente; na terceira etapa estudou-se a cinética de extração nos intervalos de pressão de 70 a 250 bar e temperatura de 289,15 a 313,15 K. Os ensaios cinéticos foram realizados usando-se a matéria prima nas condições previamente selecionada em etapas anteriores (rizomas secos a 303,15 K e tamanho médio de partículas). Foram avaliados os efeitos das variáveis de processo (pressão, temperatura e vazão do solvente) para o período de taxa de extração constante, na taxa de transferência de massa, no tempo de extração e no rendimento da oleoresina para o período de taxa de extração constante. A analise estática concluiu que o efeito da pressão foi predominante no processo.

GAMIZ-GRACIA & CASTRO [2000] estudaram a extração do óleo volátil do funcho utilizando a técnica de extração com água sub-crítica, hidrodestilação e extração com diclorometano. O óleo volátil foi analisado por cromatografia gasosa (GC-FID) e

espectrometria de massas (GC-MS) e foram identificados compostos oxigenados e monoterpenos. Os experimentos foram realizados na pressão de 20 bar e temperaturas de 323,15 a 473,15 K e vazão de solvente de $1,48 \times 10^{-8}$ a $8,9 \times 10^{-8}$ kg/s. Os resultados foram analisados em termos de rendimento, eficiência, tempo de extração e quantificação dos extratos. Os melhores resultados foram obtidos por extração com água subcrítica na isoterma de 423,15 K e na vazão de solvente de $5,9 \times 10^{-8}$ kg/s.

SIMANDI *et al.* [2000] utilizaram uma unidade de extração supercrítica com uma capacidade de 5 litros para obtenção do extrato de cebola. Os ensaios foram realizados com objetivo de avaliar a influência da pressão e temperatura no rendimento global e na recuperação de compostos sulfurados. Foram utilizados dois separadores em série para a obtenção do óleo volátil com alto teor de compostos sulfurados. O processo de extração com CO₂ supercrítico foi comparado com os processos de hidrodestilação e extração com solventes orgânicos (hexano e etanol) e, concluiu-se que, o extrato obtido através da técnica de extração supercrítica apresentou uma maior concentração de compostos sulfurados, além de extrair outros compostos de grande interesse para a indústria alimentícia (fenóis, lipídios etc).

CANELA [2001] estudou a cinética de extração supercrítica das substâncias lipídicas presentes na microalga (*Spirulina máxima*) nas pressões de 150 a 180 bar temperaturas de 293,15 a 343,15 K. Os extratos foram analisados quanto ao perfil de sua composição em ácidos graxos, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e carotenos totais, por espectrometria. Através dos resultados obtidos não foi possível verificar diferenças significativas no rendimento e na composição dos extratos.

OLIVEIRA [2001] desenvolveu uma metodologia para obtenção do óleo aromático de café torrado utilizando a técnica de extração supercrítica. Estabeleceu as melhores condições operacionais de extração ($P \ e T$) para a determinação da solubilidade e verificou que os melhores rendimentos foram obtidos para valores de pressão de 250, 275 e 300 bar, e temperatura entre 323,15 e 343,15 K.

YODA [2001] estudou a cinética de extração supercrítica dos glicosideos da estevia (*Stévia rebaudiana* Bertoni). Para se obter um extrato com maior teor de rebaudiosídeo A (glicosídeo de maior poder edulcorante e menor sabor residual) quando comparado a processos convencionais; usou uma etapa de pré-tratamento com CO₂ a 200 bar/30°C, vazão de 5,14 × 10⁻⁵ ± 0,25 kg/s e 12 horas de extração. Posteriormente efetuou uma extração dos glicosideos com uma mistura CO₂ + água a 120 bar e 289,15 K, co-solvente igual a 9,50% (molar). Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa (extrato não glicosídico) e cromatografia líquida de alta eficiência (extrato glicosídico). Determinou-se a solubilidade (Y^*) a 1,67 × 10⁻⁵ kg CO₂/s e os efeitos das variáveis de processo (P, T), sendo 250 bar/289,15 K a melhor condição em termo de rendimento (1,18%).

RODRIGUES *et al.* [2003] estudaram a extração supercrítica das sementes de erva doce (*Pimpinella anisum* L) usando dióxido de carbono como solvente na temperatura de 303,15 K e pressões de 80 a 180 bar. Os compostos foram identificados por GC-MS e quantificados através de GC-FID e cromatografia em camada delgada (CCD). O rendimento global de extrato variou de 3,13 a 10,67 % (em massa). As solubilidades do óleo volátil em dióxido de carbono foram 0,011; 0,0277; 0,0143 e 0,0182 kg de soluto/kg de solvente nas pressões de 80, 100, 140 e 180 bar, respectivamente. O principal composto

identificado nos extratos foi o anetol. A modelagem matemática das curvas de extração foi realizada através do modelo de SOVOVÁ [1994].

2.2.1 – PARÂMETROS ENVOLVIDOS NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

2.2.1.1 – Densidade

Nas proximidades do ponto crítico a solubilidade é fortemente influenciada pela temperatura e moderadamente influenciada pela pressão, entretanto acima do ponto crítico, ambos os efeitos (temperatura e pressão) exercem influência significativa na solubilidade, sendo que a solubilidade aumenta com aumento da pressão e diminui com aumento da temperatura. O efeito da temperatura sobre a solubilidade é complexo, visto que, com aumento da temperatura ocorre uma elevação da pressão de vapor do soluto, promovendo uma maior solubilidade, por outro lado, a densidade do solvente diminui, provocando também uma diminuição da solubilidade [KING & BOTT, 1993].

2.2.1.2 - Curvas de extração

O comportamento cinético de uma extração é descrito por uma curva global de extração. As curvas de extração são determinadas pela massa total de extrato em função do tempo de extração. As curvas típicas são divididas em três partes:

- Etapa da taxa constante de extração (CER, a partir da acrossemia do inglês, Constant Extraction Rate), na qual está sendo retirado o soluto que está recobrindo a superfície externa das partículas;

- Etapa de taxa decrescente de extração, na qual aparecem falhas na camada superficial de soluto que recobre as partículas;

- Etapa difusiva, na qual ocorre a retirada do soluto que está na parte interna da partícula.

A razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator (Y_{CER}) é o coeficiente angular de uma reta ajustada aos dados experimentais da curva de extração (massa de extrato *versus* tempo de extração) obtidos no período de taxa constante de extração.

A taxa de transferência de massa para período CER (M_{CER}) é determinada através da razão entre Y_{CER} e a vazão de solvente.

2.2.1.3 - Coeficiente de transferência de massa na interface sólido-fluido

Uma das maiores dificuldades na simulação das curvas globais de extração (Overall extraction curve – OEC), e encontrar um modelo matemático que represente de forma generalizada o que ocorre nos processo de extração com fluido supercrítico (supercritical fluid extraction - SFE). O coeficiente de transferência de massa na interface sólido fluído (k_{YA}) é um importante parâmetro de processo para o estudo do aumento de escala, porém este termo ainda não foi definido com precisão.

2.2.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO COM FLUÍDO SUPERCRÍTICO EM LEITO FIXO

O processo de SFE pode ser descrito através de um balanço diferencial de massa aplicada sobre o leito [FRANÇA *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2000]. Em geral, para leitos cilíndricos, a relação entre o diâmetro do leito e o diâmetro das partículas é tal que, predominam os efeitos da transferência de massa axial. Logo, pode-se desprezar o termo referente à transferência de massa radial. Neste caso a transferência de massa é unidirecional e não ocorrem reações químicas, logo o balanço diferencial de massa para um elemento do leito é dado por [RODRIGUES *et al.*, 2002]: Para a fase fluida:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla Y = \nabla \cdot (D_{aY} \nabla Y) + \frac{J(X,Y)}{\varepsilon}$$
(2.1)

E, para a fase sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla .(D_{aX} \nabla X) - \frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)} \frac{\rho}{\rho_s}$$
(2.2)

A resolução analítica ou numérica das Equações 2.1 e 2.2, com diferentes simplificações e interpretações, fornecem as curvas de extração dos modelos apresentados a seguir.

Cada termo nas equações 2.1 e 2.2 representa um fenômeno que ocorre durante o processo de extração supercrítica: $\vec{u}.\nabla Y$ é o termo referente à convecção na fase fluída, e $\nabla .(D_{aY}\nabla Y)$ se refere à dispersão do soluto na mesma fase. Na equação 2.2 o termo $\nabla .(D_{aX}\nabla X)$ representa a difusão da mistura soluto/solvente no interior da matriz sólida. J(X,Y) é o termo referente à taxa de transferência de massa na interface sólido/solvente.

A resolução das equações de balanço de massa permite a obtenção das curvas globais de extração (massa cumulativa de extrato em função do tempo de extração), que por sua vez serão usadas para o dimensionamento do extrator.

2.2.2.1 - Modelos matemáticos

Muitos modelos matemáticos tem sido apresentados na literatura para o cálculo da curva de extração, baseados em equações empíricas ou no balanço diferencial de massa aplicado na coluna de extração. De maneira geral estes modelos consideram que na extração de um soluto a partir da matriz sólida, o extrato é formado principalmente por uma única substância, independente de sua composição química. Alguns modelos consideram a resistência à transferência de massa na fase fluída ou na fase sólida, como um controlador

de processo e outros consideram as duas resistências simultaneamente. Os modelos matemáticos permitem generalizar os resultados experimentais, descrevendo os principais fenômenos de interesse através de uma equação ou um sistema de equações, que posteriormente poderão ser aplicados a condições de trabalho, diferentes daquelas inicialmente pesquisadas, possibilitando assim obter informações necessárias para dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica.

ESQUÍVEL *et al.* [1999] extraíram com CO₂ supercrítico óleo da casca da azeitona nos intervalos de pressão 120 a 180 bar e temperatura de 308 a 330 K. Foi estudado o efeito da pressão, temperatura, capacidade do extrator e da velocidade superficial na taxa de extração. Para a simulação das curvas de extração foram utilizados três modelos matemáticos, dois deles baseados no balanço diferencial de massa (modelo que considera o leito constituído por partículas esféricas e o modelo de LACK's modificado por SOVOVÁ[1994]) e um empírico baseado na equação da cinética de crescimento microbiano. Segundo os autores, os modelos avaliados apresentaram resultados satisfatórios quando comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura.

FRANÇA [1999] estudou o aproveitamento dos carotenos das fibras resultante da prensagem na indústria de óleo de palma, pela extração com CO₂ supercrítico. O objetivo do trabalho foi avaliar a possibilidade do desenvolvimento de um processo para a obtenção de concentrados de caroteno a partir da extração do óleo residual destas fibras. Os experimentos foram realizados utilizando-se 0,1 kg de fibras prensadas industrialmente empacotadas em um extrator de leito fixo com 0,06 m de diâmetro e 0,2 m de altura, nas pressões de 200, 250 e 300 bar, temperaturas de 318,15 e 328,15 K e vazão do solvente de $3,17 \times 10^{-4}$ kg/s. Os resultados experimentais deram suporte para o desenvolvimento de um
modelo matemático, que considera o efeito da variação da composição do extrato durante a extração. Para o estudo da etapa de separação extrato/solvente, foi realizada a determinação de medidas experimentais de equilíbrio de fases para o sistema óleo das fibras prensadas/CO₂ nas pressões de 150, 200, 250 e 300 bar, e os resultados indicaram que a melhor condição operacional de temperatura e pressão para o fracionamento foi 328,15 K e 150 bar respectivamente.

REVERCHON *et al.* [1999] realizaram a extração supercrítica das sementes do funcho com dióxido de carbono. O trabalho foi dividido em duas etapas: a primeira etapa foi realizada a 90 bar e 323,15 K com objetivo de obter a extração seletiva do óleo volátil (terpenoides), na segunda etapa realizada a 200 bar e 313,15 K foi possível obter o óleo fixo (lipídeos). Os experimentos foram realizados em três diferentes vazões de solvente $(1,38 \times 10^{-4}; 2,78 \times 10^{-4} \text{ e } 4,17 \times 10^{-4} \text{ kg/s})$. Após os experimentos com CO₂ supercrítico, as sementes de funcho foram analisadas através de microscopia eletrônica. Para a descrição do processo de transferência de massa o sistema foi modelado matematicamente através de um modelo, baseado no balanço diferencial de massa e no conceito de células intactas, utilizando somente o coeficiente de transferência de massa interno como parâmetro ajustável.

MARTÍNEZ [2002] avaliou diversos modelos apresentados na literatura e desenvolveu um novo modelo matemático obtido a partir do balanço diferencial de massa na coluna de extração, considerando o óleo volátil como uma mistura de classes de compostos químicos para a representação das curvas de extração. As curvas de extração obtidas com o modelo proposto neste trabalho e as obtidas com os modelos da literatura, foram comparadas estatisticamente com as curvas experimentais de extração de óleos

21

voláteis obtidas com CO_2 supercrítico, e também foi discutida a aplicabilidade desses modelos para a predição em outras condições operacionais. O modelo proposto neste trabalho e os modelos de SOVOVÁ [1994] e GOTO *et al.* [1993] foram os que apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais.

2.2.2.1.1 - Modelo de TAN & LIOU

O modelo de TAN & LIOU [1989] é um modelo cinético de primeira ordem que considera a unidade de extração como leito cilíndrico tendo o coeficiente de dessorção como único parâmetro ajustável. Os termos referentes à dispersão axial e à difusão são desprezados, pois segundo os autores, estes fenômenos não influenciam significativamente no processo. O balanço de massa para o modelo de TAN & LIOU [1989] pode ser expresso pelas Equações 2.3 e 2.4 para a fase fluida e para a fase sólida, respectivamente:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u\rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t}$$
(2.3)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \tag{2.4}$$

Para a resolução das equações 2.3 e 2.4, são atribuídas as seguintes condições de contorno:

$$Y(h, t = 0) = 0$$
(condição inicial de contorno) (2.5)

$$Y(h = 0, t) = 0 \tag{2.6}$$

$$X(h,t=0) = X_o$$
 (condição inicial de contorno) (2.7)

Resolvendo as equações 2.3 e 2.4 com as condições de contorno 2.6 e 2.7, obtém-se a equação 2.8, que expressa a razão mássica do óleo no solvente em função do tempo do processo na saída do extrator.

$$Y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[\exp(\frac{k_d \varepsilon H}{u}) - 1 \right] \exp(-k_d t)$$
(2.8)

como a massa de óleo na saída do extrator é dada por:

$$m(h = H, t) = \int_{0}^{t} Y(h = H, t) Q_{CO_2} dt$$
(2.9)

substituindo a equação 2.8 na equação 2.9 e integrando-se, obtém-se a equação 2.10 (massa de extrato acumulado em função do tempo de extração).

$$m(h = H, t) = \frac{A}{k_d} \left[1 - \exp(k_d B) \right] \left[\exp(-k_d t) - 1 \right]$$
(2.10)

onde:

$$A = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho}$$
(2.11)

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} \tag{2.12}$$

A condição de contorno da equação 2.5, embora seja apresentada por TAN & LIOU não é obedecida pela equação 2.8, o que é um indicativo de um possível erro na resolução da equação de balanço de massa.

2.2.2.1.2 - Modelo de SOVOVÁ

SOVOVÁ [1994] propôs um modelo que despreza nas equações de balanço de massa, os termos referentes à dispersão axial na fase fluída, a difusão na fase sólida, o acúmulo na fase fluída e a variação da razão mássica do soluto na fase fluída com o tempo. O modelo emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever o período de taxa de extração constante (CER), e o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever a etapa na qual a resistência a transferência de massa interfacial

começa a influenciar no processo. No modelo de Sovová o perfil da concentração do soluto na fase fluída é dividido em três etapas:

- i) a primeira etapa considera que o soluto de fácil acesso (X_p) disponível na superfície das partículas sólidas vai se esgotando ao longo do leito;
- ii) na segunda etapa são retirados os solutos de difícil acesso (X_k) presente no interior das partículas do sólido;
- iii) A partir deste momento se inicia a etapa final de extração denominada de etapa difusiva.

As Equações 2.13 e 2.14 são para a fase fluida e para a fase sólida, respectivamente:

$$u\frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X,Y)}{\varepsilon}$$
(2.13)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-J(X,Y)}{1-\varepsilon} \frac{\rho}{\rho_s}$$
(2.14)

O termo J(X,Y), referente à transferência de massa interfacial, é interpretado por SOVOVÁ [1994] da seguinte maneira:

$$J(X,Y) = k_{YA}(Y^* - Y)$$
 para $X > X_k$ (2.15)

$$J(X,Y) = k_{XA} X\left(1 - \frac{Y}{Y*}\right) \text{ para } X \le X_k$$
(2.16)

As condições iniciais de contorno para a resolução das equações de balanço são:

$$Y(h = 0, t) = 0$$
 (condição inicial de contorno para equação 2.13) (2.17)

$$X(h,t=0) = X_0$$
 (condição inicial de contorno para equação 2.14) (2.18)

Resolvendo analiticamente as Equações 2.13 e 2.14 teremos as equações para o cálculo da curva de extração, representadas pelas seguintes equações:

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y * [1 - \exp(-Z)] t \text{ para } t \le t_{CER}$$
(2.19)

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y * [t - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \text{ para } t_{CER} < t \le t_{FER}$$
(2.20)

$$m(h = H, t) = N\left\{X_0 - \frac{Y^*}{W}\ln\left[1 + \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right) - 1\right]\exp\left[\frac{WQ_{CO_2}}{N}(t_{CER} - t)\right]\left(\frac{X_p}{X_0}\right)\right\} \text{ para}$$
$$t > t_{FER}$$
(2.21)

onde:

$$Z = \frac{N k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon) \rho_s}$$
(2.22)

$$W = \frac{N k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)}$$
(2.23)

$$Z_{w} = \frac{ZY *}{WX_{0}} \ln \left\{ \frac{X_{0} \exp \left[\frac{WQ_{CO_{2}}}{N} (t - t_{CER}) \right] - X_{k}}{X_{0} - X_{k}} \right\}$$
(2.24)

$$t_{CER} = \frac{N X_p}{Y * Z Q_{CO_2}}$$
(2.25)

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{N}{Q_{CO_2}W} \ln \left[\frac{X_k + X_p \exp(\frac{WX_0}{Y*})}{X_0} \right]$$
(2.26)

2.2.2.1.3 - Modelo de GOTO et al.[993]

O modelo apresentado por GOTO *et al.* [1993] considera que o leito de extração é formado por partículas com geometria de uma placa plana. A partícula sólida é tratada como um meio poroso, que tem espessura desprezível em relação às demais dimensões, de forma que a transferência de massa ocorre apenas entre as duas maiores superfícies da placa. O processo de transferência de massa é controlado pelo mecanismo de dessorção (da partícula para os poros, seguido de difusão do soluto nos poros da partícula) com dois parâmetros a serem determinados (ϕ , relativo ao coeficiente global de transferência de massa e *k*, constante de equilíbrio de dessorção).

O balanço diferencial de massa na fase sólida é representado pelas Equações 2.27 e 2.28:

$$\beta \frac{\partial C_{poros}}{\partial t} + (1 - \beta) \frac{\partial C_{folha}}{\partial t} = D_{aX} \frac{\partial^2 C_{poros}}{\partial H^2}$$
(2.27)

$$\frac{\partial C_{folha}}{\partial t} = k_d \left(C_{poros} - \frac{C_{folha}}{K} \right)$$
(2.28)

onde:

 β é a porosidade da folha;

C_{poros} é a razão mássica de soluto nos poros da folha;

C_{folha} é a razão másssica de soluto na folha;

 D_{aX} é difusividade efetiva intrapartículas;

K é a contante de equilíbrio de dessorção;

 k_d é o coeficiente de dessorção.

O balanço de massa para a fase fluída é representado por:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{C}{\tau} = -(1 - \varepsilon)k_f a_p [C - (C_i)_{y=e}]$$
(2.29)

onde:

 τ é o tempo de residência do solvente no leito;

 $k_f a_p$ é coeficiente volumétrico de transferência de massa;

e é meia espessura da folha;

 a_p é a área espécifica de transferência de massa.

