



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

*“Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo”*

Raul Nunes de Carvalho Junior

Engenheiro Químico (UFPA, 1998)

Mestre em Engenharia Química (UFPA, 2000)

Prof. Dr (a). M. Angela de Almeida 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.

Campinas – SP
2004

Banca Examinadora

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

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

Prof. Dr (a) Mary Ann Foglio (Membro Titular)
CPQBA /UNICAMP

Prof. Dr. Martin Aznar (Membro Titular)
DPQ /FEQ-UNICAMP

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (Membro Titular)
DEA /FEA-UNICAMP

Prof. Dr (a) Daisy Nakamura Sato (Membro Titular)
Instituto Adolfo Lutz - IAL /SP

Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto. (Membro Suplente)
DEA /FEA-UNICAMP

Prof. Dr (a) Maria Alvina Krähenbühl (Membro Suplente)
DPQ /FEQ-UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de desenvolvimento espiritual e pela inspiração e conforto nos momentos difíceis desta vida.

À Profa Dra. M. Angela A. Meireles, pela confiança, pela amizade e pelos valiosos ensinamentos dados não somente para a elaboração deste trabalho, mas também para vida.

Ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela co-orientação e amizade fortalecida ao longo deste trabalho.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa (00/04971-0).

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

A minha esposa Michelle Ferraz de Carvalho, pela paciência, pelo companheirismo e pela força interior demonstrada nos momentos difíceis que passamos nestes quatro anos, que me ajudaram a terminar este trabalho com tranquilidade.

A minha filha Maria Eduarda, por ser a razão dos meus esforços e da minha vida.

Aos meus familiares, e em particular a minha mãe Maria de Lourdes Ferreira Benjamin pelo exemplo de luta e de vida.

Ao amigo Lucinewton Silva de Moura e Socrates Quispe Condori pelo companheirismo e valiosa colaboração durante todo desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Ariosvaldo, por tudo, principalmente pela amizade, companheirismo e confiança adquirida ao longo desses quatro anos.

Aos amigos do LASEFI, pelos momentos compartilhados.

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

A todos que contribuíram de forma positiva direta e indiretamente para realização desta tese.

Índice Geral

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xv
Resumo	xvii
Abstract	xix
Apresentação	xxi
CAPITULO 1. Introdução	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivo Geral.....	5
1.3. Etapa Experimental.....	5
1.4. Etapa Teórica	5
CAPITULO 2. Revisão Bibliográfica	7
2.1. Fluido Supercrítico	7
2.2. Solvente para a extração com fluido supercrítico	8
2.3. Parâmetros envolvidos na extração supercrítica	9
2.3.1. Densidade.....	9
2.3.2. Solubilidade: sistema pseudo-ternário e sistema pseudo-binário	10
2.3.3. Coeficiente de difusão (D_{AB}) e coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}).....	11
2.4. Processo de extração supercrítica	12
2.5. Extração com fluido supercrítico em leito fixo.....	13
2.6. Curva de extração	15
2.7. Modelos matemáticos	15
2.7.1. Modelo de Crank [1975].....	15
2.7.2. Modelo de Tan e Liou [1989]	16
2.7.3. Modelo de Goto et al. [1993].....	17
2.7.4. Modelo de Sovová [1994].....	19
2.7.5. Modelo de Esquivel et al. (Empirico) [1999]	20
2.7.6. Modelo de Martínez et al. [2003]	21
2.8. Equilíbrio de fases: Etapa de Separação	22
2.9. Equações de estado cúbicas usadas no cálculo do equilíbrio de fases.....	25
2.10. Regras de mistura.....	27
2.11. Propriedades dos componentes puros	28
2.11.1. Temperatura Normal de Ebulição e Propriedades Críticas.....	28
2.12. Métodos de Predição do Fator Acêntrico (ω)	30
2.13. A planta.....	32
2.13.1. Aspectos Gerais sobre o Alecrim.....	32
2.13.2. Descrição botânica.....	32
2.13.3. Composição Química.....	33
2.13.4. Atividade antioxidante.....	38
2.13.5. Aplicação farmacológica	40

2.14.	Extração supercrítica do alecrim.....	40
CAPITULO 3. Materiais e Métodos		43
3.1.	Matéria Prima	43
3.2.	Caracterização e preparo da matéria-prima	43
3.2.1.	Moagem	43
3.2.2.	Determinação da granulometria.....	45
3.2.3.	Determinação da umidade.....	46
3.2.4.	Determinação da densidade real das partículas	47
3.2.5.	Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito	47
3.3.	Unidades de Extração Supercrítica	48
3.3.1.	Unidade I.....	48
3.3.2.	Unidade II	51
3.4.	Rendimento global	53
3.4.1.	Estudos preliminares para determinação do rendimento global	53
3.4.2.	Determinação das isotermas de rendimento global	55
3.5.	Estudo da cinética de extração supercrítica	57
3.6.	Obtenção do óleo volátil e da oleoresina de alecrim utilizando métodos de extração convencionais	59
3.6.1.	Hidrodestilação	59
3.6.2.	Extração com solvente orgânico	61
3.7.	Análise do extrato	63
3.7.1.	Análise por cromatografia gasosa	63
3.7.2.	Fracionamento por cromatografia em camada delgada	64
3.7.3.	Análise por espectrofotometria	64
3.7.4.	Determinação da atividade antioxidante.....	65
3.8.	Modelagem	66
3.8.1.	Cálculo da densidade	66
3.8.2.	Cálculo da vazão do solvente.....	66
3.8.3.	Estimativa dos Parâmetros Cinéticos.....	67
3.8.4.	Modelagem das Curvas Globais de Extração	69
3.9.	Medidas de equilíbrio de fases a alta pressão	69
3.9.1.	Sistema extrato de alecrim + CO ₂	69
3.9.2.	Aparato experimental.....	70
3.9.3.	Procedimento experimental	75
CAPITULO 4. Resultados e Discussão		77
4.1.	Caracterização da matéria prima.....	77
4.2.	Resultados preliminares de rendimento global.....	77
4.3.	Isotermas de rendimento global.....	78
4.4.	Quantificação do óleo volátil e do extrato de alecrim	80
4.5.	Cromatografia em camada delgada.....	83
4.6.	Atividade antioxidante	85
4.7.	Cinética de extração supercrítica	87
4.7.1.	Estudo dos parâmetros cinético e da geometria do leito de extração	87
4.7.2.	Ajuste das curvas globais de extração	89
4.8.	Medidas de equilíbrio de fases a altas pressões a o sistema extrato de alecrim + CO ₂	92
CAPITULO 5. Conclusões		97

CAPITULO 6. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	99
CAPITULO 7. Lista de Produção Científica e Técnica	101
7.1. Artigo submetido para publicação	101
7.2. Trabalhos completos publicados em anais de eventos.....	101
7.3. Trabalhos resumidos publicados em anais de eventos.....	101
7.4. Software desenvolvido.....	102
7.5. Co-orientação	102
7.6. Produção em co-autoria	103
7.6.1. Artigo submetido para publicação	103
7.6.2. Trabalhos completos em anais de eventos	103
7.6.3. Trabalhos resumidos em anais de eventos	103
7.6.4. Softwares	104
CAPITULO 8. Referências Bibliográficas.....	105
Anexo A - Dados Experimentais das Curvas Cinéticas.....	115
Anexo B - Dados de saída do Ajuste das Curvas de Extração.....	121
Anexo C - Manual Termodi.....	133

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama de fase do dióxido de carbono [Brunner, 1994]	7
Figura 2.2 - Fluxograma de extração supercrítica de matrizes sólidas [Brunner, 1994]	12
Figura 2.3 - Flores do alecrim (<i>Rosmarinus officinalis</i>), da família Lamiaceae	33
Figura 2.4 - Estruturas Químicas dos principais compostos do extrato de alecrim.....	35
Figura 3.1 - Moinho de laboratório Tecnal modelo TE631/1	43
Figura 3.2 - Esquema do aparelho utilizado para na determinação de umidade em sólidos contendo substâncias voláteis [Jacobs, 1973].....	47
Figura 3.3 - Unidade I de Extração Supercrítica do LASEFI/FEA/Unicamp	49
Figura 3.4 - Diagrama da unidade experimental [Pasquel-Ruiz, 1999].....	51
Figura 3.5 - Applied Separations LASEFI/FEA/Unicamp	53
Figura 3.6 - Célula extratora e socador utilizado para empacotar o leito	55
Figura 3.7 - Aparelho de Hidrodestilação ou Clevenger	59
Figura 3.8 - Aparelho Soxhlet.....	63
Figura 3.9 - Procedimento para a determinação dos parâmetros cinéticos.....	68
Figura 3.10 - Unidade para determinação da Solubilidade do Laboratório de Termodinâmica Aplicada -URI	71
Figura 3.11 - Diagrama esquemático do aparato experimental de medida de equilíbrio	71
Figura 3.12 - Célula de Solubilidade Laboratório de Termodinâmica Aplicada - URI.....	73
Figura 3.14 - Esquema de transição líquido-vapor em um diagrama P-x. PT = pressão de transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida	73
Figura 4.1 - Isoterma de rendimento global para o sistema alecrim + CO ₂	79
Figura 4.2 - TLC análise do extrato de <i>Rosmarinus officinalis</i> : (A) SFE at 100 bar/ 30°C, (B) SFE at 300 bar/30°C, (C) Hidrodestilação, (D) Extração com hexano, (E) Extração com etanol(F) Padrão de cânfora, (G) Padrão de 1,8 cineol.....	83
Figura 4.3 - Atividade antioxidante do extrato de alecrim obtido extração supercrítica por tempo de reação	87
Figura 4.4 - Comparação das curvas globais de extração OEC_{tempo} experimental e ajustado obtidas na unidade I (Δ), (\circ), (\square) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s e unidade II (\blacktriangle) a 300 bar, 40 °C e $5,25 \times 10^{-5}$ kg/s e (\bullet) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s	90
Figura 4.5 - Curvas globais de extração $OEC_{CO_2/F}$ obtidas na unidade I (Δ), (\circ), (\square) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s e unidade II (\blacktriangle) a 300 bar, 40 °C e $13,3 \times 10^{-5}$ kg/s e (\bullet) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s	90
Figura 4.6 - Diagrama P,x para o sistema naphthalene-ethylene [McHugh e Krukonis, 1981]	93
Figura 4.7 - Fotografia do sistema alecrim-CO ₂ em equilíbrio vapor-líquido	93
Figura 4.8 - Fotografia do sistema alecrim-CO ₂ em equilíbrio fluido-sólido	95
Figura 4.9 - Fotografia do sistema alecrim-CO ₂ em equilíbrio vapor-líquido-sólido.....	95

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Comparação de propriedades físicas e de transporte de gases, líquido e fluido supercrítico [Rizvi <i>et al.</i> , 1986].	8
Tabela 2.2 - Considerações gerais sobre os métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão [Corazza, 2002].	24
Tabela 2.3 - Equações de Estado Cúbicas.	26
Tabela 2.4 - Métodos Seleccionados para a Estimativa de Propriedades Termofísicas para Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres.	29
Tabela 2.5- Métodos Seleccionados por Araújo (1997) para a Estimativa de Propriedades Termofísicas para Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres.	30
Tabela 2.6 - Composição percentual (% área) comparativa do óleo e extrato do alecrim produzido por hidrodestilação e extração com CO ₂ supercrítico, respectivamente. [Reverchon e Sanatore, 1992].	36
Tabela 2.7 - Composição química (% área) de óleo de alecrim de diferentes origens geográficas. [Lawreance e Shu, 1993].	37
Tabela 4.1 - Composição química do óleo volátil e do extrato de alecrim.	81
Tabela 4.2 - Atividade antioxidante do extrato de alecrim em função das condições de operação (Temperatura e Pressão).	85
Tabela 4.3 - Parâmetros Cinéticos e de Processo Ajustados para SFE do alecrim + CO ₂ .	91

Nomenclatura

X = Razão mássica de soluto / massa de sólido livre de soluto (M/M)

Y = Razão mássica de soluto / massa de solvente (M/M)

r = raio da partícula (L)

h : coordenada axial (L)

t = tempo (T)

S = Área transversal de transferência de massa (L^2)

u = Velocidade superficial (L/T)

F = Massa de alimentação (M)

Q_{CO_2} = Vazão mássica de solvente (M/T)