As condições de contorno para a resolução das equações de balançode massa são:

$$C(y,t=0) = C_{s0} \tag{2.30}$$

$$C_{s}(y,t=0) = C_{i}(y,t=0) = 0$$
(2.31)

$$D\left(\frac{\partial C_i}{\partial y}\right)_{y=e} = k_f a_p [C - (C_i)_{y=e}]$$
(2.32)

Resolvendo as equações de balanço de massa, desprezando o efeito da dispersão axial obtem-se a seguinte equação:

$$m(h = H, t) = \frac{A[\beta / K + (1 - \beta)]X_0 \rho_s Q_{CO_2}}{\rho} \left\{ \frac{\tau}{a_1} \left[\exp\left(a_1 \frac{t}{\tau}\right) - 1 \right] + \frac{\tau}{a_2} \left[1 - \exp\left(a_2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \right\} (2.33)$$

onde:

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \tag{2.34}$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \tag{2.35}$$

$$A = \frac{(1-\varepsilon)\phi}{[\beta + (1-\beta)K]\varepsilon(a_1 - a_2)}$$
(2.36)

$$b = \frac{\phi}{\beta + (1 - \beta)K} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}$$
(2.37)

$$c = \frac{\phi}{\left[\beta + (1 - \beta)K\right]\varepsilon}$$
(2.38)

$$\phi = k_p a_p \tau \tag{2.39}$$

2.3 – EQUILÍBRIO DE FASES

2.3.1 - CRITÉRIOS DO EQUILÍBRIO DE FASES

Para um sistema fechado a temperatura e pressão constante, a condição necessária para o equilíbrio líquido-vapor é dada por:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \tag{2.40}$$

onde:

 \hat{f}_i^V - fugacidade do componente *i* na fase vapor;

 \hat{f}_i^L - fugacidade do componente *i* na fase líquida.

O equilíbrio líquido-vapor pode ser interpretado através das abordagens "gamafi"($\gamma \phi$) e "fi-fi"($\phi - \phi$). As abordagens diferem entre si em função de como é realizada a representação da fase líquida, uma vez que a fase vapor é representada através de uma equação cúbica de estado.

Na abordagem $\gamma \phi$ a fase líquida é representada por modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E), e a fase vapor é descrita por uma equação cúbica de estado. Esta é uma abordagem tradicional, que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, e são adequadas para sistemas a pressões baixas ou moderadas, embora não seja aplicada para sistemas a altas pressões. Esta limitação deve-se principalmente ao fato de que, os modelos de G^E são baseados em misturas de líquidos puros determinados a baixas pressões.

Na abordagem $\gamma \phi$ a fase líquida é representada pelo coeficiente de atividade e por uma fugacidade de referência:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \tag{2.41}$$

e as fugacidades da fase vapor são representadas pelos coeficientes de fugacidade:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \tag{2.42}$$

logo,

$$x_i \gamma_i f_i^0 = \hat{\phi}_i y_i P \tag{2.43}$$

onde:

 γ_i = coeficiente de atividade na fase líquida do componente *i*;

 x_i = fração molar na fase líquida do componente *i*;

 y_i = fração molar na fase vapor do componente *i*;

 $\hat{\phi}_i$ = coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente *i*;

 f_i^0 = fugacidade no estado de referência, fugacidade do componente *i* puro na temperatura do sistema;

P = pressão total.

Na abordagem $\phi \cdot \phi$ uma equação cúbica de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio. A principal vantagem desta abordagem consiste na representação uniforme do equilíbrio de fases, sem usar estados hipotéticos de referência. Este método pode ser aplicado a uma ampla faixa de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas.

Na abordagem ϕ - ϕ ambas as fases do sistema são representadas pelos coeficientes de fugacidades:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \tag{2.44}$$

$$\hat{f}_i^{\ V} = \hat{\phi}_i^{\ V} \ y_i P \tag{2.45}$$

logo:

$$\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i \tag{2.46}$$

As aplicações do método requerem uma equação de estado que possa representar adequadamente ambas as fases, como função da temperatura, pressão e composição química. As equações cúbicas de estado são particularmente interessantes pela sua simplicidade, e porque o número de suas raízes é sempre conhecido, além disso, as raízes têm solução analítica e é sempre possível atribuir a elas um significado físico. O cálculo dos coeficientes de fugacidade para ambas as fases, usando uma equação cúbica de estado, pode ser realizado através da equação (2.47).

$$\ln \hat{\phi}_{i} = \frac{1}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_{i}} \right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{PV}{RT} \right)$$
(2.47)

2.3.2 – EMPREGO DAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS PARA CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

As equações de estado cúbicas são usadas na simulação e no cálculo do equilíbrio de fases, e têm sido aplicadas com sucesso para a representação de propriedades de compostos puros e misturas, em razão de apresentar uma descrição consistente do equilíbrio de fases tanto as altas quanto a baixas pressões.

van der Waals em 1873 [ARAÚJO, 1993], propôs a primeira equação cúbica de estado (EDE) (Equação 2.48) introduzindo o conceito de que a pressão é proveniente de duas contribuições; uma de caráter repulsivo e outra de caráter atrativo. Entretanto, esta equação não é muito precisa e sua importância provem principalmente em razão de ser a primeira equação de estado capaz de predizer a transição entre a fase vapor e líquida e por apresentar os principais elementos que caracterizariam a posterior evolução das equações de estado cúbicas:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{2.48}$$

onde: *a* e *b* são constantes positivas, características de cada gás particular.

O termo em a/V^2 leva em conta as forças de atração entre as moléculas, que torna a pressão mais baixa que a exercida por um gás ideal. Analogamente, a constante *b* leva em conta as dimensões finitas das moléculas, que tornam o volume maior que o de um gás ideal. Quando as constantes *a* e *b* são nulas, a equação se reduz à equação do gás ideal.

van der Waals em 1890 [OLIVEIRA, 2001], estendeu a uso das equações de estado cúbicas para o cálculo do equilíbrio de fases, considerando a misturas de componentes como sendo pseudo componentes puros nas mesmas condições de temperatura e pressão. As constantes médias características da composição da mistura são determinadas através de uma regra de mistura clássica, que está relacionada às constantes dos componentes puros, na forma de função quadrática em fração molar apresentadas pelas equações:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \tag{2.49}$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \tag{2.50}$$

onde:

$$a_{ij} = \left(1 - Ka_{ij}\right) \left(a_{ii}a_{jj}\right)^{1/2}$$
(2.51)

$$b_{ij} = \left(1 - Kb_{ij}\right) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}\right)$$
(2.52)

Os parâmetros de interação binária Ka_{ij} e Kb_{ij} são obtidos pelo ajuste da equação a dados experimentais de equilíbrio binário de todos os pares de componentes da mistura.

A partir da equação de van der Waals, diversas equações cúbicas de estado têm sido apresentadas na literatura para a descrição do equilíbrio de fases. A maioria dos estudos para melhorar a representação das propriedades termodinâmicas através das equações cúbicas de estado está baseada nas seguintes modificações:

- forma funcional (termo atrativo ou repulsivo);
- dependência com a temperatura do parâmetro *a* do termo atrativo;
- regras de mistura.

A primeira fórmula para expressar a dependência do parâmetro *a* com a temperatura que obteve maior divulgação foi a simplificação proposta por SOAVE [1972].

$$\alpha^{1/2} = 1 + Km[1 - TR^{1/2}] \tag{2.53}$$

$$a(T) = a(Tc)\alpha(TR,\omega) \tag{2.54}$$

Em que *Km* expressa uma função quadrática do fator acêntrico sendo específica para cada substância.

O emprego de equações de estado cúbicas para o cálculo do equilíbrio de fases ganhou grande aplicação graças à precisão alcançada com as modificações propostas no termo atrativo por REDLICH & KWONG [1949], SOAVE - REDLICH & KWONG [1972] e PENG & ROBINSON [1976], descritas a seguir:

REDLICH-KWONG (RK)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0,5}}{V(V+b)}$$
(2.55)

$$a = \frac{0.4278R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$
(2.56)

$$b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$$
(2.57)

SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$$
(2.58)

$$a(Tc) = 0,42747 \frac{R^2 T c^2}{Pc}$$
(2.59)

$$b = \frac{0,08664RTc}{Pc}$$
(2.60)

$$a(T) = a(Tc)\alpha(TR,\omega)$$
(2.61)

Zc=1/3

 $\alpha(Tr, \omega) =$ função da temperatura e fator acêntrico, com valor unitário para T=Tc

PENG-ROBINSON (PR)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$$
(2.62)

$$a(Tc) = 0,45724 \frac{R^2 Tc^2}{Pc}$$
(2.63)

$$b = 0,07780 \frac{RTc}{Pc} \tag{2.64}$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + Km[1 - TR^{1/2}]$$

$$Km = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^{2}$$
(2.65)
(2.66)

$$Xm = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$
(2.66)

Zc=0,307

As equações de estado podem ser escritas na forma cúbica em Z como:

$$Z^{3} - (1 - B)Z^{2} + (A - 3B^{2} - 2B)Z - (AB - B^{2} - B^{3})Z = 0$$
(2.67)

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \tag{2.68}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$
(2.69)

$$Z = \frac{PV}{RT}$$
(2.70)

Os parâmetros a e b das equações de estado cúbicas são determinadas através de relações específicas para cada equação de estado e são funções da temperatura crítica (Tc), pressão crítica (Pc) e do fator acêntrico (ω).

2.3.2.1 - Propriedades termofísicas dos componentes puros

As informações experimentais de propriedades termofísicas de substâncias presentes em extratos de produtos naturais são escassas na literatura, principalmente pelo fato da degradação térmica da maioria dessas substâncias em condições drásticas de temperatura e pressão. Uma alternativa é o emprego de métodos preditivos ou correlações para viabilizar o cálculo dessas propriedades. Em geral, os métodos preditivos baseiam-se em métodos que utilizam o princípio de contribuição de grupos, ou correlações em função de propriedades físicas já conhecidas como a densidade e a temperatura normal de ebulição da substância pura [PRAUSNITZ, 1986].

MOURA *et al.* [2000] realizaram uma avaliação entre métodos para predição de temperatura normal de ebulição (Tb), propriedades críticas (Tc, Pc) e fator acêntrico para alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos para um banco de dados experimentais de 300 substâncias. Verificaram que a maioria dos métodos que apresentavam as menores médias dos erros relativos e as menores faixas de erros foram os que necessitavam de informação de temperatura normal de ebulição experimental para o cálculo das propriedades críticas.

2.3.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura, apresentando dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões. Os métodos para determinação das medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões são utilizados conforme a necessidade e o tipo de sistemas que se deseja estudar. Na literatura estão apresentados alguns trabalhos que apresentam e discutem as várias opções de métodos para o estudo do comportamento do equilíbrio de fases a altas pressões [FORNARI *et al.*, 1990; MCHUGH & KRUCONIS, 1994; DOHR & BRUNER, 1995; VIEIRA de MELO, 1997; DARIVA, 2000]. Dentre estes trabalhos destacamos a seguir alguns estudos experimentais de equilíbrio de fases:

KIM & HONG [1999] mediram dados experimentais de equilíbrio de fases para os sistemas binários L-carvona + CO_2 , L-limoneno + CO_2 nos intervalos de pressão e temperatura 60 a 100 bar e 312,15 a 322,15 K, respectivamente. Verificou-se que, tanto a solubilidade da L-carvona quanto a solubilidade do L-limoneno aumentaram com aumento da pressão ou com a diminuição da temperatura. No entanto, em uma mesma condição de temperatura e pressão, a solubilidade da L-carvona sempre foi maior que a solubilidade do L-limoneno. Os autores constataram também que, as solubilidades da L-carvona e do Llimoneno são fortemente dependentes da densidade do CO_2 .

AKGÚN *et al.* [1999] determinaram experimentalmente, usando o método estático, o equilíbrio de fases para os sistemas binários CO_2 + limoneno, CO_2 + α - pineno, CO_2 + fenchona e a solubilidade da cânfora em CO_2 supercrítico. Os experimentos foram realizados nos intervalos de temperatura 313 a 333 K e pressão 60 a 130 bar,

35

respectivamente. Os dados experimentais de equilíbrio de fases foram correlacionados com equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura convencional e um parâmetro ajustável. Para os três sistemas estudados, foi observado que aumento da temperatura e pressão proporcionou uma diminuição na concentração do CO_2 na fase vapor.

RAEISSI & PETERS [2001] mediram dados experimentais críticos de ponto de bolha e orvalho para o sistema binário etano + limoneno em cinco diferentes composições, tal que o teor de etano variou de 99,5 a 99,93 % (molar). Os dados foram analisados nos intervalos de temperatura 280 a 330 K e de pressão 30 a 60 bar, respectivamente. Neste trabalho foi observada em regiões muito limitadas de concentração e temperatura a formação da vaporização retrograda próximas do ponto crítico do componente mais volátil. Em determinadas concentrações de etano foi possível observar a formação de pontos triplos e quádruplos de orvalho. Os resultados indicaram que pequenas modificações nas concentrações de etano podem ocasionar uma mudança significativa na curva de ponto de orvalho.

RODRIGUES *et al.* [2002] avaliaram a aplicação do método dinâmico para a medida da isoterma de solubilidade em sistemas pseudo-ternários constituído pelo material vegetal (estrutura celulósica + soluto) e CO₂. Os dados experimentais foram medidos em dois laboratórios independentes, utilizando três equipamentos e três espécies vegetais diferentes: Cravo da Índia (*Eugenia caryophyllus*), Gengibre (*Zingiber officinale*) e Eucalipto (*Eucalyptus tereticornis*). A solubilidade para o sistema botões de cravo-da-índia/ CO₂ variou de 0,220 a 0,277 (kg de extrato/kg de CO₂) na isoterma de 288,15 K. A solubilidade para o sistema gengibre/ CO₂ variou de 2,00 × 10⁻³ a 7,2 × 10⁻³ kg-extrato/kg-CO₂ no intervalo de pressão 100 a 300 bar e temperatura 293,15 a 313,15 K. A solubilidade

do sistema eucalipto/ CO₂, na isobárica de 66,7 bar, variou de 3,95 a 4,7 \times 10⁻³ kg-extrato/kg- CO₂.

CORAZZA *et al.* [2003] obtiveram experimentalmente dados de equilíbrio de fases usando o método estático sintético sem amostragem para os sistemas binários CO_2 + limoneno, CO_2 + acetronitrila, CO_2 + diclorometano, CO_2 + carvona, CO_2 + óxido de limoneno. Os experimentos foram realizados nos intervalos de temperatura 313,15 a 343,15 K. A EDE de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática clássica com dois parâmetros ajustáveis, foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio de fases.

XU *et al.* [2003] mediram dados experimentais de equilíbrio líquido/vapor para os sistemas γ -butirolactona, ε -caprolactona, γ -caprolactona, γ -decalactona e δ -lactona com CO₂ supercrítico nos intervalos de pressão 90 a 270 bar e intervalos de temperatura 313 a 363 K. Foi utilizado o método estático sintético sem amostragem com uma célula de volume variável. Os dados experimentais de equilíbrio de fases foram razoavelmente bem correlacionados através da equação de Peng-Robinson com regra de mistura combinada com Margules. Foram determinados os pontos críticos binários para as diferentes isotermas. As correlações mostraram diferenças significativas entre os equilíbrios de fases das substâncias de estrutura química semelhante, e em razão disso não foi possível fazer extrapolação para outras condições operacionais.

RAEISSI & PETERS [2004] mediram experimentalmente o equilíbrio líquido/vapor para o sistema binário etano/óleo de laranja para cinco diferentes composições, tal que o teor de etano variou de 99,7 a 99,9 % (massa). Os experimentos foram realizados nos intervalos de temperatura de 285 a 363 K e nas pressões de 30 a 70 bar. Neste trabalho observou-se para diferentes composições de etano a formação ponto de bolha, ponto de orvalho e de temperatura e pressão crítica. Este trabalho foi comparado com o trabalho anterior [RAEISSI & PETERS, 2001] e foi possível observar em todos os aspectos similaridade entre os resultados.

SOUSA et al. [2004] mediram dados experimentais de equilíbrio líquido/vapor para o sistema etano/óleo de laranja utilizando o método sintético. Os experimentos foram realizados nos intervalos de temperatura e pressão de 282 a 363 K e 10 a 100 bar, respectivamente. Nenhuma imiscibilidade foi verificada neste sistema. Os pontos de bolha e orvalho foram medidos para as frações mássicas de etano variando de 0,1 a 0,9988. Os pontos críticos também foram determinados experimentalmente para as frações mássicas de etano no intervalo 0,75 a 0,9988. Os resultados experimentais mostraram que, em concentrações elevadas de etano, o sistema exibe o comportamento de vaporização retrógrado. Os dados do ponto da bolha e de orvalho deste trabalho foram comparados também com os dados da literatura dos sistemas binários etano/óleo de limão e etano/limoneno [RAEISSI & PETERS, 2001; RAEISSI & PETERS, 2004], indicando uma similaridade quase perfeita entre os três sistemas. A equação de Peng e Robinson modificada por Stryjek-Vera [STRYJEK & VERA, 1986] usando a regra de mistura Mathias-Klotz- Prausnitz [MATHIAS et al., 2002] com dois parâmetros de interação binários ajustáveis, foi utilizada para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio líquido/vapor.

SOUZA *et al.* [2004] mediram dados de equilíbrio de fases para o sistema cravo da índia + CO₂ para as isotermas de 303,2; 313,2; 318,2 e 328,2 K. O extrato de cravo foi extraído por extração com fluido supercrítico a 150 bar e 298,25 K. As frações molares dos compostos identificados no extrato foram: 75,5 % de eugenol; 12,1 % β -cariofileno; 11 %

38

de acetato de eugenila e 1,4 % de α -humoleno. As medidas experimentais de equilíbrio de fases foram realizadas em uma célula de volume variável com visualização através do método estático sintético sem amostragem. O sistema extrato de cravo + CO₂ foi considerado como pseudo binário. Nas isotermas de 303,2 e 308,2 K foi observado equilíbrio de fases do tipo líquido-líquido-vapor. Entretanto nas isotermas de 313,2; 318,2 e 328,2 K foi observados somente equilíbrio de fases do tipo líquido-líquido-vapor. A equação de Peng Robinson com regra da mistura quadrática de van de Waals com dois parâmetros de interação binária ajustáveis, foi utilizada para a modelagem termodinâmica. Os resultados mostraram que o modelo termodinâmico descreveu adequadamente os dados experimentais. Foi aplicado o teste de estabilidade de fases baseados nas formulações da energia Gibbs e Helmholtz, respectivamente.

Os métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases a altas pressões podem ser classificados de acordo com o seguinte critério: método dinâmico (extrativo ou saturação e contínuo); método estático (sintéticos e analíticos) e métodos com recirculação. Métodos dinâmicos caracterizam-se por apresentar pelo menos uma das fases do sistema em movimento. O método estático tem como principal característica o fato de ser realizado em uma célula de equilíbrio num sistema fechado. No método estático analítico a análise da composição química é feita diretamente pela retirada de amostra das fases em equilíbrio e no método estático sintético, a análise é feita indiretamente [MCHUGH & KRUCONIS, 1994]. A seguir estão apresentadas as principais características, vantagens, limitações e aplicabilidade de cada método:

39

2.3.3.1 - Método dinâmico extrativo (ou de saturação)

Este método é preferencialmente utilizado para determinação da solubilidade de substâncias (sólidos ou líquidos) muito viscosas em solventes supercríticos e para a extração ou fracionamento de componentes da fase pesada. As principais vantagens deste método consistem na simplicidade para obtenção das amostras, na possibilidade de obtenção de baixos valores de solubilidade e no baixo custo de investimento na montagem do equipamento. No entanto, alguns fatores são relevantes tais como, somente a fase rica em solvente pode ser analisada. Não é possível determinar a região próxima ao ponto crítico da mistura, além de ter uma aplicação restrita para sistemas bifásicos. Uma das maiores dificuldades deste método é garantir que a fase rica no solvente supercrítico fique completamente saturada com o soluto. Para tanto, a célula de equilíbrio deve ser cuidadosamente projetada [CORAZZA, 2002].

2.3.3.2 - Método dinâmico contínuo

Este método é aplicado para o estudo do comportamento de equilíbrio fases de misturas contendo compostos termolábeis, em que as fases de equilíbrio, são fluídas em todas as condições experimentais. O método consiste em deslocar continuamente uma mistura pré-aquecida com composição constante para uma célula de equilíbrio, separandose em duas fases segregadas que fluem continuamente para fora da célula, onde são coletadas para análise posterior da composição química. A principal vantagem deste método é o baixo tempo de residência da mistura na região de maior temperatura no equipamento. As limitações deste método são: *i*) as flutuações de pressão que dificilmente são eliminadas, necessitando de um controle de pressão mais rigoroso quando comparado com outros métodos; *ii*) não é recomendado em condições próximas ao ponto crítico do sistema e *iii*) o alto consumo das espécies químicas envolvidas [CORAZZA, 2002].

2.3.3.3 - Método estático sintético

Este método é mais indicado para misturas líquidas binárias ou misturas multicomponentes com composição global da mistura conhecida (determinada indiretamente), em razão de que o estudo de equilíbrio de fases é realizado num sistema fechado, onde não existe possibilidade de retirada de amostra para análise da composição. As condições operacionais de pressão e temperatura são previamente ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A principal vantagem deste método é que não há necessidade de coleta de amostras das fases em equilíbrio para análise da composição química, além de preservar o estado de equilíbrio de distúrbios na pressão, fazendo com que o procedimento experimental seja mais simplificado. Outra vantagem importante é que são necessárias em cada experimento pequenas quantidades de soluto e solvente, o que permite reduzir os custos da pesquisa experimental. Porém, dependendo do número de fases e de componentes presentes, não é possível fixar a composição de uma das fases antes da transição, sendo que isto acarreta ao método uma deficiência para a execução de experimentos sob tais condições [CORAZZA, 2002].

2.3.3.4 - Método estático analítico

Este método é bastante utilizado na investigação de sistemas multifásicos e consiste na retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, embora isto acarrete uma complicação para o aparato experimental. A célula de equilíbrio usada no método estático analítico pode ser de volume variável ou constante. As maiores dificuldades deste método são a retirada de amostras da célula sem provocar perturbações expressivas no estado de equilíbrio e o transporte das amostras até instrumentos de análise sem mudanças na homogeneidade e composição. Vale ainda ressaltar que, quanto mais próxima a mistura estiver do seu ponto crítico, maiores serão os distúrbios causados durante a amostragem e, conseqüentemente, maiores serão os erros experimentais. Desta forma, este método não é recomendado para uso nesta região [CORAZZA, 2002].

2.3.3.5 - Método com recirculação

Este método baseia-se fundamentalmente na recirculação de uma das fases, é aplicado para sistemas envolvendo equilíbrio de fases do tipo líquido/vapor e líquido/líquido. Uma das principais vantagens deste método é a redução do tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio. Outra vantagem, é que a amostragem é mais fácil e segura reduzindo a possibilidade de perturbação. Como desvantagens, podemos considerar: um aumento apreciável do custo total da unidade, não é recomendado em regiões próximas ao ponto crítico da mistura [CORAZZA, 2002].

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - INTRODUÇÃO

A interpretação de uma curva de extração (Overall extraction curve - OEC) é baseada na modelagem matemática da cinética de extração. Com base na cinética é possível determinar a influência de cada parâmetro de processo, o que possibilita a definição da vazão do solvente, o dimensionamento do volume do extrator e os demais indicadores para um estudo de aumento de escala [MARTÍNEZ *et al.*, 2003]. Utilizando a equação de balanço diferencial de massa para representar a cinética de extração e aplicar sobre toda a extensão do leito, é possível obter informações sobre o perfil de concentração do extrato com o tempo e com a posição do leito de extração.

Um requisito importante para o uso de modelos conservativos ou empíricos é a possibilidade de se atribuir aos seus parâmetros significados físico, pois desta forma será possível identificar a influência de cada parâmetro no desempenho do processo. Além disso, esses parâmetros são imprescindíveis na análise da viabilidade econômica do processo [MARTÍNEZ *et al.*, 2003]. Apesar dos modelos matemáticos terem sidos utilizados com sucesso para correlacionar os dados experimentais da cinética de extração com fluídos supercríticos [PAPAMICHAIL *et al.*, 2000], nenhum é, ainda, de aceitação generalizada, devido à complexidade dos fenômenos envolvidos.

Nos processos de extração a partir de substratos sólidos de origem vegetal a alta pressão, os dados experimentais de equilíbrio de fases são parâmetros importantes para o estudo da etapa de separação. Visto que a natureza da fase sólida é bastante complexa, há

43

uma dificuldade em se modelar o processo de extração, o qual compromete a obtenção de correlações que permitam predizer a solubilidade destes extratos em fluidos pressurizados. Apesar das inúmeras pesquisas desenvolvidas sobre o comportamento do equilíbrio de fases de constituintes de produtos naturais em fluídos supercríticos [AKGÜN *et al.*, 1999; SOUSA *et al.*, 2004; SOUZA *et al.*, 2004], a maioria das informações disponíveis na literatura estão restritas a poucos dados experimentais de equilíbrio de fases.

Com o intuito de identificar, esclarecer e contribuir para o entendimento dos fenômenos envolvidos, os objetivos desta etapa do trabalho foram: *i*) estudar a influência do grau de maturação e da época de colheita no rendimento global dos extratos obtidos de sementes de funcho (*Foeniculum vulgare*); *ii*) determinar as isotermas de rendimento global; *iii*) determinar o efeito da geometria do leito na cinética de extração supercrítica do extrato de funcho com CO_2 ; *iv*) identificar as relações entre a geometria do leito e as condições operacionais necessárias para o aumento de escala e a partir daí propor uma correlação em função dos parâmetros de processo para o dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica em escala industrial; *v*) medir os dados experimentais de equilíbrio de fases utilizando o método estático sintético sem amostragem, para o sistema extrato de funcho + CO_2 , nas temperaturas de 303; 313; 323 e 333 K, a fim de fornecer informação necessária para a otimização da etapa de separação.

3.2 - MATERIAS E MÉTODOS

3.2.1 - MATÉRIA PRIMA VEGETAL:

O funcho (*Foeniculum vulgare*) foi cultivado na Fazenda Experimental de Lageado, Departamento de Produção Vegetal e Horticultura, Faculdade de Ciências Agronômicas (Unesp, Campus de Botucatu, São Paulo). Foi instalado no campo um experimento em abril de 2001, delineado em blocos inteiramente casualizados com três repetições e sete épocas de colheita. As sementes colhidas foram classificadas de acordo com o grau de maturação em semente verde, madura e seca. Baseado no rendimento de óleo volátil obtido por hidrodestilação, as sementes colhidas em setembro de 2001 (sementes verdes (Fv_1), sementes maduras (Fv_2), e sementes secas (Fv_3)) e em dezembro de 2001 (sementes maduras (Fv_4) e sementes secas (Fv_5)), foram selecionadas para a realização deste trabalho [STEFANINI, 2002]. Nota-se que, na colheita de dezembro de 2001 não havia sementes verdes.

3.2.1.1 - Moagem e granulometria do material

Para as extrações, as sementes foram moídas em bateladas de 100 g em um moinho elétrico de facas (Tecnal, modelo TE 631/1, São Paulo, Brasil) na velocidade de 21500 rpm durante 10 segundos. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em peneiras da série padrão Tyler de tamanhos - 18 / + 60 meshes com ajuda de um agitador magnético (Produtest, modelo 3580, São Paulo, Brasil) com seu reostato na posição 8 durante 10 minutos, até a completa separação das partículas. Foram selecionadas as partículas de tamanhos 24, 32 e 48 meshes para os ensaios. As partículas trituradas foram acondicionadas em sacos plásticos de polipropileno, submetidas a vácuo e armazenadas em

freezer doméstico (Brastemp, Modelo Frostfree 7501, São Paulo, Brasil) em temperatura inferior a –5 °C. O diâmetro médio geométrico das partículas foi determinado de acordo com método recomendado pela ASAE Standard [1998] através da equação 3.1.

$$d_{mg} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(w_i \log \bar{d}_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} w_i}\right]$$
(3.1)

onde:

 $\overline{d}_i = (d_i d_{i+1})^{0.5}$, d_i : abertura nominal da i-ésima peneira (mm); d_{i+1} : abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira (mm); w_i : massa do material retida na i-ésima peneira.

3.2.1.2 - Determinação da umidade

Para a determinação da umidade da amostra foi utilizado o método que é aplicado quando se deseja distinguir água do material volátil (destilação de solvente imiscível), descrito por JACOBS [1973]. O equipamento utilizado para a determinação da umidade é constituído de um condensador, um tubo coletor graduado que recebe a água evaporada da amostra, uma manta de aquecimento e um balão de 250 mL. Para o experimento, foram utilizados 15 g de semente de funcho imerso em 80 mL de xilol (P.A., Ecibra, São Paulo, Brasil). Conectou-se o tubo coletor graduado ao condensador e ao balão, ligou-se a manta de aquecimento e iniciou-se o refluxo até o esgotamento da água por cerca de quatro horas. A umidade da amostra foi calculada pela equação 3.2.

$$U = \left(\frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{amostra}}\right) \times 100$$
(3.2)

onde:

U é a umidade;

 V_{H_2O} volume de água extraída da amostra;

 $\rho_{_{H_2O}}$ densidade da água;

 $m_{amostra}$ massa da amostra.

3.2.1.3 - Determinação da densidade real das partículas

A densidade real das partículas foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química, Unicamp, utilizando-se a técnica da picnometria em gás hélio, com auxílio de um densímetro (Micromeritics, modelo Multivolume pycnometer 1305) de uma balança analítica (QUIMIS, modelo AS 210 com precisão de +/- 0,0001g) e de um pesa filtro.

3.2.1.4 - Cálculo da densidade aparente e da porosidade do leito

A densidade aparente foi calculada usando-se o volume total da célula de extração e a massa total de semente de funcho necessária para empacotá-la. Com os dados de densidade real e aparente, foi calculada através da equação 3.3 a porosidade do leito.

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \tag{3.3}$$

3.2.2 - UNIDADES DE EXTRAÇÃO

Neste trabalho, foram utilizadas duas unidades de extração supercrítica (Figuras 3.1 e 3.3) do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp, Brasil) descrita a seguir.

3.2.2.1 - Unidade de Extração Supercrítica I (SFE_I)

O equipamento contém duas bombas de alta pressão para solvente (Thermo Separation Products, modelo 2000, Flórida, E.U.A), dois banhos termostáticos programáveis (PolyScience, modelo 9510, Flórida, E.U.A) responsáveis pela manutenção da temperatura do extrator e dos cabeçotes da bomba de CO₂. O extrator de leito fixo possui diâmetro de 0,0339 m e comprimento de 0,375 m.



Figura 3.1 – Unidade de extração supercrítica (SFE_I) do LASEFI - DEA/FEA - Unicamp

3.2.2.1.1 - Procedimento experimental da SFE_I

Os procedimentos descritos a seguir de forma sintética, podem ser visualizados na

Figura 3.2, segundo [BRAGA, 2002]:

- 1 Verificar se todas as válvulas estão fechadas;
- 2 Abertura da válvula 2a do cilindro 1 e leitura da pressão no manômetro 5a;
- 3 Controle da temperatura dos reservatórios 6a, 6b, 6c e 14 e dos cabeçotes das

bombas 7 e 8;

4 - Após atingir a temperatura (-5 a -10° C), insere-se a amostra na célula de

extração, no cilindro extrator (14);

5 – Abrem-se as válvulas 2b, 2c, 2h e 2j para a pressurização do sistema (após alcance da temperatura desejada);

6 - Atingida a pressão de trabalho (manômetro 5b), abrem-se as válvulas de saída2m e 15;

7 - Após o tempo pré-estabelecido de extração, desligam-se as bombas e os banhos termostáticos e fecha-se a válvula 2j;

8 - Abre-se a tampa superior do extrator (14) e retira-se a célula de extração.



Figura 3.2 - Diagrama da unidade experimental [PASQUEL-RUIZ, 1999]

3.2.2.2 - Unidade de Extração Supercrítica II (SFE_II)

A unidade de extração SFE_II foi um equipamento da Applied Separations (Spe-ed SFE, modelo 7071, Allentown, PA, E.U.A), com extrator de 300×10^{-6} m³ (diâmetro interno de 0,0545 m e altura de 0,1286 m) (Thar Designs, Pittsburgh, PA, EUA) (Figura 3.4).



Figura 3.3 - Unidade de extração com fluído supercrítico (SFE_II)



Figura 3.4 - Célula de extração da unidade de extração com fluído supercrítico (SFE_II)

3.2.2.2. 1 - Procedimento experimental da SFE_II

1 - Verificar se todas as válvulas estão fechadas, com exceção da válvula micrométrica que deve ficar aproximadamente um quarto aberto (esta verificação deve ser realizada antes da abertura dos cilindros de dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2));

2 - Ligar o banho de resfriamento do CO_2 até alcançar a temperatura desejada (entre -5 e - 10°C);

3 - Conectar a célula extração com a matéria prima a ser extraída. Conectar o termopar;

4 - Abrir as válvulas dos cilindros de CO_2 e N_2 . Regular a pressão manométrica do N_2 até alcançar 7 kgf/cm²;

5 - Ligar o sistema de pressurização e regular vagarosamente a pressão no Booster para 140 kgf/cm²;

6 – Abrir lentamente a válvula de entrada para pressurização do sistema;

7 - Verificar se não há vazamento na célula de extração ou na linha do sistema;

8 - Regular o set-point da temperatura do forno para a temperatura operacional desejada;

9 - Regular o set-point da temperatura da válvula micrométrica;

10- Ajustar a pressão operacional (após o alcance das temperaturas operacionais desejadas);

11 - Abrir vagarosamente a válvula de saída;

12 – Após o tempo pré-estabelecido de extração, desliga-se o sistema de pressurização e o banho termostático e fecha-se a válvula de entrada;

13 – Retirar a célula de extração.

55

3.2.3 – MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO EXTRATO DE FUNCHO

3.2.3.1 - Hidrodestilação

O óleo volátil foi obtido por hidrodestilação, seguindo o método da A.O.A.C 962.17: Foram pesados 100 g de funcho (com partículas de tamanhos 24, 32 e 48 mesh divididas em partes iguais). A amostra de funcho foi inserida em um balão de 1000 mL, seguido da adição de água destilada até cobrir completamente a matéria prima. Conectou-se o tubo coletor graduado a um condensador e ao balão, ligou-se a manta de aquecimento e iniciou-se a destilação lentamente. Após duas horas do início da destilação, observou-se que não havia alteração no volume de extrato na parte inferior do tubo coletor graduado. O óleo volátil foi então armazenado em frasco de vidro âmbar (5 mL) e acondicionado em freezer doméstico até análise da composição química.

3.2.3.2 - Extração com solvente orgânico

Para extração com solvente orgânico utilizou-se um aparelho Soxhlet de 500 mL. Adicionou-se respectivamente 8 g de funcho e 80 mL de etanol (96 %, K30916283, Merck, Darmstadt, Alemanha). O leito foi formado, conforme descrito anteriormente. O sistema foi mantido em refluxo durante três horas. Após o resfriamento filtrou-se e evaporou-se a solução num sistema de rotaevaporação (Laborota modelo 4001, Viertrieb, Alemanha), com controlador de vácuo Rotavac (Heidolph Instruments GmbH, modelo Rotavac, Viertrieb, Alemanha). O filtrado foi armazenado em frasco de vidro âmbar (50 mL), pesado e acondicionado em freezer doméstico até análise da composição química.

3.2.3.3 - Extração supercrítica

3.2.3.3.1 - Influência do efeito do tratamento agronômico no rendimento global

Na unidade SFE I, foram realizados dez ensaios de extrações supercríticos exaustivas em duplicata, usando as sementes Fv 1 a Fv 5. A condição operacional de pressão e temperatura para a realização destes ensaios foi 300 bar e 40 °C selecionadas a partir do trabalho de SIMÁNDI et al. [1999]. Para a formação do leito de extração foram pesados aproximadamente dois gramas de funcho com partículas de tamanho 24, 32 e 48 mesh (um terço de cada tamanho). A matéria prima foi colocada em pequenas porções em uma célula de extração, confeccionada em nylon com abertura de 80 mesh, com ajuda de uma haste metálica cilíndrica. As partículas foram acomodadas uniformemente ao longo do leito; a amostra ocupou aproximadamente 2 % do volume total da célula de extração, ou seja, a altura do leito foi de aproximadamente 0,01 m; o volume restante da célula de extração foi completado com esferas de vidro (leito inerte) (mesh 6). O dióxido de carbono 99.0% (Gama, S.S ONU 1013, Campinas, Brasil), foi alimentado na célula de extração pela parte superior do extrator passando inicialmente pelo leito inerte e em seguida pela matriz vegetal. A duração média do processo de extração supercrítica foi de aproximadamente quatro horas.

3.2.3.3.1.1 - Utilização de adsorvente – "porapack"

Para capturar os voláteis que eram arrastados pelo CO_2 durante os estudos da influência do efeito do tratamento agronômico no rendimento global, foram utilizadas colunas de vidro (8 × 10⁻³ m de diâmetro e 0,1 m de comprimento) (Figura 3.5),

empacotadas com adsorvente Porapack-Q de mesh 80 a 100 (com área superficial de 0,5-0,6 m²/kg, densidade 340 kg/m³, suportando uma temperatura máxima de 250 °C Supelco, Milford, MA). As colunas instaladas na saída de CO_2 eram trocadas por análise visual (alteração da coloração) quando o adsorvente começava a ser saturado pelo óleo volátil.



Figura 3.5 - Coluna de vidro empacotada com Porapack - Q

3.2.3.3.2 - Determinação das isotermas de rendimento global

Para a determinação das isotermas de rendimento global foram utilizadas as sementes Fv_3 por apresentar o maior valor de rendimento global. A massa utilizada foi de 0,01 kg (\pm 0,002 kg). O leito foi formado, conforme descrito anteriormente. O leito fixo, após o empacotamento, ficou com 0,0339 m de diâmetro, 0,032 m de altura e densidade aparente constante de 346,2 kg/m³. A amostra ocupou aproximadamente 8,5 % do volume total da célula de extração, o volume restante da célula de extração foi preenchido com esferas de vidro (leito inerte) (mesh 6). Os experimentos foram realizados em duplicatas e a temperatura e pressão foram as variáveis operacionais estudadas. As condições operacionais de pressão selecionadas para a realização destes ensaios foram 100 a 300 bar, a intervalos de 50 bar, nas isotermas de 30 e 40 °C, com uma vazão média do solvente 8,33 $\times 10^{-5}$ kg/s, para um tempo médio total de processo de aproximadamente 3 horas. Os ensaios foram realizados com planejamento aleatorizado.