CO_2/F = Massa de CO_2 / Massa de alimentação(M/M)

D_B = Diâmetro do leito (L)

H_B = Altura do leito (L)

CER = Índice referente à etapa de taxa constante de extração

t_{CER} = Período de taxa constante de extração (T)

t_{CERsp} = Estimativa inicial para a duração do período CER obtido através spline linear (T)

t_{FER} = Duração do período referente da taxa decrescente de extração (T)

M_{CER} = taxa de transferência de massa para período CER (M/T)

Y_{CER} = Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator (M/M)

t_m = Parâmetro ajustável no modelo de Martinez et al. (T)

b = Parâmetro ajustável no modelo de Martinez et al. (T^{-1})

K = Constante de equilíbrio de dessorção

k_d = Coeficiente de dessorção (T^{-1})

k_{YA} = Coeficiente de transferência de massa na fase fluida (T^{-1})

k_{XA} = Coeficiente de transferência de massa na fase sólida (T^{-1})

ρ = Densidade (M/L^3)

ϕ = Parâmetro adimensional do modelo de Goto et al. (adimensional)

β = Porosidade das folhas (adimensional)

τ = Tortuosidade (adimensional)

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: Raul Nunes de Carvalho Junior

TITULO: Obtenção do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo.

ORIENTADORA: Dra. M. Angela de A. Meireles – FEA/DEA - UNICAMP

CO-ORIENTADOR: Dr. Lúcio Cardozo Filho – DEQ/UEM

Resumo

Neste trabalho foi estudado o processo para obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica, usando CO₂ como solvente, para a determinação das isotermas de rendimento global, curvas globais de extração e atividade antioxidante. Foi estudado o equilíbrio de fases do sistema extrato de alecrim + CO₂. Na determinação das isotermas de rendimento global, os parâmetros estudados foram: pressão e temperatura, no intervalo de 100 e 300 bar, e 30 e 40 °C, respectivamente. Foram usadas partículas de 24 a 48 mesh. A quantidade de matéria prima usada para cada ensaio foi de 10 gramas. A vazão do solvente foi de $8,3 \times 10^{-5}$ kg/s. Para cada condição experimental os ensaios foram realizados em duplicata. Os experimentos para determinação das curvas globais de extração foram realizados na pressão de 300 bar e temperatura de 40 °C, em duas unidades de extração supercrítica com relações altura do leito/ diâmetro do leito diferentes: 0,67; 1,35; 2,8; 5,6 e 8,4. A quantificação dos compostos dos extratos foi feita por cromatografia gasosa usando o método de padronização externa. A quantificação dos diterpenos fenólicos (ácido carnosólico e ácido rosmarínico) foi realizada usando um espectrofotômetro UV/ Visível. A atividade antioxidante foi determinada através de uma reação acoplada de beta-caroteno e ácido linoleico. O rendimento global máximo foi 5 % (em base seca), obtido na temperatura de 40 °C e pressão de 300 bar. Os principais componentes detectados foram

cânfora e o 1,8-cineol. Os resultados foram comparados com os processos de extração com solvente orgânico (etanol e hexano) e hidrodestilação. A atividade antioxidante variou de 80% para os extratos obtidos em 150 bar e 30 °C a 95% para os extratos obtidos em 300 bar e 40 °C. Os modelos matemáticos de Cranck, Sovová, Goto *et al.*, Empírico, Tan e Lio e de Martinez *et al.* foram aplicados aos dados experimentais de extração para o estudo da influência dos parâmetros de processo na cinética de extração. As medidas experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão foram realizadas em célula de alta pressão com volume variável utilizando o método estático sintético. Os experimentos foram realizados para a isoterma de 313,15K. As transições de fases foram visualmente registradas como ponto de bolha e ponto de orvalho.

Palavras chave: Atividade antioxidante, equilíbrio de fases, extração supercrítica, parâmetros de processo, rendimento global, *Rosmarinus officinalis*.

DOCTORAL THESIS

AUTHOR: Raul Nunes de Carvalho Junior

TITLE: Recovery of the extract from rosemary (*Rosmarinus officinalis*) by supercritical extraction: determination of the global yield, kinetic and equilibrium parameters and other process variables.

SUPERVISOR: Dra. M. Angela de A. Meireles – FEA/DEA - UNICAMP

CO-SUPERVISOR: Dr. Lúcio Cardozo Filho – DEQ/UEM

Abstract

In this work the supercritical extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*) using CO₂ as solvent was studied, for the determination of the global yield isotherms, overall extraction curves and antioxidant activity. The phase equilibrium for the system rosemary + CO₂ was studied. For the global yield isotherms the parameters studied were: pressure and temperature, from 100 to 300 bar and 30 and 40 °C, respectively. Particles from 24 to 48 mesh were used. The amount of raw material used in each assay was of 10 grams. Solvent flow rate was of $8,3 \times 10^{-5}$ kg/s. For each experimental condition the assays were performed in duplicates. The experiments for the determination of the overall extraction curves were performed at 300 bar pressure and 40 °C temperature, in two supercritical extraction units with different ratios between bed height/diameter: 0.67; 1.35; 2.8; 5.6 and 8.4. The compounds of the extracts were quantified by gas chromatography, using the external standard method. The quantification of the phenolic diterpenes (carnosic acid and rosmarinic acid) was done by UV/Visible spectrophotometer. The antioxidant activity was determined through a coupled reaction of beta-carotene and linoleic acid. The maximum global yield was of 5% (in dry basis), obtained at 40 °C temperature and 300 bar pressure. The main detected compounds were camphor and 1,8-cineol. The results were compared to those of organic solvent extraction (ethanol and hexane) and hydrodistillation. The

antioxidant activity varied from 80% for the extracts obtained at 150 bar and 30 °C to 95% for the extracts obtained at 300 bar and 40 °C. The mathematical models of Crank, Sovová, Goto *et al.*, Empiric, Tan & Liou and Martínez *et al.* were applied to experimental data in order to study the influence of process parameters on the extraction kinetics. The phase equilibrium experimental measures at high pressure were performed in a high pressure cell with variable volume, using the synthetic static method. The experiments were done for the isotherm of 313,15 K. The phase transitions were visually identified as bubble and cloud points.

Keywords: Antioxidant activity, phase equilibria, supercritical extraction, process parameters, global yield, *Rosmarinus officinalis*.

Apresentação

O presente trabalho foi organizado em capítulos, referentes aos diferentes assuntos abordados, da seguinte forma:

O **Capítulo 1** constitui a introdução geral onde são abordados vários aspectos relacionados à justificativa para aplicação da técnica extração supercrítica, a importância da modelagem termodinâmica e da modelagem da cinética de extração supercrítica para o desenvolvimento de novos projetos. Adicionalmente, é apresentada a justificativa para escolha do alecrim (*Rosmarinus officinalis*).

No **Capítulo 2** apresenta-se uma breve revisão da literatura sobre: fluido supercrítico, solventes para a extração com fluido supercrítico, parâmetros envolvidos na extração supercrítica, aplicações da extração com fluido supercrítico, extração com fluido supercrítico em leito fixo, curvas de extração, modelos matemáticos, equilíbrio de fases, equações de estado cúbicas usadas no cálculo de equilíbrio de fases, regras de misturas e propriedades termofísicas dos componentes puros. Aspectos botânicos, fitoquímicos e propriedades funcionais do alecrim também são discutidas.

No **Capítulo 3** foram descritos os materiais, métodos e equipamentos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

No **Capítulo 4** encontram-se os estudos referentes à extração supercrítica, foram abordados os seguintes temas: a determinação das isotermas de rendimento global; cujo conhecimento permite a seleção da melhor condição operacional (temperatura e pressão) para a extração supercrítica. O estudo da cinética de extração supercrítica com CO₂ (utilizando duas unidades de extração supercrítica com geometrias diferentes), cujos resultados servem para a identificação dos parâmetros ou relações necessárias para o

aumento escala. É apresentada uma correlação em função dos parâmetros de processo para o dimensionamento de uma unidade de extração supercrítica em escala industrial. Finalmente, são apresentados os resultados do estudo de equilíbrio de fases para o sistema extrato de alecrim + CO₂.

As conclusões do presente trabalho e as sugestões para futuros trabalhos são apresentadas nos **Capítulos 5 e 6**, respectivamente.

No **Capítulo 7** está a lista de produção científica e técnica desenvolvida durante do período do doutorado. Neste capítulo, também foram listados os trabalhos resultantes da co-orientação do graduando em engenharia elétrica Marcelo C. F. Leal. No mesmo capítulo está a lista de produção em co-autoria desenvolvida durante do período do doutorado.

No **Capítulo 8** encontra-se a referência bibliográfica.

No **Anexo A** está apresentado os dados experimentais das curvas cinéticas, no **Anexo B** estão os dados de saída do ajuste das curvas de extração e no **Anexo C** está o manual do programa Termodi.

CAPITULO 1. Introdução

1.1. Introdução

O desenvolvimento de novas técnicas de separação nas indústrias químicas e de alimentos tem recebido um grande impulso nos últimos anos devido primeiramente à imposições ambientais, regulamentos da saúde pública e a necessidade de minimização de custos energéticos [Coelho *et al.*, 1996]. O uso de solventes orgânicos para obtenção de extratos de plantas, além de deixar resíduos freqüentemente proibidos em alimentos, apresenta o problema de transformação oxidativa que o extrato sofre quando o solvente é eliminado [Sebastián *et al.*, 1998]. Para resolver este problema, alguns processos baseados na tecnologia de extração com fluido supercrítico (SFE, Supercritical fluid extraction) foram desenvolvidos. O dióxido de carbono é o solvente mais utilizado na extração com fluido supercrítico. Além de ser não tóxico e apresentar temperatura crítica baixa, pode ser utilizado na extração de matéria prima natural, principalmente na indústria de alimentos e farmacêutica [Wagner e Pavlícek, 1993].

A SFE é usada para extração de substâncias antioxidantes de vegetais, devido a crescente demanda de antioxidantes naturais, que são produtos de origem não sintética usados para prevenir ou retardar a oxidação de óleos e gorduras. Entre as plantas contendo antioxidantes naturais, o alecrim (*Rosmarinus officinalis*) tem sido fortemente aceito como uma das espécies com maior atividade oxidante [Ibañez *et al.*, 2003]. Vários estudos sobre os constituintes antioxidantes do alecrim indicam que os compostos mais ativos são os diterpenos fenólicos como o carnosol, rosmanol, 7-metil-epi-rosmanol, isorosmanol, rosmadial, ácido carnosólico, metil carnosato e outros ácidos fenólicos como o rosmarinico

e o cafeico. Estes compostos são descritos na literatura e têm sido isolados e identificados por vários autores [Ibañez *et al.*, 2003]. Leal *et al.* [2003] estudaram as atividades antioxidantes dos extratos de várias plantas, dentre elas, o extrato de alecrim foi o que apresentou maior atividade antioxidante. Extratos antioxidante obtidos por SFE têm apresentado maior atividade que os extratos obtidos por extração com solventes orgânicos [Schwarz e Ternes, 1992]. Além da obtenção de extratos antioxidantes, a SFE também é utilizada para obtenção do óleo volátil. As composições químicas do óleo volátil e do extrato de alecrim variam muito, devido a alguns fatores que influenciam diretamente na qualidade e quantidade de óleo e extrato produzidos. Uma revisão da literatura demonstra que dependendo do continente onde o alecrim é cultivado, do método de extração, da parte da planta (folha ou planta inteira) e da forma de preparo da matéria prima (*in natura* ou seca) as composições químicas variam. Reverchon & Sanatore [1992] usaram GC/MS para comparar a composição química do óleo de alecrim produzido por hidrodestilação àquele produzido por SFE e verificaram que o teor de 1,8 cineol variou entre 20,6% na hidrodestilação e 20,02% na extração com fluido supercrítico, enquanto que o teor de cânfora variou de 10,26% na hidrodestilação e 15,33% na SFE.

No processo SFE algumas variáveis, como temperatura e pressão, podem influenciar diretamente na qualidade do produto final. Outras variáveis, tais como altura / diâmetro do leito, número de extratores e vazão do solvente, influenciam no desempenho do processo. Normalmente a seleção da condição de operação do processo SFE é baseada na solubilidade do soluto no solvente e dados de transferência de massa. Engenharia básica para projeto de equipamento de fluido supercrítico está disponível, mas pouco dado tem

sido publicado para o cálculo do aumento de escala de uma planta de processamento com fluido supercrítico [Perrut e Clavier, 2003].