3.2.3.3.3 - Cinética de extração supercrítica na SFE_I

Para o estudo da cinética de extração supercrítica foram utilizadas as sementes Fv_3 por apresentar o maior valor de rendimento global. Variamos a altura do leito, utilizando diferentes massas de funcho na alimentação. A temperatura, pressão, densidade real, densidade aparente e a porosidade do leito foram fixadas em 30 °C, 250 bar, 973 kg/m³, 440 kg/m³, 0,54 respectivamente. As massas de alimentação utilizadas foram: 0,03, 0,06 e 0,12 kg de funcho (com partes iguais de partículas 24, 32 e 48 mesh), formando leitos com relações altura /diâmetro (H_B/D_B) iguais a 2,21, 4,42 e 8,84, respectivamente. O leito fixo foi formado, conforme descrito anteriormente. As amostras ocuparam aproximadamente 20, 40 e 80 % do volume total da célula de extração; o volume restante da célula de extração foi completado com esferas de vidro (leito inerte) (mesh 6). As amostras de extrato de funcho foram coletadas em frascos de vidro âmbar (50 mL) em intervalo de vinte minutos, a vazão utilizada nos experimentos foi de 8,33 × 10⁻⁵ kg/s. A temperatura média da válvula micrométrica foi de 110 °C. Os experimentos foram realizados em duplicatas com

3.2.3.3.4 - Procedimento experimental usado para comparar a OECs, da SFE_I com as OECs da SFE_II

Para este estudo, o experimento cinético realizado na SFE_I, com $H_B/D_B = 2,21$ foi usado como referência. Na SFE_II o leito de extração foi empacotado utilizando-se a mesma alimentação (F=0,03 kg) da SFE_I, mantendo-se constante a densidade aparente do leito e obtendo-se assim uma relação $H_B/D_B = 0,53$. Os ensaios cinéticos foram realizados em duplicatas, na mesma condição operacional de pressão e temperatura (250 bar e 30 °C) da SFE_I. A relação entre os diâmetros dos leitos das duas unidades de extração foi $D_{B,SFE_I}/D_{B,SFE_II} = 1,6$. Foram pesquisadas vazões de solvente para que a OEC (rendimento por tempo e rendimento pela razão entre a massa de solvente pela massa de alimentação) obtida na unidade SFE_I fosse reproduzida na unidade SFE_II, e com isso estabelecer uma relação comum nas duas unidades de extração, que esteja relacionada com a geometria do leito ($H_B e D_B$), a massa de alimentação e a vazão de solvente.

3.2.4 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) (Shimadzu, modelo 17A, Kyoto, Japão), com uma coluna capilar de sílica fundida (DB-5; 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, J&W Scientific, Folsom, E.U.A) usando hélio como gás de arraste (99,9 %, White Martins Gases Industriais, Campinas, Brasil). As temperaturas do injetor e detector foram 240 °C e 280 °C, respectivamente. A seguinte programação foi usada: 50 °C (5 min); 50 – 280 °C a 5 °C/min; 280 °C (5 min). A razão de split foi 1/30 e a vazão do hélio foi de 1,7 mL/min. A preparação das amostras para injeção foi realizada da seguinte forma: 0,005 gramas de extrato foram diluídos em 1 mL de acetato de etila (P.A., Lote 55893, LabSynth, São Paulo, Brasil). A quantificação dos componentes foi realizada pelo método de padronização externa usando os padrões: anetol (99 %, Lote 06605HR, Aldrich, Milwaukee, E.U.A) e fenchona (98 %, Lote 04416TS, Aldrich, Milwaukee, E.U.A). A identificação dos componentes foi realizada pela comparação dos tempos de retenção com dados da literatura para extratos de funcho [STEFANINI, 2002].
3.2.5 - FRACIONAMENTO DOS EXTRATOS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

A técnica de cromatografia em camada delgada foi aplicada para o fracionamento e identificação qualitativa das substâncias presentes no extrato de funcho. Placas de sílica gel (60-PF254, 20×20 cm, 0,25 mm de comprimento, lote 940378601, Merck, Darmstadt, Alemanha), foram usadas como fase estacionária, sendo a fase móvel composta por hexano (96 %, lote HX0290-44, Merck, Darmstadt, Alemanha) e acetato de etila (99,5 %, lote K225488323, Merck, Darmstadt, Alemanha). Diferentes proporções da mistura hexano/acetato de etila foram testadas (9:2, 6:4 e 5:5) e a proporção 6:4 foi a que apresentou as condições mais favoráveis para a separação das substâncias. Os extratos de funcho, o óleo volátil e os padrões anetol e fenchona foram diluídos em acetato de etila e aplicados na fase estacionária. Após a eluição, as placas foram borrifadas com uma solução de anisaldeído (100 mL de ácido acético glacial, 2 mL de ácido sulfúrico e 1 mL de anisaldeído) e aquecida em chapa elétrica a 100 °C para revelação das substâncias.

3.2.6 - CÁLCULO DA DENSIDADE DO SOLVENTE E DA MISTURA SOLUTO/SOLVENTE

A densidade do CO_2 puro foi obtida através do programa TermoDI apresentado no item 5.6.4. A densidade da misturas soluto/solvente foi determinadas através do programa VLMU [SANDLER, 1989], utilizando, a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com regra da mistura quadrática de van der Waals, considerando uma mistura pseudo-binário (extrato de funcho + CO_2).

3.2.7 - CÁLCULO DA VAZÃO DO SOLVENTE

A vazão do dióxido de carbono na saída do extrator foi monitorada com o auxilio de um totalizador de escoamento (\pm 0,02 L, LAO, modelo. G-1, São Paulo, Brasil) que mede o volume de CO₂ que passa pelo sistema nas condições ambientes de temperatura e pressão. A vazão volumétrica de CO₂ foi medida periodicamente em intervalos de tempo suficientes para passar no interior do leito de extração um litro de CO₂. Com o valor da densidade, a vazão volumétrica foi convertida em vazão mássica.

3.2.8 - CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos para o período de velocidade constante de extração (Constant extraction rate - CER) foram calculados ajustando-se as curvas de extração (massa de extrato versus tempo de extração) a um spline linear com duas retas [FREUND & LITTELL, 1995], conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.6. Foram utilizados os procedimentos PROC REG e PROC NLIN do pacote estatístico SAS v 6.12. As estimativas iniciais dos pontos de intersecção foram feitas por uma análise visual das curvas de extração.



Figura 3.6 - Fluxograma do programa em linguagem SAS 6.12 empregado para a determinação dos parâmetros cinéticos

onde:

*M*_{CER} - taxa de extração para o período CER;

t_{CER} - duração da etapa de taxa constante de extração (CER);

 Y_{CER} – a razão mássica de extrato na saída do extrator, no período CER.

3.2.9 - ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS DOS MODELOS

As curvas globais de extração (OEC) foram ajustadas aos modelos de SOVOVÁ [1994], GOTO *et al.* [1993] e TAN & LIOU [1989]. A estimativa dos parâmetros foi realizada usando-se o programa computacional Tecanalysis desenvolvido no LASEFI por ROSA [MARTINEZ *et al.*, 2003]. O programa minimiza a soma dos quadrados das diferenças entre pontos experimentais e pontos da curvas modeladas. Os parâmetros ajustados para cada modelo são os seguintes:

• Modelo de TAN & LIOU (*k*_d): coeficiente de dessorção;

• Modelo de SOVOVÁ (t_{CER} e k_{YA}): duração da etapa de taxa de extração constante e o coeficiente de transferência de massa na fase fluida, respectivamente;

• Modelo de GOTO *et al.* (ϕ e k): constante de equilíbrio de dessorção e um parâmetro adimensional, relativo ao coeficiente global de transferência de massa, respectivamente.

3.2.10 – DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA EXTRATO DE FUNCHO + CO_2

3.2.10.1 - Preparação e caracterização do extrato de funcho

O extrato de funcho foi obtido por extração supercrítica com CO₂ numa unidade Applied Separations (Speed SFE, modelo 7071, Allentown, PA, E.U.A), do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp-Brasil). A condição operacional de temperatura e pressão para a obtenção do extrato foi respectivamente a 30°C e 250 bar. A composição química do extrato de funcho foi determinada por cromatografia gasosa, conforme a metodologia descrita no item 3.2.4.

3.2.10.2 - Aparato experimental

Os experimentos de equilíbrio de fases a altas pressões foram realizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI, Campos de Erechim). As medidas de equilíbrio de fases foram realizadas através do método estático sintético sem amostragem utilizando-se uma célula de equilíbrio de volume variável com capacidade máxima de 25 cm³, contendo duas janelas de safira para a observação visual em um pistão móvel acoplado internamente, para o controle da pressão no interior da célula.

O equipamento utilizado na determinação das medidas experimentais consiste (Figura 3.7) de: *i*) um controlador elétrico com lógica PID (Digi Mec, modelo SHM 112, São Paulo, Brasil) ligado a um termopar, que está em contato direto com a mistura fluida no interior da célula, para o controle de temperatura do sistema com erro de ± 0.5 K; *ii*) um

transdutor de pressão (Smar, modelo LD 301, Sertãozinho, São Paulo, Brasil) com precisão de \pm 0,12 bar; *iii*) um computador portátil (Smar, modelo HT 201, Sertãozinho, São Paulo, Brasil), para a aquisição dos dados de pressão; *iv*) uma bomba tipo seringa (Isco, modelo 500D, Lincoln, N.E, E.U.A). Na Figura 3.8 está representado o diagrama esquemático do equipamento para medir o equilíbrio de fases.



Figura 3.7 - Unidade de medida de equilíbrio de fases do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI



Figura 3.8 - Diagrama esquemático do aparato experimental de medida de equilíbrio

Na Figura 3.9, está apresentada a célula utilizada para a realização das medidas experimentais de equilíbrio de fases com seus respectivos componentes de montagem. A célula é construída com aço inox 304, com capacidade máxima de 25 cm³. Possui uma janela de safira frontal para visualização do interior da célula, e outra lateral para entrada de luz.



Figura 3.9 - Célula de equilíbrio

3.2.10.3 - Procedimentos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases

Os procedimentos experimentais seguidos para a determinação do equilíbrio de fases foram: circular moderadamente na célula de equilíbrio e em todas as linhas do sistema, o solvente (CO_2) para remoção do ar residual por aproximadamente três minutos; pesar a massa de extrato com a composição desejada em uma balança analítica de alta precisão (Ohaus Analytical Standard, $\pm 0,0001$ g, São Paulo-SP, Brasil) e adicionar a amostra no interior da célula de equilíbrio; bombear o solvente para o interior da célula até alcançar a composição global pré-estabelecida; monitorar a quantidade de solvente adicionada na célula através da variação do volume registrado por um dispositivo de transferência da bomba; agitar continuamente com ajuda de um agitador magnético a célula contendo a mistura extrato de funcho + solvente; estabelecer a temperatura necessária para a realização da medida experimental de equilíbrio de fases; pressurizar o sistema através da aplicação de pressão sobre o pistão com ajuda da bomba de seringa (Isco, modelo 500D, Lincoln, E.U.A), até a observação de uma única fase; deixar o sistema em repouso durante 30 minutos até atingir o equilíbrio; diminuir gradativamente a pressão do sistema até a formação de uma nova fase; registrar a pressão de equilíbrio. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição experimental de temperatura e composição, considerandose um valor médio para a temperatura e pressão de transição, a fim de determinar o erro experimental. Após completar o experimento para uma determinada condição experimental, foi estabelecido um novo valor de temperatura e o procedimento experimental foi repetido. Os dados experimentais dos sistemas extrato de funcho + CO₂, foram medidos nas temperaturas de 303; 313; 323 e 333 K.

Um ponto experimental é definido como ponto de bolha (PB) quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula de equilíbrio. Já num ponto de orvalho (PO) uma fina névoa e/ ou gotículas de líquido surgem dentro da célula. Em ambos os casos, a composição da fase predominante (líquida se for PB ou vapor se for PO) é considerada igual à composição global da mistura.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO LEITO

A umidade média das sementes de funcho (Fv_3) e o diâmetro médio geométrico das partículas foram respectivamente: 7,6% (massa em base seca) e $6,1 \times 10^{-4}$ m. Os rendimentos globais obtidos por hidrodestilação e extração com etanol foram respectivamente 2,4 e 16%.

4.2 - ESTUDO DO EFEITO AGRONÔMICO NO RENDIMENTO GLOBAL

Na Tabela 4.1 estão apresentados os rendimentos globais médios dos extratos de funcho em função da época de colheita e do grau de maturação. Os rendimentos para as sementes colhidas em setembro de 2001 (Fv_1 e Fv_3), foram semelhantes, 10,3 e 12,5% (em base seca), respectivamente, enquanto que o rendimento para a semente Fv_2, foi aproximadamente 3 vezes menor (3,1%). No entanto, para as sementes colhidas em dezembro de 2001, a influência do grau de maturação foi desprezível.

Tabela 4.1 - Rendimentos globais para as sementes de funcho obtidas em diferentes épocas de colheita e grau de maturação, obtidas por extração supercrítica a 300 bar e 40° C.

	Épocas de colheita						
	Setembro d	e 2001		Dezembro de 2001			
Códigos das sementes	Fv_1	Fv_2	Fv_3	Fv_4	Fv_5		
$X_{0}\left(\% ight)$	$10,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,4$		

Fv_1= sementes verdes; Fv_2= sementes maduras; Fv_3=sementes secas; Fv_4= sementes maduras ;Fv_5= sementes secas.

4.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO VOLÁTIL E DOS EXTRATOS DE FUNCHO

Na Tabela 4.2 encontram-se os compostos identificados no extrato e óleo volátil de funcho obtido por extração com fluido supercrítico (SFE) e hidrodestilação (hidro), respectivamente. Como já era esperado não foram identificados ácidos graxos no óleo volátil. Não foi encontrada fenchona nos extratos obtido por SFE, com exceção da semente Fv_3. A semente Fv_1 foi a que apresentou iguais quantidades de anetol e mirceno e uma grande quantidade de ácido oléico em seus extratos. A semente Fv_2 apresentou a maior quantidade de compostos de alta massa molecular (maiores tempos de retenção) não identificados em seus extratos. Entre os extratos obtidos por SFE, foi detectado na semente Fv_3 duas vezes mais anetol (composto de interesse), do que na semente Fv_1. A semente Fv_3 foi selecionada para as demais experiências, em razão de ter apresentado a maior quantidade dos compostos de interesse (anetol e fenchona) em seus extratos.

	Códigos das sementes							
	Fv_1		Fv_2		Fv_3			
	SFE	Hidro	SFE	Hidro	SFE	Hidro		
		Pr	oporção rel	ativa, % em a	área			
α-pineno	-	1,2	-	0,22	-	-		
mirceno	22,7	0,9	-	0,57	-	-		
limoneno	-	5,4	-	2,8	0,96	-		
fenchona	-	15	-	15,3	4,0	9,5		
γ-terpineno	-	0,6	-	-	-	-		
metil chavicol		2,5	-	2,7	0,8	3,7		
anetol	22,9	74,2	11,0	78,0	47,4	86,8		
ácido palmítico	3,1	-	1,3	-	1,5	-		
ácido palmitoleico	-	-	2,5	-	3,7	-		
ácido esteárico	6	-	13,7	-	40,4	-		
ácido oléico	38,2	-	13,3	-	0,39	-		
ácido linoleico	-	-	6,9	-	0,73	-		
ácido linolênico	-	-	5,1	-	-	-		
outros compostos de alta massa molecular não identificados	7,1	1,5	46,3	0,45	0,02	-		

Tabela 4.2 - Composição química (proporção relativa) do extrato de funcho obtido por SFE (300 bar e 40 °C) e hidrodestilação para as sementes Fv_1, Fv_2 e Fv_3.

4.4 - ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL

Na Figura 4.1 estão apresentados os rendimentos globais do extrato de funcho nas temperaturas de 30 e 40 °C. A pressão de inversão é determinada a 150 bar. Para pressões maiores do que 150 bar a influência da temperatura no rendimento global é desprezível (Figura 4.1(a)), apesar de haver diferença em função da densidade do solvente (Figura 4.1(b)). Os efeitos da pressão e temperatura no rendimento global são semelhantes aos efeitos desses parâmetros na solubilidade do extrato de funcho em CO₂ supercrítico. Para o sistema funcho + CO₂ os efeitos da pressão de vapor do soluto sobre a pressão de inversão não são importantes. Entretanto a 100 bar, o rendimento global é maior a 30 °C do que a 40 °C, então para pressões menores que a pressão de inversão (150 bar) não pode ser negligenciado os efeitos da densidade do solvente no rendimento global, ou seja para pressões menores que 150 bar a densidade do CO₂ é fortemente influenciada pela temperatura, assim, o efeito da pressão de vapor do soluto é menos importante que o efeito densidade do solvente.



Figura 4.1 - Isoterma de rendimento global para o sistema funcho + CO_2 utilizando a semente Fv_3

4.5 - CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

Uma informação importante para avaliar a eficácia do processo SFE é a análise da composição do extrato. Na Figura 4.2 estão apresentados os resultados obtidos através da técnica de cromatografia em camada delgada, utilizando a mistura hexano/acetato de etila na proporção 6:4. É possível visualizar a presença do anetol e fenchona em todos os extratos, porém na extração supercrítica (A e B), assim como na extração com etanol (D), observou-se a presença de uma maior quantidade de compostos de menor polaridade. Na hidrodestilação (C) é observada somente a presença de compostos mais voláteis (baixa massa molecular), da classe dos monoterpenos.



Figura 4.2 - Analise do extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*) utilizando sementes Fv_3 por CCD: (A) SFE a 100 bar/ 40°C; (B) SFE a 250 bar/30°C; (C) hidrodestilação; (D) extração com etanol; (E) padrão de anetol; (F) padrão de fenchona; eluente H: AcOEt (60:40); revelador solução de anisaldeído

4.6 - TEORES DE ANETOL E FENCHONA PRESENTES NO ÓLEO VOLÁTIL (HIDRODESTILAÇÃO) E NO EXTRATO DE FUNCHO (EXTRAÇÃO COM ETANOL E EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA)

Na Tabela 4.3 estão apresentados os teores (% em massa) de anetol e fenchona nos extratos de funcho obtidos a partir da semente (Fv_3). Os efeitos das variáveis operacionais no teor de anetol e fenchona foram semelhantes aos efeitos destas variáveis no rendimento global, como previamente discutido. O processo de extração pode ser analisado interpretando simultaneamente os resultados apresentados na Figura 4.2 e na Tabela 4.3. O extrato obtido por SFE (250 bar e 30 °C) quando comparado com óleo volátil obtido por hidrodestilação, embora tenha apresentado iguais quantidades de anetol e uma menor quantidade de fenchona, co-extraiu (como comprovado pela análise de CCD, Figura 4.2) outras substâncias potencialmente valiosas, aumentando assim o rendimento global do processo em aproximadamente cinco vezes, o que comprova a preciosidade desta técnica, bem como atribui um maior valor comercial ao produto. A extração com etanol produziu um rendimento semelhante a SFE, no entanto a remoção do etanol do extrato de funcho acrescentaria um custo ao produto final, além disso, seriam associadas algumas perdas de aroma e sabor.

% (massa de soluto/massa de matéria prima seca) \times 100								
			Extração supercrítica					
		-	30	°C	40°C			
Compostos	Hidrodestilação	Extração com etanol	100 bar	250 bar	100 bar	250 bar		
fenchona	0,17	0,08	0,034	0,063	0,075	0,056		
anetol	1,8	1,4	1,2	1,8	0,99	1,7		

Tabela 4.3 - Quantidade de anetol e fenchona obtidos nos extratos de funcho utilizando as sementes Fv 3.

4.7 - TEORES DE ANETOL E FENCHONA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO

A condição operacional que maximiza o rendimento global encontra-se na pressão de 250 bar, entretanto observa-se nesta pressão, através da análise estatística entre as médias dos rendimentos globais, que o efeito da temperatura não é significativo (p=0,51), logo decidimos determinar as OECs na temperatura 30 °C. Na Figura 4.3 estão apresentadas as frações mássicas de anetol e fenchona obtidas por SFE em função do tempo de extração para vários valores de H_B/D_B . Os ensaios cinéticos foram realizados na SFE_I a 250 bar, 30 °C e vazão de solvente de $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s. Todos os experimentos apresentam um comportamento cinético linear, além disso, observa-se visualmente, que o leito de extração é esgotado a 120 min, logo o fracionamento dos extratos de funcho podem ser facilmente obtidos.