Os objetivos deste trabalho foram identificar os parâmetros e relações necessárias para o aumento de escala de unidades SFE. Foi determinada a influência da relação entre a altura do leito e o diâmetro do extrator, no desempenho de duas unidades SFE. As condições de pressão e temperatura foram selecionadas baseando-se nas isotermas de rendimento global, na composição química dos extratos e na atividade antioxidante dos mesmos. Foi estudado também o equilíbrio de fases para o sistema alecrim + CO₂ utilizando o método estático sintético sem amostragem.

1.2. Objetivo Geral

Otimizar as condições operacionais para extração supercrítica com CO₂ do extrato do alecrim (*Rosmarinus officinalis*).

1.3. Etapa Experimental

1. Determinação das condições operacionais (temperatura, pressão, vazão do solvente, beneficiamento de matéria prima, etc) que maximizam o rendimento em extrato;
2. Determinação das curvas cinéticas de extração supercrítica com CO₂;
3. Estudar a influencia da geometria do leito nas curvas globais de extração;
4. Determinação da atividade antioxidante do extrato de alecrim;
5. Determinação do equilíbrio de fases a alta pressão do sistema extrato de alecrim + CO₂.

1.4. Etapa Teórica

1. Determinar os coeficientes de transferência de massa para os sistemas alecrim/CO₂;
2. Propor uma correlação para o aumento de escala.

CAPITULO 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fluido Supercrítico

Um fluido supercrítico é definido como uma substância que está acima da sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c). O ponto crítico representa a maior temperatura e pressão em que a substância pode existir como vapor e líquido em equilíbrio. Este fenômeno pode ser facilmente explicado com referência ao diagrama de fase do dióxido de carbono puro Figura 2.1.

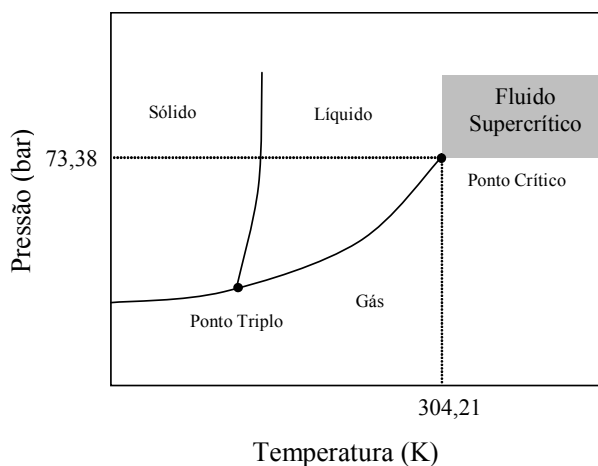


Figura 2.1 - Diagrama de fase do dióxido de carbono [Brunner, 1994]

A Figura 2.1 apresenta as áreas onde o dióxido de carbono existe como gás, líquido, sólido ou como um fluido supercrítico. A curva representa a temperatura e pressão onde duas fases coexistem em equilíbrio (no ponto triplo, as três fases coexistem). A curva de coexistência entre gás-líquido é conhecida como curva de vaporização. Quando aumentam-se a temperatura e a pressão ao longo da curva de vaporização, o líquido torna-se menos denso devido à expansão térmica e o gás torna-se mais denso devido ao aumento da

pressão. Eventualmente, as densidades das duas fases convergem e tornam-se idênticas, a distinção entre o gás e o líquido desaparece, e a curva de vaporização chega ao final no ponto crítico. Uma das propriedades do fluido supercrítico é de apresentar características intermediárias entre líquido e gás. Nas regiões próximas ao ponto crítico o fluido tem densidade e difusividade similar à do líquido, porém viscosidade comparável à dos gases. Deste modo, o fluido supercrítico apresenta bom poder de solvatação e alta difusividade. Na Tabela 2.1 é apresentada uma comparação entre os valores típicos para densidade, viscosidade e difusividade de gases, líquidos e fluidos supercríticos.

Tabela 2.1 - Comparação de propriedades físicas e de transporte de gases, líquido e fluido supercrítico [Rizvi *et al.*, 1986].

Propriedade	Densidade (Kg/m ³) × 10 ³	Difusividade (m ² /s) × 10 ⁵	Viscosidade (Kg /m.s) × 10 ¹
Gás (1atm, 20°C)	0,6-2 × 10 ⁻³	0,1-0,4	(1-3) × 10 ⁻⁴
Líquido(1atm, 20°C)	0,6-1,6	(0,2-2) × 10 ⁻⁵	(0,2-3) × 10 ⁻²
Fluido Supercrítico			
P = Pc T = Tc	0,2-0,5	0,7 × 10 ⁻³	(1-3) × 10 ⁻⁴
P = 4Pc T = Tc	0,4-0,9	0,2 × 10 ⁻³	(3-9) × 10 ⁻⁴

2.2. Solvente para a extração com fluido supercrítico

O solvente utilizado na extração como fluido supercrítico deve apresentar os seguintes requisitos: possuir bom poder de solvatação, deve ser inerte ao produto, ser facilmente separado do produto, ser relativamente barato e deve ter pressão crítica baixa por razões econômicas. O uso do dióxido de carbono como solvente no processo de extração supercrítica, além de apresentar estes requisitos pode ser comumente empregado na indústria de alimentos e de aromas por ser não tóxico, não carcinogênico e não inflamável, além de não ser prejudicial à saúde humana quando inalado a baixas concentrações. Suas

condições de pressão e temperatura críticas apresentam-se como outro fator importante, pois são moderadas [Brunner, 1994].