Figura 4.3 - Frações mássicas de anetol e fenchona obtidas por SFE a 250 bar e 30 °C

4.8 - CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

4.8.1 - INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DO LEITO NA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E NO CONSUMO DE SOLVENTE

Na Figura 4.4 encontram-se as curvas cinéticas de extração supercrítica (OECs) que mostram o efeito da geometria do leito na cinética de extração. Comparando-se a relação $H_B/D_B=2,21$ com a relação $H_B/D_B=8,84$ (ver Figura 4.4(a)), observa-se que o leito de menor relação é rapidamente esgotado, o que já era esperado. Entretanto para estes leitos, a relação entre a quantidade de solvente pela quantidade de alimentação ($F_{Q_{CO_2}}/F$) (ver Figura 4.4(b)) foi aproximadamente 35 e 10, respectivamente. Verifica-se que para leitos de mesmo diâmetro a medida que se aumenta a relação H_B/D_B , deverá ser aumentada a vazão do solvente para manter constante o tempo de extração ou a relação $F_{Q_{CO_2}}/F$. Dois parâmetros de projeto de processo podem ser obtidos na Figura 4.4: a altura do leito do processo de SFE (Figura 4.4(a)) e a relação $F_{Q_{CO_2}}/F$ (Figura 4.4(b)).



Figura 4.4 - Efeito da geometria do leito nas OECs para SFE realizados a 250 bar, 30°C e 8,33 \times 10⁻⁵ kg/s de CO₂

4.8.2 - ENSAIOS CINÉTICOS PARA O ESTUDO DO AUMENTO DE ESCALA

O objetivo desta etapa do trabalho foi comparar as OECs obtidas em duas unidades de extração com geometrias diferentes, a fim de identificar as relações entre a geometria do leito ($H_B \, e \, D_B$), a massa de alimentação (F) e a vazão de solvente (Q_{CO2}) necessárias para o aumento de escala. Os ensaios experimentais, nas duas unidades, foram realizados com as seguintes considerações: *i*) utilizar a mesma massa de alimentação (o que resultou em diferentes relações H_B/D_B), *ii*) preservar as mesmas condições operacionais de temperatura e pressão. A equação 4.1 foi utilizada para calcular a H_{B_2} necessária para manter inalterada a densidade aparente do leito.

$$\frac{H_{B_2}}{H_{B_1}} = \frac{F_2}{F_1} \times \left(\frac{D_{B_1}}{D_{B_2}}\right)^2$$
(4.1)

Na Figura 4.5 estão apresentadas as OECs (rendimento pela razão entre a massa de solvente pela massa de alimentação e rendimento por tempo) obtidas nas duas unidades de extração com geometrias diferentes (SFE_I e SFE_II). Foi possível reproduzir nas duas unidades de extração o mesmo comportamento, ou seja, a mesma OEC, apenas variando-se na SFE_II, a vazão do solvente, conforme descrito a seguir:

i) Para manter constante a relação $F_{Q_{CO_2}}/F$ verificou-se através da Figura 4.5(a) que, com o aumento do diâmetro do leito de 0,0339 m (SFE_I) para 0,0545 m (SFE_II) foi necessário alterar a vazão de solvente de 8,33 × 10⁻⁵ para 13,3 × 10⁻⁵ kg/s. Neste caso, a relação entre os parâmetros de processo das duas unidades de extração é definida pela relação $Q_{CO_2}/(D_B \times F)$.

ii) Para manter constante o tempo de extração, observou-se que OECs idênticas, na SFE_I e SFE_II, são obtidas agora quando diminuímos a vazão do solvente de $8,33 \times 10^{-5}$ (SFE_I) para $5,3 \times 10^{-5}$ kg/s (SFE_II) (Figura 4.5(b)). No entanto observa-se, que a relação entre os parâmetros de processo das duas unidades de extração é definida agora pela seguinte relação $Q_{CO_3} \times D_B/F$.

A partir destas observações experimentais estabelecemos duas novas correlações (Equação 4.2 e 4.3), para obtenção de OECs idênticas nas duas unidades de extração (SFE_I e SFE_II), mantendo inalterada respectivamente: *i*) a relação $F_{Q_{CO_2}}/F$ e *ii*) o tempo de extração.



Figura 4.5 - Comparação das OECs obtidas para leitos de diferentes diâmetros para ensaios realizados a 250 bar e 30°C

As equações propostas neste trabalho constituem um passo importantíssimo para o estudo do aumento de escala, visto que, através delas, foi possível obter OEC_S idênticas em outra unidade de extração, conhecendo-se a partir de uma unidade de extração de referência os valores das variáveis de processo (massa de alimentação, geometria do leito e a vazão de solvente).

4.9 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DOS PARÂMETROS DE PROCESSOS

Na Tabela 4.4 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos através do ajuste das OECs a um spline linear, são mostrados também os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais os modelos de SOVOVÁ [1994], GOTO *et al.* [1993] e TAN & LIOU [1989] junto com os seus respectivos desvios médios quadráticos (DMQ). Para o modelo de SOVOVÁ [1994] o maior valor de Y_{CER} foi usado como uma estimativa da solubilidade do extrato de funcho em CO₂. Nas OECs obtidas na SFE_I, observou-se que o aumento da relação H_B/D_B , promoveu um crescimento linear entre os parâmetros de processo, exceto para o modelo de TAN & LIOU que apresentou uma diminuição do coeficiente de dessorção. Na SFE_I e SFE_II foram avaliados respectivamente, os efeitos da relação H_B/D_B e o da vazão de solvente. Observa-se que em ambos os casos, os efeitos atribuíram diferenças consideráveis tanto entre os parâmetros cinéticos como entre a maioria dos parâmetros de processo. No entanto, comparando-se a significância dos efeitos para cada unidade, verifica-se que, de maneira geral, o efeito da vazão de solvente para SFE_II foi

Tabela 4.4 - Parâmetros cinéticos e parâmetros dos modelos de Sovová, Goto *et al.* e Tan & Liou para o sistema funcho + CO₂.

						Modelos							
			Parâmetros Cinéticos			SOVOVÁ			GOTO et al.			TAN & LIOU	
H_B/D_B	$Q_{CO2} \times 10^5$ (kg/s)	SFE	$M_{CER} \times 10^7$ (kg/s)	t _{CERsp} /60 (s)	Y _{CER} (kg/kg)	k_{YA} (s ⁻¹)	t _{CER} /60 (s)	DMQ	k	φ	DMQ	$k_d \times 10^4$ (s ⁻¹)	DMQ
0,53	13,3	II	10,5	48,27	0,0079	0,047	36,12	0,07	0,404	0,088	0,01	3,68	0,01
0,53	5,30	Π	6,83	62,10	0,0132	0,196	29,77	0,58	0,40	0,17	0,26	2,35	0,16
2,21	8,33	Ι	6,84	60,51	0,0087	0,066	38,30	0,46	0,437	0,108	0,27	2,24	0,36
4,42	8,33	Ι	8,83	83,93	0,011	0,083	51,42	0,95	0,476	0,153	0,49	1,28	0,90
8,84	8,33	Ι	11,67	127,83	0,016	0,133	51,80	3,6	0,440	0,202	3,5	0,93	1,92

A Figura 4.6 compara OECs experimentais com as curvas ajustadas. Os modelos de GOTO *et al.* e TAN & LIOU descreveram satisfatoriamente os dados experimentais, enquanto que o modelo do SOVOVÁ não descreveu o período de CER, em razão disso apresentou os maiores DMQ (Tabela 4.4). Apesar dos modelos GOTO *et al.* e de TAN & LIOU terem apresentados bons ajustes aos dados experimentais, a relação entre os parâmetros destes modelos com as variáveis operacionais e a geometria do leito não são diretamente relacionadas. Em razão disso se torna difícil realizar um estudo apropriado a partir dos parâmetros destes modelos, para o estudo do aumento de escala.



Figura 4.6 - Comparação entre OECs experimentais e as ajustadas para SFE realizadas a 250 bar, 30°C e 8,33 × 10⁻⁵ kg/s de CO₂. (a) SFE_I e (b) SFE_II

4.10 - MEDIDAS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Na Tabela 4.5 encontram-se os dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema extrato de funcho + CO₂, medidos nos intervalos de temperatura de 303 a 333 K. Foram observados nestes experimentos, equilíbrios do tipo: líquido–vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). Para as frações mássicas de 0,1386 a 0,2954 foi registrada a formação do equilíbrio líquido/vapor. Nas frações mássicas 0,4564; 0,6875; 0,9713 e 0,9805 verificou-se a ocorrência do equilíbrio LLV. Nas frações mássicas 0,3048; 0,3323; 0,3740; 0,9713 e 0,9805 observou-se a ocorrência do equilíbrio LL. Observou-se que, as pressões de transições aumentaram linearmente com aumento da temperatura.

Fração mássica de CO ₂ %	Tipo de Equilíbrio [*]	Pressão /bar			
		Temperatura/K			
	-	303 ± 0,03	313 ± 0,02	323 ± 0,01	$333 \pm 0,07$
13,86	LV	$47,42 \pm 0,3$	$56,\!29\pm0,\!2$	$64,04 \pm 0,1$	71,45 ± 0,07
16,58	LV	$53,\!78\pm0,\!2$	$60,\!49\pm0,\!3$	$69,\!80\pm0,\!2$	$77,\!68\pm0,\!1$
20,48	LV	$65,\!87\pm0,\!09$	$77,\!14\pm0,\!05$	$88,02\pm0,2$	99,39 ± 0,1
23,33	LV	$64,\!64 \pm 0,\!04$	$78,\!26\pm0,\!04$	$92,\!59\pm0,\!1$	$107,71\pm0,5$
28,44	LV	$72,1 \pm 0,6$	$88,52\pm0,1$	$105,\!79\pm0,\!2$	$123,56 \pm 0,2$
29,54	LV	$70,21 \pm 0,1$	$89,\!26\pm0,\!08$	$109,99\pm0,2$	$130,\!53\pm0,\!1$
30,48	LL	$82,83 \pm 0,2$	$106,\!97\pm0,\!2$	$127{,}51\pm0{,}3$	$146,37\pm0,2$
33,23	LL	$99,\!28\pm0,\!1$	$119,\!57\pm0,\!1$	$138,3\pm0,1$	$160,4\pm0,3$
37,40	LL	$174,32 \pm 0,2$	$180,5\pm0,3$	$194,4\pm0,1$	$209,76\pm0,4$
45,64	LLV	$69,21 \pm 0,4$	-	-	-
68,75	LLV	69,38±0,3	$85,\!49\pm0,\!07$	-	-
97,13	LL	$194,04 \pm 0,01$	$205,\!15\pm0,\!1$	$220,\!4\pm0,\!2$	-
97,13	LLV	69,68 ± 0,6	$80,15 \pm 0,1$	-	-
98,05	LL	$98,\!38\pm0,\!3$	-	-	-
98,05	LLV	$70,15 \pm 0,1$	-	-	-

Tabela 4.5 - Dados experimentais para o equilíbrio de fases para o sistema extrato de funcho + CO₂.

* LV - Liquido -vapor; LL - Líquido - líquido; LLV - Líquido - líquido - vapor.

Na Figura 4.7 encontra-se o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema extrato de funcho + CO_2 determinado nos intervalos de temperatura de 303 a 333 K. O equilíbrio de fases LLV foi observado somente nas isotermas de 303 e 313 K.



Figura 4.7 - Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema extrato funcho + CO_2 ; onde: O= equilíbrio líquido-vapor (LV); \Box = equilíbrio líquido-líquido (LL) e Δ = equilíbrio líquido-líquido-vapor (LLV)

4.11 - CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a época de colheita da matéria-prima é um parâmetro importante no projeto do processo.

A condição operacional que maximiza o rendimento global encontra-se na pressão de 250 bar e temperatura de 30 °C. O extrato obtido por SFE, quando comparado com o óleo volátil obtido por hidrodestilação, co-extraiu outras substâncias potencialmente valiosas aumentando assim o rendimento global do processo em aproximadamente cinco vezes, o que comprova a preciosidade desta técnica, bem como atribui um maior valor comercial ao produto. A extração com etanol produziu um rendimento semelhante a SFE, no entanto a remoção do etanol do extrato de funcho acrescentaria um custo ao produto final, além disso, seriam associadas algumas perdas de aroma e sabor.

Todos os experimentos cinéticos apresentam um comportamento linear. A maior quantidade de óleo volátil é retirada no inicio do processo, logo o fracionamento dos extratos pode ser facilmente obtido.

A geometria do leito (H_B/D_B) , a relação entre o consumo do solvente e a quantidade de alimentação $(F_{Q_{CO_2}}/F)$ deveriam ser consideradas como variáveis em um projeto de processo SFE.

Na modelagem matemática das OECs verificou-se, que os modelos de GOTO *et al.* [1993] e TAN & LIOU [1989] apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais.

Observou-se experimentalmente a formação de equilíbrio de fases do tipo: LV, LL e LLV.

Finalmente, concluí-se que as equações propostas neste trabalho constituem um passo importantíssimo para o estudo do aumento de escala, visto que, através delas, foi

possível obter OEC_S idênticas em outra unidade de extração, conhecendo-se a partir de uma unidade de extração de referência os valores das variáveis de processo (massa de alimentação, geometria do leito e a vazão de solvente).

4.12 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o procedimento de aumento de escala, para o funcho e outros sistemas considerando diferentes massas de alimentação.

Testar as equações propostas neste trabalho (Eq. 4.2 e 4.3), para o estudo de aumento de escala de outros sistemas.

Uma vez que o extrato de funcho é formado por uma fração leve (óleo volátil) e uma fração pesada (ácidos graxos), é necessário um estudo adicional da etapa de separação, utilizando a técnica de separação fracionada.

Estudar as propriedades funcionais dos diferentes extratos do funcho.

Estudar a viabilidade econômica do processo de SFE de funcho.

Capítulo 5

LISTA DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA

5.1 - ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

MOURA, L. S.; CARVALHO-JUNIOR, R. N.; STEFANINI, M. B; MING, L. C.; MEIRELES, M. A. A. Process Design Data for The Supercritical Fluid Extraction of Fennel (*Foeniculum vulgare*) Oil: Global Yield, Composition and Kinetic Data. Submetido em 3/6/2004 ao Journal of Supercritical Fluids.

5.2 - TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., CONDORI, S. Q., ROSA, P. T. V. R., MING, L. C., MEIRELES, M. A. A. Determination of the Global Yields for the System Fennel (*Foeniculum vulgare*) + CO_2 In: 6th International Symposium on Supercritical Fluids - 6th ISSF 2003 (28 a 30 de Abril), Versailles. **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**. Nanci, França: International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, v. Tome 1, p. 225-230.

MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., LEAL, M. C. F., MEIRELES, M. A. A.Calculating Thermo-Physics Properties of Essential Oils Components Using Group Contribution Methods: Software Development In: IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercríticos - IV EBFS 2001 (09 a 11 de Outubro), Salvador, BA. Livro de Resumos do IV Encontro Brasileiro sobre Fluidos Supercríticos - EBFS2001, p.291-296.

MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., MEIRELES, M. A. A., ARAÚJO, M. E. Seleção de Métodos Preditivos de Propriedades Físicas de Substâncias Termosensíveis In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2000; XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering - IACChE; I Brazilian Congress of Phase Equilibrium and Fluid Properties for Chemical Process Design 2000 (24 a 27 de Setembro), Águas de São Pedro. CD-ROM do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2000; XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering - IACChE; I Brazilian Congress of Phase Equilibrium and Fluid Properties for Chemical Engineering - IACChE; I Brazilian Congress of Phase Equilibrium and Fluid Properties for Chemical Engineering - IACChE; I Brazilian Congress of Phase Equilibrium and Fluid Properties for Chemical Process Design, p. 91.

5.3 – TRABALHOS RESUMIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

MOURA, L. S., MARTÍNEZ, J., MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction kinetics from fennel (*Foeniculum vulgare*) In: 11th Symposium & Exhibition on Supercritical Fluids Chromatography, Extraction, and Processing, 2004, Pittsburgh. Final **Program: the Symposium & Exhibition on Supercritical Fluids Chromatography, Extraction, and Processing**. Cincinnati, EUA: Supercritical Conferences, p. 227.

MOURA, L. S., CORAZZA, M. L., CARVALHO JÚNIOR, R. N., CARDOZO FILHO, L., MEIRELES, M. A. A. Medida Experimental da Solubilidade do Óleo de Funcho (*Foeniculum vulgare*) em Dióxido de Carbono In: 5° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos, 2003, Campinas. **CD-ROM do 5° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos**.

MOURA, L. S., STEFANINI, M. B., CARVALHO JÚNIOR, R. N., MARQUES, M. O. M., MING, L. C., MEIRELES, M. A. A. Estudo do Efeito da Maturação da Semente no Rendimento Global para o Sistema Funcho (*Foeniculum vulgare*) + CO₂ In: IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV, 2003, Valparaíso, Chile: IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV.

MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., LEAL, M. C. F., ARAÚJO, M. E., MEIRELES, M. A. A. Cálculo do Coeficiente de Atividade a Diluição Infinita para Compostos de Produtos Naturais In: 4° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Alimentos para o Século 21, Desafios e Tendências para a América Latina 2001 (12 a 15 de Novembro), Campinas. Livro de Resumos do 40. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos para o Século 21, Desafios e Tendências para a América Latina América Latina , 2001. p.157.

5.4 – SOFTWARE DESENVOLVIDO

MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., LEAL, M. C. F., MEIRELES, M. A. A. **MODEque**, 2003. O MODEque foi programado em Fortran 77 e a interface gráfica foi construída em Visual Basic 6. O Programa é usado para o cálculo do coeficiente de atividade e para o cálculo dos parâmetros dos modelos de Wilson, van Laar, NRTL e UNIQUAC a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases a baixas pressões.

5.5 - CO-ORIENTAÇÃO

Os trabalhos, listados a seguir, foram desenvolvidos pelo graduando em engenharia elétrica Marcelo C. F. Leal, que co-orientei.

LEAL, M. C. F., MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de um Software para Cálculo de Propriedades Termodinâmicas através da Equação de Estado de Peng-Robinson In: XI Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2003, Campinas. CD-Rom XI Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2003, p.153.

LEAL, M. C. F., MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de um Software para Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquidovapor a Baixa Pressão In: X Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2002, Campinas. **CD-Rom X Congresso Interno de Iniciação Científica**, 2002, p.162–162.

LEAL, M. C. F., MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de Software para Cálculo de Propriedades Termo-Físicas por Métodos de Contribuição de Grupo In: IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2001 (27 a 28 de Agosto), Campinas. **CD-Rom do IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp**, 2001, p.173-174.

5.6 - PRODUÇÃO EM CO-AUTORIA

5.6.1 - ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

CARVALHO JÚNIOR, R. N., MOURA, L. S., ROSA, P. T. V. R., MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction from Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. Submetido em 15/6/2004 ao **Journal of Supercritical Fluids**.

5.6.2 - TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

CARVALHO JÚNIOR, R. N., MOURA, L. S., CONDORI, S. Q., ROSA, P. T. V. R., MING, L. C., MEIRELES, M. A. A. Determination of the Global Yield Isotherms for the System Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) + CO_2 In: 6th International Symposium on Supercritical Fluids - 6th ISSF 2003 (28 a 30 Abril), Versailles. **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**. Nanci, França: International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, v. Tome 1, p.129-34.

5.6.3 - TRABALHOS RESUMIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

STEFANINI, M. B., MING, L. C., MARQUES, M. O. M., FACANALI, R., MEIRELES, M. A. A., MOURA, L. S. Compounds of Several Parts of Fennel (*Foeniculum vulgare* var. dulce) In: III International Symposium Breeding Research on Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal and Aromatic Plants and Condiments, 2004, Campinas. **Program & Abstracts: III International Symposium Breeding Research on Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal American Symposium on the Production of Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal and aromatic Plants and Condiments, v. 1, p. A0310-A0310.**

STEFANINI, M. B., MING, L. C., MARQUES, M. O. M., MEIRELES, M. A. A., MOURA, L. S., MARCHESE, J A Productivity, Yield and Composition of the Essential Oil in Seeds of Fennel (*Foeniculum vulgare* var. dulce) in the Season of the Year In: III International Symposium Breeding Research on Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal and aromatic Plants and Condiments, 2004, Campinas. **Program & Abstracts: III International Symposium Breeding Research on Medicinal Plants & II Latin American Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal and aromatic Plants and Condiments, 2004, Campinas. Program & Abstracts: III International Symposium Breeding Research on Medicinal Plants & II Latin American Symposium on the Production of Medicinal and aromatic Plants and Condiments, p. A0341-A0341.**

CARVALHO JÚNIOR, R. N., MOURA, L. S., CONDORI, S. Q., ROSA, P. T. V. R., MING, L. C., MEIRELES, M. A. A. Cinética da Extração Supercrítica do Extrato de Alecrim (*Rosmarinus officinalis*) Usando Dióxido de Carbono Supercrítico In: 5° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos, 2003, Campinas. **CD-ROM do 5° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos**.

CONDORI, S. Q., MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., ROSA, P. T. V. R., MEIRELES, M. A. A. Seleção das Condições Operacionais na Extração de Solutos de Cravo-da-Índia, Funcho, Artemísia e Alecrim Usando CO₂ Supercrítico como Solvente: Determinação do Ponto de Inversão do Rendimento Global In: 5° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos, 2003, Campinas. **CD-Rom do 5° Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos-Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos**.

CARVALHO JÚNIOR, R. N., MOURA, L. S., MEIRELES, M. A. A. Desenvolvimento de uma Metodologia para o Cálculo Parâmetros da Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson Usando os Dados de Densidade em Substituição ao Uso de Propriedades Críticas In: IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV, 2003, Valparaíso, Chile. **IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV**.

5.6.4 – SOFTWARES

LEAL, M. C. F., MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., MEIRELES, M. A. A. **Termofis**, 2002. Termofis foi programado em Delphi, e é utilizado para a predição de propriedades termofísicas de substancias puras tais como: temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico pressão de vapor e fator acêntrico.

CARVALHO JÚNIOR, R. N., MOURA, L. S., LEAL, M. C. F., MEIRELES, M. A. A. **TermoDI**, 2004. O TermoDI é utilizado para calcular a viscosidade do CO_2 , calcular a função alfa e as propriedades termodinâmicas do CO_2 e de substâncias puras. As propriedades calculadas são: pressão de vapor, volume molar, densidade, fator de compressibilidade, fugacidade, entropia, entalpia, capacidade calorífica a pressão constante e coeficiente de Joule Thonson. O software também gera diagramas PVT e PHT. Este programa foi desenvolvido em Fortran 77 e a interface gráfica foi construída em Visual Basic 6.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKGÜN, M.; AKGÜN, N. A.; DINÇER, S. Phase Behavior of Essential Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide. J. Supercrit. Fluids, n. 15, p. 117 - 125, 1999.
A.O.A.C. Official Methods of Agricultural Chemistes 16th Ed. Washington. 1995.

- ARAÚJO, M. E. Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng – Robinson. Campinas, 1997, 314p.Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – FEA, UNICAMP.
- ASAE Standards. Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving. ASAE, S319.3, 547, 1998.
- BRAGA, M. E. M. Extração Supercrítica de Curcuminóides de Curcuma longa L. com Mistura de CO₂/etanol/isopropanol, e Avaliação das Propriedades Funcionais do Extrato. Campinas, 2001. 183p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - FEA, UNICAMP.
- BRENDER, T.; GRUENWALD, J.; JAENICKE, C.; Herbal Remedies, Phytopharm Consulting. Institute for Phytopharmaceuticals, 2 nd Ed., Schaper & Brümmer GmbH & Co., Salzgitter, Berlin, Germany, 1997, CD-Rom.
- BRUNNER, G. Gas extraction: an Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. 1^a .Ed. Darmstadl, Alemanha: Steinkopff, 1994. 387p.
- CANELA, A. P. R. F. Estudo da Cinética de Extração Supercrítica das Substâncias Presentes na Microalga Spirulina maxima. Campinas, 2001. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

- CORAZZA, M. L. Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do limoneno em CO₂-SC. Maringá, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UEM.
- CORAZZA, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C.; DARIVA, C. High Pressure Phase Equilibria of Related Substances in the Limonene Oxidation in Supercritical CO₂. J. Chem. Eng. Data, n. 48, p. 354 - 358, 2003.
- DARIVA, C. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos: Dados Experimentais e Modelagem SAFT. Rio de Janeiro, 2000. Tese (Doutor em Engenharia Química) - COPPE, UFRJ.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure Fluid-phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). Fluid Phase Equilibria, v. 120, p. 213 282, 1995.
- ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical Models for Supercritical Extraction of Olive Husk oil. J. Supercrit. Fluids, n. 16, p. 43 58, 1999.
- FORNARI, R. E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. "High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1983-1987)". Fluid Phase Equilib, v. 57, p. 1 33, 1990.
- FRANÇA, L. F. Estudo do Aproveitamento dos Carotenos das Fibras Resultante da Prensagem na Indústria do Óleo de Palma, pela Extração com CO₂ Supercrítico. Campinas, 1999. 149p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - FEA, UNICAMP.
- FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (Mauritia flexuosa), a Fruit from the Amazon Region. J. Supercrit. Fluids, v.14, p.247 – 256, 1999.

- FREUND, R.J.; LITTELL, R. C.; SAS System for Regression. SAS. Series in Statistical Applications, 2^a Ed.; SAS Institute: Carry, NC, 1995, p. 211.
- GÁMIZ-GRACIA, L.; CASTRO, M. D. L. Continuous Subcritical Water Extraction of Medicinal Plant Essential Oil: Comparison with Convectional Techniques. Talanta, n. 51, p. 1179 - 1185, 2000.
- GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. J. Chem. Eng. Japan, n. 26, p. 401 407, 1993.
- GUILLÉN, M. D.; MANZANOS. M .J. A. Study of Several Parts of the Plant Foeniculum vulgare as a Source of Compounds with Industrial Iterest. Food Res. Int, v.1, n. 29, p. 85 - 88, 1996.
- JACOBS, M. B. The Chemical Analysis of Food and Food Products, 3^a Ed.; Robert Krieger Publishing: New York, 1973.
- JAHROMI, B. N. Tartifizadeh, S. Khabnadideh, Comparison of Fennel and Mefenamic Acid for the Treatment of Primary Dysmenorrhea, Int. J. Gynec. Obstet, n. 80, p. 153-157, 2003.
- KARNICK, C. R. Pharmacopoeial Standards of Herbal Plants. Delhi: Sri. Atguru Publications, v. 2-71, p. 139 - 141, 1994.
- KIM, K. H.; HONG, J. Equilibrium Solubilities of Spearmint Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide. Fluid Phase Equilib, n. 164, p. 107 - 115, 1999.
- KING, M. B.; BOTT, T. R. Extraction of Natural Products Using Near-critical Solvents, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1993. 325p.
- KUBECZKA, K. H.; BOHN, I. New Constituents from the Essential Oils of *Pimpinella* Species. **Prog. Essent. Oil Res**, v. 1, p. 278 298, 1986.

LEUNG A.Y.; FOSTER, S. Encyclopaedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics, John Wiley and Sons, Inc; second ed.; New York, 1996.

MARANCA, G. Plantas aromáticas na alimentação. São Paulo: Nobel, 1985, 123p.

- MARTÍNEZ, J. Estudo de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólidofluído Durante Processos de Extração Supercrítica. Campinas, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP
- MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. Ind. Eng. Chem. Res, n. 42, p. 1057 -1063, 2003.
- MARTINS, E. R.; CASTRO, D. M.; CASTELLANI, D. C.; DIAS, J. E. Plantas Medicinais. 2^a reimp.Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Editora UFV, 1998, 220p

MATHIAS, P. M, KLOTZ, H.C.; PRAUSNITZ, J. M. Equation of State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: the Problem of Invariance, **Fluid Phase Equilib**, n. 67, p. 31 -, 2002.

- MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2^{ed}, Butterworth-Heinemann: London, 1994.
- MIRA, B.; BLASCO, M.; BERNA, A.; SUBIRATS, A. Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil from Orange Peel. Effect of Operation Conditions on the Extract Composition. J. Supercrit. Fluids, n. 14, p. 95 - 104, 1999.
- MONTEIRO, A. R. Extração do Óleo Essencial/Oleoresina de Gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) com CO₂ supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das
variáveis de processo. Campinas, 1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) -Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

- MOURA, L. S.; CARVALHO, R. N. J.; MEIRELES, M. A. A.; ARAÚJO, M. E. Seleção de Métodos Preditivos de Propriedades Físicas de Substâncias Termosensíveis.
 Proceedings XIV Braz. Cong. Chem. Eng, COBEQ, 2000, CD-Rom
- MUCKENSTURM, D. F.; FOECHTERLEN, D.; REDURON, J. P.; DANTON, P.;
 HILDEBRAND, M. Phytochemical and Chemotaxonomic Studies of Foeniculum.
 Biochem. Syst. Ecology, vol. 25, n. 4, p. 353 358, 1997.
- OLIVEIRA, A. L. Extração Supercrítica de Óleo Aromático de Café Torrado. Campinas, 2001 Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.
- OLIVEIRA, F.; AKISUE, G.; AKISUE, M. K. Farmacognosia. 1^a ed. São Paulo Ed. Atheneu, 1998, 412p.
- PAPAMICHAIL, I.; LOULI, V.; MAGOULAS, K. Supercritical Fluid Extraction of Celery Seed Oil. J. Supercrit. Fluids, n. 18, p. 213 226, 2000.
- PASQUEL-RUIZ, A. P. Extração dos Glicosídeos da Estévia com Fluidos
 Pressurizados. Campinas, 1999, p. 170. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) FEA, UNICAMP.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A. New two Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundament, n. 15, p. 59 64, 1976.
- PETERSON, L. The New Rural Industries; 2002; http://www.rirdc.gov.au/pub/handbook/ fenneloil.html (acessado em agosto de 2002).
- PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid – Phase Equilibria, 2° Ed Prentice Hall, Inc. 1986.

- RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Double Retrograde Vaporization in a multi-component System: Ethane + Orange Peel Oil. **J. Supercrit. Fluids**, n. 29, p. 69 - 75, 2004.
- RAEISSI, S.; PETERS, C. J. On the Phenomenon of Double Retrograde Vaporization: multi-dew Point Behavior in the Binary System Ethane + Limonene. Fluid Phase Equilib, n. 91, p. 33 - 40, 2001.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodinamics of Solutions, V. Chem. Rev, v. 44, p. 233 244, 1949.
- REVERCHON, E.; DAGHERO, J.; MARRONE, C.; MATTEA, M.; POLETTO, M. Supercritical Fractional Extraction of Fennel Seed Oil and Essential Oil: Experiments and Mathematical Modeling. **Ind. Eng. Chem. Res,** n. 38, p. 3069 3075,1999.
- RODRIGUES, V. M.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; PENTENATE, A. J.;
 MEIRELES, M. A. A. Supercritical Extraction of Essential Oil from Aniseed
 (*Pimpinella anisum L*) Using CO₂: Solubility, Kinetics, and Composition Data. J.
 Agric. Food Chem, n. 51, p. 1518 1523, 2003.
- RODRIGUES, V. M.; SOUSA, E. M.B. D.; MONTEIRO, A. R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the Solubility of Extracts from Vegetable raw Material in Pressurized CO₂: A pseudo-ternary Mixture formed by Cellulosic Structure + Solute + solvent. J. Supercrit. Fluids, n. 22, p. 21 -36, 2002.
- SANDLER, S .I. Chemical and Engineering Thermodynamics 2^a Ed., John Wiley & Sons, New York, 1989. 622p.
- SCHEFFER, M. C. Roteiro para Estudo de Aspectos Agronômicos das Plantas Medicinais Selecionadas pela Fitoterapia do DUS-PR/CEMEPAR.SOB informe. v. 10 - 11, n.1 - 2, p. 29 - 31, 1992.

- SILVA, E. A.; CARDOZO-FILHO, L.; WOLFF, F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the Supercritical Desorption of Orange Essential Oil from a Silica-Gel Bed. Braz. J. Chem. Eng. 2000, v. 17, n.3, p. 283-296, 2000.
- SIMÁNDI, B.; SASS-KISS, A.; CZUKOR, B.; DEÁK, A.; PRECHL, A.; CSORDÁS, A.; SAWINSKY, J. Pilot-scale Extraction and Fractional Separation of Onion Oleoresin Using Supercritical Carbon Dioxide. J. Food Eng, n. 46, p. 183 - 188, 2000.
- SIMÁNDI, B.; DEÁK, A.; RÓNYAI, E.; YANXIANG, G.; VERESS, T.;
 LEMBERKOVICS, E.; THEN, M.; SASS-KISS, A.; VÁMOS-FALUSI, Z.
 Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Fractionation of Fennel Oil. J. Agric.
 Food Chem, n. 47, p. 1635 1640, 1999.
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation the State. Chem. Eng. Sci, v. 27, p. 1197 - 1203, 1972.
- SOUSA, A. R. S.; RAEISSI, S.; AGUIAR RICARDO, A.; DUARTE, C. M. M. High Pressure Phase Behavior of the System Ethane + Orange Peel Oil. J. Supercrit. Fluids, n. 29, p. 59 - 67, 2004.
- SOUSA, M. B.; MATOS, E. O.; MATOS, F. J. A.; MACHADO, M. I. L.; CRAVEIRO, A.
 A. Constituintes Químicos Ativos em Plantas Medicinais Brasileiras. Edições UFC/Laboratório de produtos Naturais, Fortaleza, Brasil, 1991, 441p.
- SOUZA, A. T.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO FILHO, L.; GUIRARDELLO, R.;
 MEIRELES, M. A. A. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO₂. J. Chem. Eng. Data, n. 49, p. 352 356, 2004.
- SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂: I. Modeling of Extraction Curves. **Chem. Eng. Sci**, v. 3, n. 49, p. 409 414, 1994.

- STEFANINI, M. B. Rendimento e composição dos óleos essenciais em funcho (*Foeniculum vulgare* Mill.), em diferentes estádios de desenvolvimento e épocas de colheita. Botucatu, 2002, p. 56. Relatório Científico de Pós-Doutorado (PROCESSO FAPESP Nº 00/08372-4) Vinculado ao Projeto Temático 1999/01962-1. FCA, UNESP.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Components and Mixtures. **Can. J. Chem. Eng**, n. 64, p. 334 - 340, 1986.
- TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions, AIChe J, v. 35, n.6, p. 1029 1031, 1989.
- VIEIRA DE MELO, S. A. B. Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO₂ Supercrítico. Rio de Janeiro, 1997. Tese (Doutor em Engenharia Química) - COPPE, UFRJ.
- WICHTEL, M.; BISSET, N. G. Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals. Stuttgart: Medpharm scientific publishers, 1994.
- XU, Q.; WAGNER, KLAUS-D.; DAHMEN, N. Vapor-liquid Equilibria of Different Lactones in Supercritical Carbon Dioxide. J. Supercrit. Fluids, v. 26, p. 83 93, 2003.
- YODA, S. K. Estudo da Cinética de Extração dos Glicosídeos da Stevia rebaudiana
 Bertoni com Mistura CO₂ + água. Campinas, 2001. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

ANEXO A

Dados experimentais e o ajuste das curvas de extração ao spline

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	99,42	1,0832	1,0832	3,61
40	198,85	0,7697	1,8529	6,18
50	248,56	0,287	2,1399	7,13
60	298,27	0,2346	2,3745	7,91
70	347,98	0,1927	2,5672	8,56
80	397,70	0,1685	2,7357	9,12
90	447,41	0,152	2,8877	9,63
100	497,12	0,1519	3,0396	10,13
110	546,83	0,0981	3,1377	10,46
120	596,54	0,0971	3,2348	10,78
130	646,26	0,0889	3,3237	11,08
140	695,97	0,0753	3,399	11,33
150	745,68	0,08	3,479	11,60
160	795,39	0,0878	3,5668	11,89
170	845,10	0,048	3,6148	12,05
180	894,82	0,0615	3,6763	12,25
190	944,53	0,0274	3,7037	12,35

Tabela 1 A1. Dados cinéticos da SFE_I utilizando-se a relação H_B/D_B=2,21.

SFE_I com 0,03 kg de funcho: 250 bar/30°C e ${\rm Q}_{\rm co2}{=}8,29$ $\times\,10^{-5}\,kg/s.$

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

		Sui	n of	Mean	
Source	DF	Squares	Square	F Value	Prob>F
Model	2	16.50242	8.25121	903.886	0.0001
Error	15	0.13693	0.00913		
C Total	17	16.63935			
	Root MSE	0.09554	R-square	0.9918	
	Dep Mean	2.76758	Adj R-sq	0.9907	
	C.V.	3.45224			

			Para	ameter	Standa	ard T for	но:
Variable	DF		Estimate		Error B	Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1		0.142879	0.076	51426	1.867	0.0815
TMIN	1		0.039624	0.001	52557	25.973	0.0001
AL1	1	-	0.030361	0.001	90716	-15.920	0.0001
		OBG	ጥΜΤΝ	MEVT	лт 1	<u>Μ፫</u> ΥͲሀአሞ	MDEC
		1			0 000		0 14200
		1	20	1 0022	0,000	0,14200	-0,14200
		2	20	1,0832	0,000	0,93536	0,14/84
		3	40	1,8529	0,000) 1,/2/84	0,12506
		4	50	2,1399	0,000	2,12409	0,01581
		5	60	2,3745	0,000	2,52033	-0,14583
		6	70	2,5672	7,030	2,70314	-0,13594
		7	80	2,7357	17,030) 2 , 79577	-0,06007
		8	90	2,8877	27,030	2,88840	-0,00070
		9	100	3,0396	37,030	2,98103	0 , 05857
		10	110	3,1377	47,030	3,07366	0,06404
		11	120	3,2348	57,030	3,16629	0,06851
		12	130	3,3237	67,030) 3 , 25892	0,06478
		13	140	3,3990	77,030) 3 , 35155	0,04745
		14	150	3,4790	87,030	3,44418	0,03482
		15	160	3,5668	97,030	3,53682	0,02998
		16	170	3,6148	107,030	3,62945	-0,01465
		17	180	3,6763	117,030	3,72208	-0,04578
		18	190	3,7037	127 , 030	3,81471	-0,11101

Parameter Estimates

Etapa não Linear

	Non-Linear Least Squares Iterative Phase							
	I	Dependent	Variable MEXT	Method: Gau	ss-Newton			
Iter	в0	В1	В2	KNOT1	Sum of Squares			
0	0.148793	0.039624	-0.030361	62.970250	0.137558			
1	0.142879	0.039624	-0.030361	62.970255	0.136929			
NOTE:	Convergence	criterion	met.					

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	154.37373649	38.59343412
Residual	14	0.13692888	0.00978063
Uncorrected Total	18	154.51066537	
(Corrected Total)	17	16.63935025	

Parameter	Estimate	Asymp	totic	Asym	ptotic 9	5 %
			Std. Erro	r	Confiden	ce Interval
					Lower	Upper
в0	0.14	4287931	0.082641277	8 -0.0343	68185 (0.320126805
B1	0.03	3962414	0.002053239	1 0.0352	20389 (0.044027887
В2	-0.03	3036106	0.002180180	7 -0.0350	37073 -0	0.025685049
KNOT1	62.9	7025542	3.065296093	0 56.3958	64646 6	9.544646199

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	в0	B1	В2	KNOT1
в0	1	-0.844736791	0.7955517319	0.2855754853
B1	-0.844736791	1	-0.941774692	0.639149516
B2	0.7955517319	-0.941774692	1	0.424400929
KNOT1	0.2855754853	-0.639149516	0.424400929	1

Tabela 2 A1. Dados cinéticos da SFE_I utilizando-se a relação H_B/D_B=2,21 (duplicata).