2.3. Parâmetros envolvidos na extração supercrítica

2.3.1. Densidade

Para condições experimentais, a região de fluido supercrítico de interesse é definida pelas condições delimitadas por $0,9 < Tr < 1,3$ e $Pr > 1,0$, que é a região onde a pressão e a temperatura influenciam mais fortemente a densidade e, no caso do CO_2 , atende a restrição de baixa ou moderada temperatura na extração de produtos termodegradáveis. Esta faixa inclui o solvente líquido marginalmente subcrítico, com $Tr < 1,0$, e o solvente supercrítico, com $Tr > 1,0$. Esta região de líquido é incluída na região de fluido supercrítico, porque permanece apreciavelmente compressível. Para $Tr = 0,95$, a compressibilidade do fluido supercrítico é dez vezes aquela de um líquido no ponto de ebulição normal. Uma consequência desta apreciável compressibilidade, é que o poder de solvatação deste líquido é fortemente dependente da pressão [King & Bott, 1993].

Esta interdependência entre a densidade, a temperatura e a pressão sugerem a utilização de equações de estado para a determinação dos valores de densidade do solvente e/ou de mistura soluto/solvente [Brunner, 1994]. Segundo Araújo [1997], uma equação de estado (EDE) muito utilizada e com bons resultados para o cálculo de densidade de fluido supercrítico é a equação de Peng – Robinson [1976].

2.3.2. *Solubilidade: sistema pseudo-ternário e sistema pseudo-binário*

Quando se colocam em contato duas fases de composições diferentes, pode ocorrer a transferência de massa de componentes de uma fase para outra. Esta é a base física das operações de transferência de massa. Se estas fases ficarem em contato durante um intervalo de tempo suficiente, acabam atingindo um estado de equilíbrio, algumas vezes denominado de solubilidade. É nesta diferença na composição das fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou uma diferença na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam algumas operações unitárias, tais como: destilação, adsorção, absorção, dessorção, separação por membranas, extração sólido-líquido, extração líquido-líquido e, também, os processos de extração envolvendo fluidos supercríticos [Sant'ana, 1996].

Nos processos de extração a partir de substratos sólidos de origem vegetal tanto a alta quanto a baixas pressões, a natureza da fase sólida é bastante complexa. Por este motivo, geralmente, adota-se uma modelagem empírica do equilíbrio de fases. Esta abordagem traz consigo várias desvantagens, como por exemplo, a impossibilidade de se transferir os conhecimentos experimentais de um sistema para outro [Meireles, 1999].

Para o processo de SFE, os estudos de equilíbrio de fases são necessários em duas etapas do processo: i) durante a extração, onde se deve considerar o equilíbrio matéria vegetal/solvente supercrítico; ii) durante a separação, onde o equilíbrio líquido vapor verdadeiro predomina. Na etapa de extração, devemos tratar a solubilidade do sistema substrato sólido/solvente supercrítico. Para a medida desta propriedade, ainda não se dispõe de um método aceito internacionalmente como padrão. No entanto, os trabalhos de Rodrigues [2001] e Rodrigues *et al.* [2000] discutiram em detalhes a padronização de um método para

sua determinação. Na etapa de separação, a solubilidade da mistura multicomponente no solvente, representa a quantidade de extrato em equilíbrio termodinâmico real com o solvente e, pode ser determinada pelos métodos tradicionais usados em estudos de equilíbrio de fases.

Rodrigues *et al.* [2002] estudaram a aplicação do método dinâmico para medir a solubilidade em sistemas pseudo-ternário de matéria-prima vegetal (estrutura celulósica + soluto) e CO₂. Os dados experimentais foram medidos em dois laboratórios independentes e três espécies vegetais foram estudadas: cravo da índia, eucalipto e gengibre. A solubilidade para o sistema cravo/CO₂ variou de 0,220 para 0,277 kg-extrato/kg CO₂ para isoterma de 288,15 K e faixa de pressão de 66 - 100 bar. A solubilidade do gengibre variou de $2,01 \times 10^{-3}$ para $7,20 \times 10^{-3}$ kg-extrato/kg CO₂ para pressão de 100 - 300 bar, e temperaturas de 298,15-313,15 K. A solubilidade do eucalipto para a isobárica de 66,7 e temperaturas de 283,15 - 298,15 K variou de $3,95 \times 10^{-3}$ para $4,07 \times 10^{-3}$ kg-extrato/kg CO₂.

2.3.3. Coeficiente de difusão (D_{AB}) e coeficiente de difusão efetivo (D_{ef})

O processo de SFE está sujeito a dois fenômenos que podem ou não ocorrer simultaneamente: a convecção e a difusão. Em geral, para as velocidades de solventes empregadas em extratores de leito fixo a dispersão axial pode ser desprezada [Meireles, 1999].

Em processo para os quais o material vegetal tenha sido adequadamente preparado, o processo convectivo predomina. No entanto, os efeitos difusionais na fase sólida serão sempre importantes para a etapa final do processo, quando a extração dos solutos ocorre a

partir de células intactas. Zapata-Noreña e Meireles [1997] estimaram o coeficiente de difusão efetivo para o sistema cravo-da-índia/ CO_2 usando a equação de transferência de massa para um sólido finito e os desvios médios relativo entre os dados experimentais e preditos foram menores que 3,1%.

2.4. Processo de extração supercrítica

A extração de algumas classes de substâncias a partir de substratos sólidos é um problema que pode, efetivamente, ser resolvido pela extração com fluido supercríticos (SFE). Como exemplos, podemos citar a remoção de nicotina do tabaco, da cafeína do café, a extração de óleos de sementes oleaginosas e a extração de compostos voláteis do carvão. Além destas aplicações, a SFE de óleos voláteis e oleoresinas, têm recebido muita atenção nas duas últimas décadas [Meireles, 1999]. A extração supercrítica de matrizes sólidas consiste em duas etapas: 1- extração, e 2- a separação do extrato do solvente (Figura 2.2). Na extração, o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo de partículas sólidas e solubiliza os compostos da matriz sólida. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente no interior do leito fixo. A mistura soluto/solvente deixa o extrator e passa pelo precipitador, onde finalmente os componentes são separados [Brunner, 1994].