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
12	59,81	1,0024	1,0024	3,34
27	134,58	0,7006	1,703	5,68
42	209,34	0,4524	2,1554	7,18
57	284,10	0,3582	2,5136	8,38
72	358,87	0,2734	2,787	9,29
87	433,63	0,2223	3,0093	10,03
102	508,40	0,19	3,1993	10,66
117	583,16	0,1524	3,3517	11,17
132	657,92	0,1461	3,4978	11,66
147	732,69	0,0889	3,5867	11,96
162	807,45	0,0721	3,6588	12,20
177	882,22	0,0527	3,7115	12,37

SFE_I com 0,03 kg de funcho (duplicata): 250 bar/30°C e Q_{co2} =8,31 × 10⁻⁵ kg/s.

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

		Sui	m of	Mean	
Source	DF	Squares	Square	F Value	Prob>F
Model	2	15.29726	7.64863	276.395	0.0001
Error	10	0.27673	0.02767		
C Total	12	15.57399			
	Root MSE	0.16635	R-square	0.9822	
	Dep Mean	2.62896	Adj R-sq	0.9787	
	C.V.	6.32765			

Parameter Estimates

			Para	ameter	Standard	T for H	10:
	Variable	DF	Est	timate	Error	Paramete	er=0 Prob >
T							
INTERC	EP 1	0.	301915	0.121	44354	2.486	0.0322
TMIN	1	0.	042499	0.002	91945	14.557	0.0001
AL1	1	-0.	033747	0.003	86680	-8.727	0.0001
		OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
		1	0	0,0000	0,000	0,30191	-0,30191
		2	12	1,0024	0,000	0,81190	0,19050
		3	27	1,7030	0,000	1,44938	0,25362
		4	42	2,1554	0,000	2,08686	0,06854
		5	57	2,5136	0,000	2,72434	-0,21074
		6	72	2,7870	13,958	2,89079	-0,10379
		7	87	3,0093	28,958	3,02207	-0,01277
		8	102	3,1993	43,958	3,15335	0,04595
		9	117	3 , 3517	58,958	3,28462	0,06708
	1	0	132	3,4978	73,958	3,41590	0,08190
	1	1	147	3 , 5867	88,958	3,54718	0,03952
	1	2	162	3,6588	103,958	3,67846	-0,01966
	1	3	177	3,7115	118 , 958	3,80973	-0,09823

Etapa não Linear

Exp. 16 duplicata de 30 g: 250 bar/30°C Exp13

		Non-Linear L	east Squares	Iterative Phas	se
	Ι	Dependent Varia	ble MEXT Me	ethod: Gauss-Ne	ewton
Iter	В0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.335729	0.040366	-0.032430	58.042200	0.461936
1	0.301915	0.042499	-0.033747	58.042219	0.276728
2	0.301915	0.042499	-0.033747	58.042219	0.276728
NOTE:	Convergence	criterion met.			

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT Source DF Sum of Squares Mean Square

		-	-
Regression	4	105.14596126	26.28649031
Residual	9	0.27672791	0.03074755
Uncorrected Total	13	105.42268917	
(Corrected Total)	12	15.57398515	

Parameter	Estimate	Asymptotic	Asymptotic 95 %		
		Std.	Error	Confidence	Interval
				Lower	Upper
в0	0.30191508	0.1320052482	0.003295919	0.600534237	
В1	0.04249873	0.0038473888	0.033795257	0.051202201	
В2	-0.03374690	0.0042492480	-0.043359452	-0.024134355	
KNOT1	58.04221862	5.7825771581	44.961008982	71.123428260	

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	в0	B1	B2	KNOT1
в0	1	-0.804422029	0.7283463454	0.2440813182
B1	-0.804422029	1	-0.905428145	-0.60018758
В2	0.7283463454	-0.905428145	1	0.2826570805
KNOT1	0.2440813182	-0.60018758	0.2826570805	1

Tabela 3 A1. Dados cinéticos da SFE_I utilizando-se a relação H_B/D_B=4,42.

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	95,56	1,6425	1,6425	2,74
40	191,13	1,0778	2,7203	4,53
60	286,69	0,9057	3,626	6,04
80	382,25	0,6454	4,2714	7,12
100	477,82	0,5384	4,8098	8,02
120	573,38	0,4855	5,2953	8,83
140	668,94	0,3916	5,6869	9,48
160	764,51	0,316	6,0029	10,00
180	860,07	0,3156	6,3185	10,53
200	955,63	0,2396	6,5581	10,93
220	1051,20	0,222	6,7801	11,30
240	1146,76	0,1187	6,8988	11,50

SFE_I com 0,06 kg de funcho: 250 bar/30°C e ${\rm Q_{co2}}{=}7,96$ $\times\,10^{-5}\,kg/s.$

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

			Sum of	Mean	
Source	DF	Squares	Square	F Value	Prob>F
Model	2	54.48804	27.24402	592.519	0.0001
Error	10	0.45980	0.04598		
C Total	12	54.94784			
	Root MSE	0.2144	3 R-square	0.9916	

Dep Mean 4.66235 Adj R-sq 0.9900 C.V. 4.59917

Parameter Estimates

		Para	meter Sta	andard T for	r H0:
Variable	DF	Estimate	Error	Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	0.346780	0.15962024	2.173	0.0549
TMIN	1	0.052632	0.00265563	19.819	0.0001
AL1	1	-0.037765	0.00360100	-10.487	0.0001

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0,0000	0,000	0,34678	-0 , 34678
2	20	1,6425	0,000	1,39941	0,24309
3	40	2,7203	0,000	2,45204	0,26826
4	60	3,6260	0,000	3,50467	0,12133
5	80	4,2714	0,000	4,55730	-0 , 28590
6	100	4,8098	16,068	5,00312	-0 , 19332
7	120	5 , 2953	36,068	5,30046	-0,00516
8	140	5,6869	56,068	5 , 59780	0,08910
9	160	6,0029	76,068	5,89513	0 , 10777
10	180	6,3185	96,068	6,19247	0,12603
11	200	6 , 5581	116,068	6,48980	0,06830
12	220	6 , 7801	136,068	6 , 78714	-0,00704
13	240	6,8988	156 , 068	7,08448	-0,18568

Etapa Não Linear

Non-Linear Least Squares Iterative Phase					
	Dependent Va	riable MEXT Met	thod: Gauss-Ne	ewton	
в0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares	
-0.346780	0.052632	-0.037000	83.931900	6.027259	
0.346780	0.052631	-0.037765	83.931960	0.459800	
0.346780	0.052632	-0.037765	83.931958	0.459800	
	B0 -0.346780 0.346780 0.346780	Non-Linea Dependent Va B0 B1 -0.346780 0.052632 0.346780 0.052631 0.346780 0.052632	Non-Linear Least Squares Dependent Variable MEXT Mer B0 B1 B2 -0.346780 0.052632 -0.037000 0.346780 0.052631 -0.037765 0.346780 0.052632 -0.037765	Non-Linear Least Squares Iterative Phase Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Nethod B0 B1 B2 KNOT1 -0.346780 0.052632 -0.037000 83.931900 0.346780 0.052631 -0.037765 83.931960 0.346780 0.052632 -0.037765 83.931958	

NOTE: Convergence criterion met.

	Non-Linear	Least	Squares	Summary	Statistics	Dependent	Variable
MEXT							

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	337.07610563	84.26902641
Residual	9	0.45980013	0.05108890
Uncorrected Total	13	337.53590576	
(Corrected Total)	12	54.94784173	

Parameter	Estimate	Asymptotic	As	symptotic 95 %	ī
		Std	. Error	Confidence	Interval
				Lower	Upper
в0	0.34678000	0.1750809583	-0.049284014	0.742844014	
В1	0.05263150	0.0035738251	0.044546877	0.060716123	5
В2	-0.03776471	0.0039765855	-0.046760452	-0.028768976	5
KNOT1	83.93195840	6.6874537274	68.803758335	99.060158473	}

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	в0	B1	B2	KNOT1
в0	1	-0.816496581	0.7337993857	0.2765151371
В1	-0.816496581	1	-0.898717034	-0.621679955
В2	0.7337993857	-0.898717034	1	0.2980978674
KNOT1	0.2765151371	-0.621679955	0.2980978674	1

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	115,45	2,8585	2,8585	2,38
45	230,91	1,988	4,8465	4,04
65	323,27	1,2216	6,0681	5,06
85	415,63	1,1412	7,2093	6,01
105	507,99	1,0824	8,2917	6,91
125	600,36	0,9355	9,2272	7,69
145	692,72	0,8284	10,0556	8,38
165	785,08	0,8011	10,8567	9,05
185	877,44	0,6315	11,4882	9,57
205	969,81	0,681	12,1692	10,14
225	1062,17	0,491	12,6602	10,55
245	1154,53	0,4833	13,1435	10,95
265	1246,89	0,4669	13,6104	11,34
285	1339,26	0,3982	14,0086	11,67
305	1431,62	0,3938	14,4024	12,00
325	1523,98	0,1405	14,5429	12,12

Tabela 4 A1. Dados cinéticos da SFE_I utilizando-se a relação H_B/D_B=8,84.

SFE_I com 0,12 kg de funcho: 250 bar/30°C e ${\rm Q}_{\rm co2}{=}7,70$ $\times\,10^{-5}\,kg/s.$

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

		S	Sum of	Mean	
Source	DF	Squares	Square	F Value	Prob>F
Model	2	294.05590	147.02795	739.969	0.0001
Error	14	2.78173	0.19869		
C Total	16	296.83763			
	Root MSE	0.44575	R-square	0.9906	
	Dep Mean	9.73171	. Adj R-sq	0.9893	
	C.V.	4.58041			

			I GII (Deanaaro	1 101 110	•
Variable	DF	Ι	Estimate	E	rror Par	ameter=0	Prob > $ T $
INTERCEP	1	-	1.037584	0.2936	0797	3.534	0.0033
TMIN	1	(0.070198	0.0032	1508	21.834	0.0001
AL1	1	-(0.045164	0.0046	2610	-9.763	0.0001
		ORG	тмты	MEVT	λ T	1 MEYTUAT	
		1			0 000	1 0276	_1 02759
		1	20	0,0000	0,000	1,0376 2,4415	-1,03738
		2	20	2,0000	0,000	2,4413	0,41695
		3	45	4,8465	0,000	4,1965	0,65000
		4	65	6,0681	0,000	5,6005	0,46/63
		5	85	7,2093	0,000	7,0044	0 , 20487
		6	105	8,2917	0,000	8,4084	-0 , 11670
		7	125	9,2272	0,000	9,8124	-0,58516
		8	145	10,0556	17 , 175	10,4406	-0,38505
		9	165	10,8567	37 , 175	10,9413	-0,08464
		10	185	11,4882	57 , 175	11,4420	0,04617
		11	205	12,1692	77 , 175	11,9427	0,22647
		12	225	12,6602	97 , 175	12,4434	0,21678
		13	245	13,1435	117 , 175	12,9441	0,19938
		14	265	13,6104	137 , 175	13,4448	0,16559
		15	285	14,0086	157 , 175	13,9455	0,06309
		16	305	14,4024	177 , 175	14,4462	-0,04380
		17	325	14,5429	197 , 175	14,9469	-0,40399

Parameter Estimates

Parameter

Standard T for HO:

Etapa Não Linear

	Non-Linear Least Squares Iterative Phase								
	Ι	Dependent V	Variable MEXT	Method: Gauss-	Newton				
Iter	в0	В1	B2	KNOT1	Sum of Squares				
0	1.037585	0.070198	-0.045164	127.825000	2.781727				
1	1.037585	0.070198	-0.045164	127.825096	2.781727				
NOTE:	Convergence	criterion	met.						

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	1904.0595889	476.0148972
Residual	13	2.7817272	0.2139790
Uncorrected Total	17	1906.8413160	
(Corrected Total)	16	296.8376266	

Parameter	Estimate	Asymptotic	Asymptotic 95 १		i
		Std.	Error	Confidence	Interval
				Lower	Upper
в0	1.0375846	0.3181877236	0.35018224	1.72498699)
B1	0.0701982	0.0041818739	0.06116384	0.07923260)
В2	-0.0451635	0.0048961497	-0.05574100	-0.03458604	
KNOT1	127.8250958	9.8685482198	106.50540632	149.14478531	

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	в0	B1	В2	KNOT1
В0	1	-0.83550582	0.7136178801	0.28815584
B1	-0.83550582	1	-0.854114793	-0.602875691
В2	0.7136178801	-0.854114793	1	0.1964652681
KNOT1	0.28815584	-0.602875691	0.1964652681	1

Tabela 5 A1. Dados cinéticos da SFE_I utilizando-se a relação H_B/D_B=8,84 (duplicata).

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	102,15	2,022	2,022	1,69
40	204,29	1,8017	3,8237	3,19
60	306,44	1,5082	5,3319	4,44
80	408,58	1,3304	6,6623	5,55
100	510,73	1,1782	7,8405	6,53
120	612,88	1,0271	8,8676	7,39
140	715,02	0,8879	9,7555	8,13
160	817,17	0,8254	10,5809	8,82
180	919,31	0,7221	11,303	9,42
200	1021,46	0,5668	11,8698	9,89
220	1123,61	0,5217	12,3915	10,33
240	1225,75	0,4798	12,8713	10,73
260	1327,90	0,395	13,2663	11,06
280	1430,04	0,3834	13,6497	11,37
300	1532,19	0,2928	13,9425	11,62
320	1634,34	0,2705	14,213	11,84

UES_I com 0,12 kg de funcho (duplicata): 250bar/30°C e ${\rm Q_{co2}}{=}8,51\,\times10^{-5}\,kg/s.$

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

			Sum of	Mean	
Source	DF	Squares	Square	F Value	Prob>F
Model	2	308.15796	154.07898	1514.826	0.0001
Error	14	1.42400	0.10171		
C Total	16	309.58196			
	Root MSE	0.3189	3 R-square	0.9954	
	Dep Mean	9.3171	5 Adj R-sq	0.9947	
	C.V.	3.4230	0		

Parameter Estimates

		Para	meter Sta	andard T for	r H0:
Variable	DF	Estimate	Error	Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	0.535285	0.20524664	2.608	0.0207
TMIN	1	0.073324	0.00228821	32.044	0.0001
AL1	1	-0.049081	0.00335340	-14.636	0.0001

OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
1	0	0,0000	0,000	0,5353	-0 , 53528
2	20	2,0220	0,000	2,0018	0,02024
3	40	3 , 8237	0,000	3,4682	0,35547
4	60	5 , 3319	0,000	4,9347	0,39719
5	80	6 , 6623	0,000	6,4012	0,26112
6	100	7,8405	0,000	7,8677	-0,02716
7	120	8,8676	0,000	9,3341	-0 , 46653
8	140	9 , 7555	12,175	10,2030	-0,44754
9	160	10,5809	32,175	10,6879	-0,10699
10	180	11,3030	52 , 175	11,1727	0,13026
11	200	11 , 8698	72,175	11 , 6576	0,21222
12	220	12 , 3915	92,175	12,1424	0,24907
13	240	12,8713	112,175	12,6273	0,24402
14	260	13 , 2663	132,175	13,1121	0,15417
15	280	13 , 6497	152,175	13 , 5970	0,05273
16	300	13,9425	172,175	14,0818	-0,13932
17	320	14,2130	192 , 175	14,5667	-0 , 35367

Etapa Não Linear

	Non-Linear Least Squares Iterative Phase							
		Dependent Var	iable MEXT	Method: Gauss-N	Newton			
Iter	в0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares			
0	0.535285	0.073324	-0.049081	127.825000	1.423996			
1	0.534171	0.073354	-0.049096	127.725221	1.423971			
2	0.534171	0.073354	-0.049096	127.725252	1.423971			

NOTE: Convergence criterion met.

	Non-Linear	Least	Squares	Summary	Statistic	s Depe	endent	Variable
MEXT								
	Source			DF Sum	of Squares	Mean	Square	2

Source	DE	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	1783.9148864	445.9787216
Residual	13	1.4239712	0.1095362
Uncorrected Total	17	1785.3388577	
(Corrected Total)	16	309.5819593	

Parameter	Estimate	Asymptotic	Asymptotic 95 %		
		Std.	Error	Confidence	Interval
				Lower	Upper
в0	0.5341714	0.2255130045	0.04698049	1.02136236	
В1	0.0733543	0.0031273027	0.06659816	0.08011041	
В2	-0.0490963	0.0036192958	-0.05691526	-0.04127725	
KNOT1	127.7252521	6.6370137617	113.38686423	142.06364006	

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	в0	B1	В2	KNOT1
в0	1	-0.832050294	0.7189445797	0.327870538
B1	-0.832050294	1	-0.864063849	-0.649979205
В2	0.7189445797	-0.864063849	1	0.2737729147
KNOT1	0.327870538	-0.649979205	0.2737729147	1

Tabela 6 A1. Dados cinéticos da SFE_II utilizando-se a relação H_B/D_B=0,53.

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	63	1,4065	1,4065	4,69
40	126	0,6592	2,0657	6,89
60	189	0,4652	2,5309	8,44
80	252	0,3926	2,9235	9,75
100	315	0,3232	3,2467	10,82
120	378	0,2717	3,5184	11,73
140	441	0,2384	3,7568	12,52
160	504	0,1485	3,9053	13,02
180	567	0,0834	3,9887	13,30

UES_II com 0,03 kg de funcho: 250 bar/30°C e ${\rm Q_{co2}=5,25\,\times\,10^{-5}\,kg/s}.$

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

		Sur	n of	Mean	
Source	DF	Squares	Square	F Value	Prob>F
Model	2	14.35997	7.17999	185.253	0.0001
Error	7	0.27130	0.03876		
C Total	9	14.63128			
	Root MSE	0.19687	R-square	0.9815	
	Dep Mean	2.73425	Adj R-sq	0.9762	
	C.V.	7.20015			

Parameter Estimates

		Para	ameter	Standa	ard T for	H0:
Variable	DF	Estimate		Error 1	Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	0.262990	0.16	070069	1.637	0.1457
TMIN	1	0.041260	0.00	361967	11.399	0.0001
AL1	1	-0.030488	0.00	489218	-6.232	0.0004
	OBS	TMIN	MEXT	AL	1 MEXTHAT	MRES
	1	0	0,0000	0,00	0,26299	-0,26299
	2	20	1,4065	0,00	0 1,08818	0,31832
	3	40	2,0657	0,00	0 1,91337	0,15233
	4	60	2,5309	0,00	0 2,73856	-0,20766
	5	80	2,9235	17,903	1 3,01798	-0,09448
	6	100	3,2467	37,903	1 3,23342	0,01328
	7	120	3,5184	57 , 903	1 3,44885	0,06955
	8	140	3 , 7568	77 , 903	1 3,66428	0,09252
	9	160	3 , 9053	97,903	1 3,87972	0,02558
	10	180	3,9887	117,903	4,09515	-0,10645

Etapa não Linear

	Non-Linear Least Squares Iterative Phase						
	I	Dependent V	iss-Newton				
Iter	в0	В1	В2	KNOT1	Sum of Squares		
0	0.262990	0.041260	-0.030488	62.098760	0.271305		
1	0.262990	0.041260	-0.030488	62.098764	0.271305		
NOTE:	Convergence	criterion	met.				

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	89.121202610	22.280300653
Residual	6	0.271304660	0.045217443
Uncorrected Total	10	89.392507270	
(Corrected Total)	9	14.631276645	

Parameter	Estimate	Asymptotic	A	symptotic 95 %	mptotic 95 %		
		Std. Error		Confidence	Interval		
				Lower	Upper		
в0	0.26299000	0.1779106807	-0.172342067	0.698322067	1		
В1	0.04125950	0.0047548629	0.029624761	0.052894239)		
В2	-0.03048779	0.0053915078	-0.043680340	-0.017295232)		
KNOT1	62.09876399	8.7961381015	40.575373886	83.622154086	5		

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	в0	B1	B2	KNOT1
в0	1	-0.801783726	0.7071067812	0.2193826465
В1	-0.801783726	1	-0.881917104	-0.569125953
В2	0.7071067812	-0.881917104	1	0.1985624945
KNOT1	0.2193826465	-0.569125953	0.1985624945	1

Tabela 7 A1. Dados cinéticos da SFE_II utilizando-se a relação H_B/D_B=0,53.