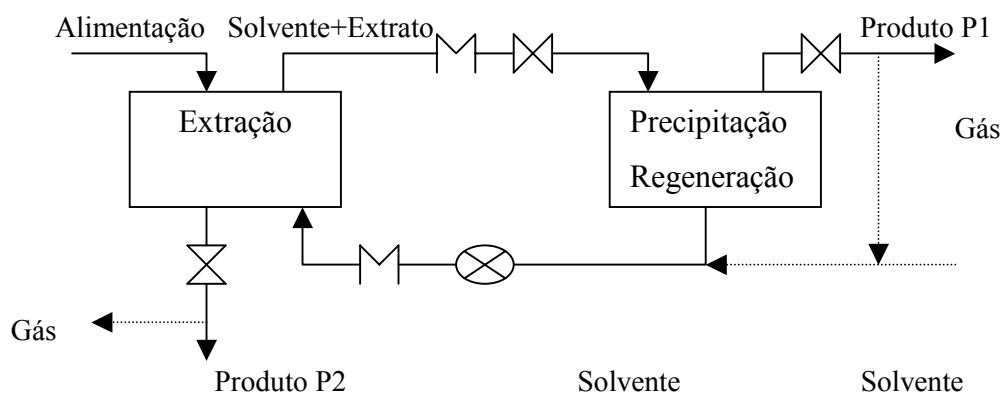


Figura 2.2 - Fluxograma de extração supercrítica de matrizes sólidas [Brunner, 1994]

Brunner [1994] observou que, durante a extração dos componentes solúveis de um produto natural, ocorre:

1. A matriz sólida absorve o solvente supercrítico e outros fluidos, os quais são deliberadamente adicionados para atuar sobre o processo de extração. Como consequência, a estrutura celular dilata-se, sendo que a resistência ao transporte de massa diminui.
2. Paralelamente, os componentes solúveis são dissolvidos pelo solvente. Reações químicas podem ocorrer antes da solvatação.
3. Os componentes dissolvidos são transportados para a superfície do sólido. Nesta etapa a difusão é o mecanismo de transporte mais importante. Estes componentes, agora dissolvidos, formam a fase fluida e escoam para a saída do extrator.

A extração supercrítica é utilizada na indústria de alimentos, na indústria petroquímica, na indústria farmacêutica, no controle de poluição, além de várias outras aplicações. Meireles [2004] fez uma avaliação de dados experimentais obtidos na extração com fluido supercrítico de substratos sólidos, aplicados a produtos naturais, usando o dióxido de carbono com solvente. A avaliação foi feita entre o período de janeiro de 2001 a junho de 2003. A revisão faz uma compilação de dados de parâmetros de processo que são utilizados para estimativa de custo de produção.

2.5. Extração com fluido supercrítico em leito fixo

O estudo do processo de SFE em leito fixo pode ser conduzido analisando-se o que ocorre numa partícula individual, e estendendo os resultados posteriormente para todo o volume do leito ou considerando-se um elemento do leito, usando as propriedades médias

locais para o mesmo. O segundo método é mais simples e tem sido usado com sucesso para descrever a cinética de extração supercrítica [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 se pode desprezar a transferência de massa radial. Então, para transferência de massa unidirecional e na ausência de reações químicas, o balanço de massa para um elemento do leito é dado por [Rodrigues *et al.*, 2000]:

Fase fluida:

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

Fase sólida:

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

Onde:

Y e X são, respectivamente as razões mássicas de soluto na fase sólida e fase fluida;

U : é a velocidade intersticial da fase fluida;

t : tempo;

Z : direção axial;

ε : porosidade do leito;

K_p : coeficiente de partição;

J(X,Y) : taxa de transferência de massa na interface substrato sólido/solvente;

D_{ay} : coeficiente de dispersão axial;

D_{ax} : coeficiente de difusão efetivo

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 são usadas para o dimensionamento do extrator.

2.6. Curva de extração

O estudo da curva de extração para um determinado processo pode ajudar a definir o volume do extrator, a vazão requerida de solventes para a taxa de extração desejada. A curva de extração (massa acumulada de extrato em relação ao tempo), pode ser dividida em três etapas [Cabral, 1993]:

1. Etapa de taxa constante de extração (CER, *constant extraction rate period*), onde a superfície externa do sólido está completamente recoberta de soluto.
2. Etapa de taxa decrescente de extração, onde aparecem falhas nas camadas superficiais de soluto que recobrem o sólido;
3. Etapa difusional, caracterizada pela difusão da mistura soluto / solvente no sólido.

2.7. Modelos matemáticos

2.7.1. Modelo de Crank [1975]

Este modelo foi utilizado por Crank [1975] como um modelo de transferência de massa, fazendo uma adaptação ao modelo de transferência de calor de uma partícula esférica em um meio uniforme. Deste modo, a partícula esférica é o sólido que contém os solutos e o meio é representado pelo solvente. Aplicando a segunda lei de Fick para difusão e resolvendo o balanço de massa, obtém-se a equação que representa a quantidade de óleo remanescente no sólido em função do tempo de extração:

$$\frac{X}{X_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi D t}{r^2}\right) \quad \text{Eq.(2.3)}$$

Onde:

r : raio da partícula (m),

t : tempo (s),

D : coeficiente de difusão do substrato na partícula (m^2/s),

Na Eq. (2.3), D é o único parâmetro ajustável. A curva de extração deste modelo pode ser representada da seguinte forma:

$$m(h = H, t) = \left(1 - \frac{X}{X_0}\right) X_0 m_t \quad \text{Eq.(2.4)}$$

2.7.2. Modelo de Tan e Liou [1989]

Este modelo descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem. Os autores consideram a extração como processo dominado pela dessorção de analitos. A difusão não influencia a cinética de extração. O balanço de massa deste modelo é descrito pela seguinte equação:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u \rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad \text{Eq.(2.5)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad \text{Eq.(2.6)}$$

Onde k_d é a constante de dessorção

A Eq.(2.5) descreve o balanço de massa na fase supercrítica e a Eq.(2.6) é usada para a fase sólida. Para resolução destas equações as condições iniciais e de contorno são as seguintes:

$$Y(h, t = 0) = 0 \quad \text{Eq.(2.7)}$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad \text{Eq.(2.8)}$$

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad \text{Eq.(2.9)}$$

Resolvendo as equações (2.5 e 2.6) com as condições de contorno (2.7, 2.8 e 2.9) obtemos a equação que representa a razão mássica do extrato no solvente na saída do extrator, em função do tempo do processo:

$$Y(h=H,t) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[\exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad \text{Eq.(2.10)}$$

Uma restrição deste modelo, é que a condição inicial (Eq. (2.7)) não é obedecida na Eq. (2.10) indicando um possível erro na resolução nas equações de balanço de massa.