Tempo de extração	Massa de CO ₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	160	2,0647	2,0647	6,81
40	320	1,0276	3,0923	10,21
60	480	0,4575	3,5498	11,72
80	640	0,1731	3,7229	12,29

UES_II com 0,03 kg de funcho: 250 bar/30°C e $\rm Q_{\rm CO2}{=}13,3\,\times\,10^{-5}$ kg/s

Etapa Linear

Model: MODEL1 Dependent Variable: MEXT

Analysis of Variance

			Sum of	E	Mean			
Source	DF	Squares	Squ	lare	F Valu	le	Prob>H	?
Model	2	8.14729	4.073	365	177.019)	0.0056	5
Error	2	0.04603	0.023	301	C Total		4	8.19332
	Root MSE	0.1517	0	R-square	5	0.994	14	
	Dep Mean	2.1649	6	Adj R-se	A	0.988	88	
	C.V.	7.0070	0					

Parameter Estimates

		Para	ameter	Stand	ard T for	н0:
Variable	DF	Estimate		Error	Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	0.087583	0.13	660691	0.641	0.5871
TMIN	1	0.063358	0.00	491427	12.893	0.0060
AL1	1	-0.053495	0.01	120042	-4.776	0.0412
	OBS	TMIN	MEXT	AL1	MEXTHAT	MRES
	1	0	0,0000	0,000	0 0,08758	-0,08758
	2	20	1,5299	0,000	0 1,35473	0,17517
	3	40	2,5343	0,000	0 2,62188	-0,08758
	4	64	3,3014	15 , 722	3 3,30140	0,00000
	5	80	3,4592	31,722	3 3,45920	-0,00000

Etapa não Linear

		Non-Lir	near Least Square	es Iterat	ive Ph	ase	
	Ι	Dependent	Variable MEXT	Method:	Gauss-	Newton	
Iter	в0	B1	В2	KNOT	1	Sum of	Squares
0	0.087583	0.063358	-0.053495	48.277	700	0.0460	25
1	0.087583	0.063358	-0.053495	48.277	721	0.0460	25
NOTE:	Convergence	criterior	n met.				

Non-Linear Least Squares Summary StatisticsDependent Variable MEXTSourceDF Sum of SquaresMean SquareRegression431.5825520587.895638015Residual10.0460250420.046025042Uncorrected Total531.628577100(Corrected Total)48.1933180928.193318092

Parameter	Estimate	Asymptotic	A	symptotic 95 %	
		Sto	d. Error	Confidence	Interval
				Lower	Upper
в0	0.08758333	0.195842287	-2.400788766	2.57595543	1
В1	0.06335750	0.007584939	-0.033016737	0.15973174	
В2	-0.05349500	0.020423074	-0.312990575	0.20600057	
KNOT1	48.27772066	10.009317967	-78.900673427	175.45611475	i

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	В0	B1	В2	KNOT1
в0	1	-0.774596669	0.2876779809	0.1639789738
В1	-0.774596669	1	-0.371390676	-0.400570372
В2	0.2876779809	-0.371390676	1	-0.631244922
KNOT1	0.1639789738	-0.400570372	-0.631244922	1

ANEXO B Manual do Programa - MODEQue

Manual do Usuário - MODEQue

1. Introdução

O equilíbrio de fases é de fundamental importância para o desenvolvimento de processos nas indústrias de alimentos, químicas e química fina. A determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor, a baixas pressões de sistemas binários envolvendo constituintes de produtos naturais para uso em projetos de processos de separação exige instalações e equipes especializadas, e normalmente é demorada e de custo elevado. A falta de uma metodologia apropriada para a determinação de dados das propriedades físico-químicas da maioria desses produtos é uma realidade que o Engenheiro de processos farmacêuticos encontra de imediato. Além disso, podemos acrescentar a escassez de dados de equilíbrios de fase e a inexistência de estudo sobre a modelagem termodinâmica.

Neste contexto, o MODEQue foi desenvolvido em linguagem de programação Visual Basic 6.0 para ser utilizado em ambiente Windows 98/NT/2000/XP. Este software possibilita a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, a determinação dos coeficientes de atividade, o ajuste dos parâmetros dos modelos de G^E (Wilson, van Laar, NRTL e UNIQUAC) e a modelagem do equilíbrio de fases a partir dos procedimentos bolha e orvalho (P e T).

2. O Software

O usuário poderá executar o MODEQue a partir do ícone, que foi criado no momento da instalação do software.

Inicialmente, o software apresentará uma janela na qual contém a sua autoria assim como o laboratório ao qual ele pertence.

Na figura 1, logo verifica-se a presença de três botões que disponibilizam ao usuário a opção de: Sair do MODEQue; Abrir o Banco de Dados de Substâncias; Abrir o Banco de Dados de Mistura.



Figura 1: Janela inicial do Software

O primeiro passo do usuário é abrir o banco de dados de substâncias a fim de cadastrar duas substâncias que compõe uma mistura. Clicando no botão adicionar, o usuário poderá inserir o nome da substância assim como as suas propriedades (Figura 2). Tendo concluído a digitação, basta clicar no botão salvar. Caso queira cancelar o adicionamento da substância, em vez de salvar clique em cancelar.

Nome	D					Adiciona
ruomo.	9E.					Editar
Tc:	0	DM:	0	Ômega:	0	he with the
Pc:	0	BD:	0	ATS:	0	Consulta
Vc:	0	ZBA:	0	BTS:	0	Excluir
Siete	/ ama Isobári	co =) Constan	/ tes de Antr	vine I n(P/bar) +	4-8/(T(K)+	C1 Salvar
Jiste	ina isobani					C J Cancela
Siste	ema Isotérm	nico => Pressão) de Satura	ucão	10	
Psat:	0	-				Relatório
Parâ	imetros do i	modelo UNIQU	AC:			Importa
R:	0	Q:	0	QP:	0	Euroatia

Figura 2: Adicionando uma substância

🛱 MODEQU	ie - Substâi	ncias				
Nome:	2 propanol					Adicionar
Tc:	508,32	DM:	1,66	Ômega:	0,665	Editar
Pc:	47,64	RD:	2,726	ATS:	0	Consultar
Vc:	220,4	ZRA:	0,254	BTS:	0	Excluir
Siste	ema Isobárico e	=> Constant	es de Antoine	Ln(P/bar) =	A - B / [T(K) + C]	
A:	11,1532	В:	3103,7483	C:	-76,7802	
Siste	ema Isotérmico	=> Pressão	de Saturação)		
Psat	0,7537					Relatório
Parâ	metros do moc	ielo UNIQU/	AC:			Importar
R:	2,78	Q:	2,51	QP:	0,89	Exportar
	<	< Anterior	Proximo	>>>		Fechar

Figura 3: Janela do Banco de Dados de Substâncias

Além de adicionar registros, poderão ser feitas correções (botão Editar), buscas por alguma substância (botão Consultar) e exclusões (botão Excluir). Com os botões Anterior e Próximo pode-se navegar pelos registros (ver Figura 3).

O botão Relatório abre uma janela (ver Figura 4) na qual o usuário pode visualizar todos os registros (substâncias) em forma de impressão. Este Relatório pode ser enviado para a impressora ou ser salvo em arquivo nos formatos txt e html. Essas duas opções estão disponíveis na barra de ferramenta superior no lado esquerdo.

		7					
Zoom 1	200%	•					
		Relator	io de (omponentes			
							_
Com	ponente: 2	propanol					
Ta:	508,32	К	DM:	1,66	Omega:	0,665	
Pc:	47,54	bar	RD:	2,726	ATS:	0	
Va:	220,4	cm2/mol	ZRA:	0,254	BTS:	0	
Sister	aa leobático -	o Constantes d	la Antoine	I siP/har) = A - R	/ITK1+C1		
A:	11,1532	CONTRACTION OF	B:	3103,7483	C:	-76,7802	
æ.,							
Peat	na Isoternico 0.7537	=> Pressão de	Saturaçã	0			
1.144	0.1331						
Parán	netros do mod	elo UNIQUAC:					
B:	2,78		Q:	2,51	QP:	0,89	

Figura 4: Janela do Relatório das Substâncias cadastradas no Banco de Dados

No momento em que o usuário tenha finalizado a inserção de registros de substâncias, ele deve clicar no botão fechar para retornar à janela inicial a fim de entrar no Banco de Dados de Mistura clicando no botão Misturas. A janela da figura 5 se abrirá e então, pode ser acrescentada a mistura de componentes que o usuário deseja.

Novamente, o usuário deve clicar no botão adicionar (canto superior direito) para acrescentar um registro. Deve-se então selecionar a condição da mistura (Isobárico ou Isotérmico) e depois selecionar o componente 1, ou seja selecionar uma substância da lista. Para visualizar esta lista basta clicar na seta para baixo. O mesmo procedimento para o componente 2. As outras condições da mistura (dados) também devem ser inseridos.

Os botões Editar, Consultar, Excluir, Anterior e Próximo funcionam da mesma maneira como descrito anteriormente para a janela de Substâncias.

🕄 MODEQue - N	listura					×
Mistura: 0	001 •	Isobárico	⊂ Isot	érmico		Adicionar
Componente 1:	hexano			-		
C 2						Editar
Componente 2:	2 propanoi			•		Consultar
🗆 Dados da Mi	stura				_	Consultar
ETA1:	D ET.	42: 0	ETA3:	0.		Excluir
AKIJ:)	P: 0,944	bar			Salvar
	Ante</td <td>ior Pró</td> <td>iximo >></td> <td></td> <td></td> <td>Cancelar</td>	ior Pró	iximo >>			Cancelar
– Pontos Experime	ntais					
Ponto	T [K]	×1		y1		
▶ 0001	343,85	i	0,071	0,371		Calavia
0002	340,45	i	0,12	0,485		Calcular
0003	336,75	·	0,221	0,587		
0004	335,95		0,257	0,61		
1 1 0005	335.25	1	0.293	0.631	-	
	Adicionar	Editar	Excluir			Fechar

Figura 5: Janela do Banco de Dados de Misturas

Após adicionar a mistura, é necessária a inserção dos pontos experimentais. Os pontos experimentais ficam localizados na tabela situada na parte inferior da janela (figura 5). Para adicionar um ponto clique em Adicionar (abaixo da tabela) para colocar o dado (figura 6).

arcronana	o Pontos Ex	perimentais
T (K)	×1	y1
340,5	0,25	0,56

Figura 6: Janela para adicionar valores à tabela de Pontos Experimentais

É importante notar que os números devem ser escritos com vírgula na separação do inteiro e do decimal.

Após a inserção dos dados, o próximo passo é pressionar o botão calcular (figura 5) e escolher os parâmetros a serem calculados: Coeficiente de Atividade ou Procedimento Bolha e Orvalho (figura 7).

^p rocedimento Bolha e Orval	Proce	dimento Bolha	e Orvalho
		-	- P

Figura 7: Janela para escolha do cálculo a ser feito

Cálculo do Coeficiente Virial —	Cálculo do Volume -
Tsonopoulus	🙃 Gunn e Yamada
C Hayden e O'Connell	C Racket
🔽 Relatório	Gráfico
Calcular Visual	zar Fechar

Figura 8: Janela de opções para o Cálculo do Coeficiente de Atividade

Na figura 8, estão as opções para o Cálculo de Coeficiente de Atividade. Clique em calcular para o software gerar os resultados. Em seguida, escolha Relatório ou Gráfico, ou ambos. Então clique em Visualizar. Serão abertas as janelas do relatório e do gráfico, figura 9 e 10 respectivamente.

A janela do relatório (figura 9) apresenta os dados e resultados que podem ser enviados para a impressora ou serem salvos em arquivo nos formatos txt e html. Essas duas opções estão disponíveis na barra de ferramenta superior no lado esquerdo.

	Resulta	dos do Cálcul	o do Coefic	iente de A	tividade				
8	Zoon	1001: -	J						
		Resulta	idos do cá	ilculo do	Coeficiente	de Ativido	de - Isob	árico	
	Cé	digo da Mistur	ac 1						
		Componente	1: hexano						
		Componente	2: 2 propand	1					
		Cálculo do C	oeficiente V	iriet Toong	poulus				
		Cálculo do V	olume Molar	do Líquido	c Gume Yana	ia .			
		Pressão: 03	saan bar						
	Ponto	T [K]	x1	y1	In(gama1)	in(gama2)	Gama1	Gama2	GE/RT
	Ponto 1	T (K) 343,85	×1 0,071	y1 0,371	In(gama1) 1,5279	In(gama2) 0,0078	Gama1 4,5084	Gama2 1,0079	GE/RT 0,1158
	Ponto 1 2	T [K] 343,85 340,45	x1 0,071 0,120	y1 0,371 0,495	In(gama1) 1,5279 1,3723	In(gama2) 0,007B 0,0076	Gama1 4,5084 3,9444	Gama2 1,0079 1.0077	GE/RT 0,1158 0,1714
	Ponto 1 2 3	T [K] 343,85 340,45 336,75	x1 0,071 0,120 0,221	y1 0,371 0,485 0,587	In(gama1) 1,5279 1,3723 1,0656	In(gama2) 0,0078 0,0076 0,0718	Gama1 4,5084 3,9444 2,9027	Gama2 1,0079 1.0077 1,0744	GE/RT 0,1158 0,1714 0,2914
	Ponto 1 2 3 4	T [K] 343,85 340,45 336,75 336,95	x1 0,071 0,120 0,221 0,257	y1 0,371 0,485 0,587 0,610	In(gama1) 1,5279 1,3723 1,0656 0,9780	In(gama2) 0,0076 0,0076 0,0718 0,0977	Gama1 4,5084 3,9444 2,5027 2,6592	Gama2 1,0079 1,0774 1,0744 1,1025	GE/RT 0,1158 0,1714 0,2914 0,3229
	Ponto 1 2 3 4 5	T [K] 343,85 340,45 336,75 335,95 335,25	x1 0,071 0,120 0,221 0,257 0,293	y1 0,371 0,495 0,587 0,610 0,631	In(gama1) 1,5279 1,3723 1,0656 0,3780 0,9027	In(gama2) 0,0078 0,0076 0,0718 0,0977 0,1235	Gama1 4,6084 3,9444 2,9027 2,6582 2,4661	Gama2 1,0079 1,0077 1,0744 1,1026 1,1315	GEART 0,1158 0,1714 0,2914 0,3239 0,3518
	Ponto 1 2 3 4 5 6	T (K) 343,85 340,45 336,75 336,95 336,25 334,55	x1 0,071 0,120 0,221 0,257 0,293 0,315	y1 0.371 0.485 0.587 0.610 0.631 0.645	In(gama1) 1,5279 1,3723 1,0656 0,9780 0,9027 0,8742	In(gama2) 0,0078 0,0076 0,0718 0,0977 0,1225 0,1482	Gama1 4,5084 3,9444 2,5027 2,6592 2,4561 2,3969	Gama2 1,0079 1,0774 1,0744 1,1026 1,1315 1,1598	GEART 0,1158 0,1714 0,2914 0,3239 0,3518 0,3759

Figura 9: Janela do resultado em forma de relatório do cálculo do coeficiente de atividade

A janela do gráfico (figura 10) apresenta o resultado em forma de pontos no gráfico. A imagem pode ser copiada para a área de transferência ou pode ser salva em arquivo BMP.



Figura 10: Gráfico obtido do cálculo do coeficiente de atividade

Na figura 11 está a janela de opções para o Cálculo do Procedimento Bolha e Orvalho. Este pode ser acessado através da janela de Cálculos (figura 7). Feita as opções do cálculo, clicar no botão calcular. Depois escolha o relatório ou o gráfico a ser visualizado. As janelas de relatório e de gráfico são utilizadas da mesma forma como explicado anteriormente.

Coeficiente de Athidade.				
Calculo do Coeficiente Virial	Cálculo do Volume			
Fsonopouka	 Gunn e Yamada Flacket 			
C Hayden e O'Connell				
Procedimento Bolha e Orvalho	ertth			
Modelo de Ajuste				
Witton	C NETL			
🔿 van Laar	C UNIQUAC			
Estimativa 1: 1	Estimativa 2			
E Delatric Oceaha IE De	Natório Bolha 🗖 Gráfic			
Helatodo citvano i ne				

Figura 11: Janela de opções para o Cálculo do Procedimento Bolha e Orvalho

MODEQue	- Resulta	dos do Cálcul	o do Proce	dimento Bo	lha				X	
8 6	Zoon	100%]							
									^	
		Res	ultados da	o cálculo o	do Procedin	iento Bolha	- Isobári	c0		
	Código da Mistura: 1									
		Componente	1: hexano							
		Componente	2: 2 propend	1						
		Cálculo de Coeficiente Virial: Tsonopoulus Cálculo de Volume Molar de Líquido: Gurn e Yamada								
		Modelo de Aj	uste: Wiko	n						
		Prezsão: 0,9	3440 bar							
		Estimativa 1:	1		Estinativa 2: 1					
		A12: 341,9328	J/mol		A21: 7	796,5956 J/	nol			
		deltaY: 0,006	2		dekaT: 0,2391					
	Ponto	т	x1	y1	gama1	gama2	T (calc)	y1 (calc)		
	1	343,85	0.071	0.371	4,2509	1,0084	345,04	0.396		
	2	340,45	0,120	0,485	3,7072	1,0235	341,42	0,471		
	3	336,75	0,221	0,587	2,8814	1,0789	337,13	0,591		
	4	335,95	0,257	0,610	2,6575	1,1070	336,22	0,616	~	
P N :: 10	1	FH							-	

Figura 12: Janela do resultado em forma de relatório do cálculo do procedimento bolha

MODEQue	- Resulta	dos de Cálcu	lo do Proces	dimento Or	valho			_ 0	×				
3 6	Zoom	100%	·										
									^				
		Resul	tados do c	álculo do	Procedime	nto Orvalh	o - Isobá	ico					
	Cd	Código da Mistura: 1											
		Componente	1: hesano										
		Componente	2: 2 propenol										
	Cálculo do Coeficiente Visial: Transpoulus												
		Cálculo de Volume Molar de Líquido: Gunne Yanada Medello de Ajuste: Wilcon											
	Pressec: 0.9440 ber Estimativa 1: 1 Estimativa 2: 1												
		A12: 341 9328 J/md A21: 7796 5956 J/md											
		delta%: 0.0049 deltaT: 0.3099											
									-				
	Ponto	T [K]	x1	y1	ganal	gama2	T calc.	x1 calc.					
	1	343.85	0.071	0.371	4,2509	1.0084	344,43	0.075					
	2	340,45	0,120	0,485	3,7072	1,0235	341,01	0,125					
	3	336,75	0,221	0,587	2,8814	1,0789	337,46	0,217					
	4	335.95	0.257	0.610	2,6575	1.1070	336.64	0.251					
	5	335,25	0,293	0,631	2,4614	1,1400	335,85	0,287	۷				
Pages: H 4	1	FH 4											

Figura 13: Janela do resultado em forma de relatório do cálculo do procedimento orvalho



Figura 14: Gráfico obtido do cálculo do procedimento bolha e orvalho

3. Termos de uso

O usuário do software pode utilizá-lo e publicar os resultados obtidos pelo mesmo, já que os resultados são obtidos pelos métodos, mencionados, que possuem sua própria autoria.

O software é de autoria do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Este software foi produzido por Marcelo de Campos Franco Leal sob a orientação da professora doutora M. Ângela A. Meireles e dos doutorandos Lucinewton Silva de Moura e Raul Nunes de Carvalho Júnior.

O uso do software é livre, porém o usuário não pode:

• vender ou alugar qualquer porção do software;

• fazer engenharia reversa, descompilar, desassemblar, modificar, traduzir, fazer qualquer tentativa de descobrir o código-fonte do Software, reproduzir ou criar trabalhos derivados do Software.