Resolvendo a integral:

$$m(h=H,t) = \int_0^t Y(h=H,t) Q_{CO_2} dt \quad \text{Eq.(2.11)}$$

Obtemos a equação que representa a massa de óleo na saída do extrator em função do tempo do processo, dada por:

$$m(h=H,t) = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(k_d B)] [\exp(-k_d t) - 1] \quad \text{Eq.(2.12)}$$

Onde:

$$A = Q_{CO_2} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho}$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho}{Q_{CO_2}}$$

H : Altura do leito,

S : Superfície de transferência (m^2)

2.7.3. Modelo de Goto *et al.* [1993]

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 ajustáveis: ϕ , relativo ao coeficiente global de transferência de massa e K , constante de equilíbrio de dessorção. A equação de transferência de massa é dada por:

$$\beta \frac{\partial X_{poros}}{\partial t} + (1 - \beta) \frac{\partial X_{folhas}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 X_{poros}}{\partial h^2} \quad \text{Eq.(2.13)}$$

$$\frac{\partial X_{folhas}}{\partial t} = k_d \left(X_{poros} - \left(\frac{X_{folhas}}{K} \right) \right) \quad \text{Eq.(2.14)}$$

Onde:

β : porosidade das folhas,

h : coordenada da partícula,

A solução destas equações, considerando a dispersão axial resulta na seguinte equação, que representa a curva de extração do modelo de Goto *et al.* [1993]:

$$m(h = H, t) = \frac{A[\beta / K + (1 - \beta)]X_0\rho_s Q_{CO_2}}{\rho} \left(\frac{\tau}{a_1} \left(\exp\left(a_1 \frac{t}{\tau}\right) - 1 \right) + \frac{\tau}{a_2} \left[1 - \exp\left(a_2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \right) \quad \text{Eq.(2.15)}$$

com

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad \text{Eq.(2.16)}$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad \text{Eq.(2.17)}$$

$$A = \frac{(1 - \varepsilon)\phi}{[\beta + (1 - \beta)K]\varepsilon(a_1 - a_2)} \quad \text{Eq.(2.18)}$$

$$b = \frac{\phi}{\beta + (1 - \beta)K} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad \text{Eq.(2.19)}$$

$$c = \frac{\phi}{[\beta + (1 - \beta)K]\epsilon} \quad \text{Eq.(2.20)}$$

$$\phi = k_p a_p \tau \quad \text{Eq.(2.21)}$$

2.7.4. Modelo de Sovová [1994]

O modelo Sovová [1994] 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 sólida para descrever a etapa na qual a resistência à transferência de massa é dominada pela difusão. No modelo de Sovová o perfil da concentração do soluto na fase fluída é dividido em três etapas:

1. 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;
2. na segunda etapa são retirados os solutos de difícil acesso (X_k) presente no interior das partículas sólidas;
3. A partir deste momento se inicia a etapa final de extração, que é denominada de etapa difusiva.

As equações de balanço de massa simplificadas para o modelo de Sovová são:

Fase Fluida

$$u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{J(X, Y)}{\epsilon} \quad \text{Eq.(2.22)}$$

Fase Sólida

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-J(X, Y)}{1 - \epsilon} \frac{\rho}{\rho_s} \quad \text{Eq.(2.23)}$$

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

$$J(X, Y) = k_{YA}(Y^* - Y) \text{ para } X > X_k \quad \text{Eq.(2.24)}$$

$$J(X, Y) = k_{XA} X \left(1 - \frac{Y}{Y^*}\right) \text{ para } X \leq X_k \quad \text{Eq.(2.25)}$$

Resolvendo analiticamente as Equações (2.24 e 2.25), as equações a seguir representam a curva de extração obtida pelo modelo de Sovová [1994], com a massa total de extrato, na saída do extrator, em função do tempo:

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)] \text{ para } t \leq t_{CER} \quad \text{Eq.(2.26)}$$

$$m(h = H, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \text{ para } t_{CER} < t \leq t_{FER} \quad \text{Eq.(2.27)}$$

$$m(h = H, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right) - 1 \right] \exp \left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] \left(\frac{X_p}{X_0} \right) \right\} \text{ para } t > t_{FER} \quad \text{Eq.(2.28)}$$

Onde:

$$Z = \frac{m_{SI} k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad \text{Eq.(2.29)}$$

$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq.(2.30)}$$

$$Z_w = \frac{ZY^*}{WX_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad \text{Eq.(2.31)}$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} X_p}{Y^* Z Q_{CO_2}} \quad \text{Eq.(2.32)}$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{Q_{CO_2} W} \ln \left[\frac{X_k + X_p \exp\left(\frac{WX_0}{Y^*}\right)}{X_0} \right] \quad \text{Eq.(2.33)}$$

2.7.5. Modelo de Esquivel et al. (Empirico) [1999]

Esquivel et al. [1999] avaliaram três modelos matemáticos para a simulação das curvas de extração de casca de azeitonas, 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. A equação empírica que representa a curva de extração aplicada para ajustar o óleo de casca de azeitona é:

$$e = e_{\text{lim}} \left(\frac{t}{k + t} \right) \quad \text{Eq.(2.34)}$$

Onde: e = massa de soluto extraído / massa de solvente;

t = tempo;

e_{lim} = é a massa do soluto extraído / massa de solvente num tempo infinito de extração;

k = parâmetro ajustável

Portillo–Prieto [1999] utilizou a Eq. (2.34) para modelar dados de extração de óleo de khoa (*Satureja boliviana* Benth Briq).

2.7.6. Modelo de Martínez *et al.* [2003]

O modelo de Martínez *et al.* [2003] considera o extrato como uma mistura de vários grupos de compostos, classificados de acordo com sua função química. Este modelo foi aplicado para descrever os resultados experimentais do extrato de gengibre, considerando o extrato como pseudo composto ou como uma mistura de grupos de compostos. O modelo é representado pela seguinte equação:

$$m_i(h = H, t) = \frac{Q_{CO_2} HA_i}{u\epsilon} \left\{ \frac{1}{1 + \exp[b_i(t_{\text{min}} - t)]} - \frac{1}{1 + \exp[b_i t_{mi}]} \right\} \quad \text{Eq.(2.35)}$$

Onde:

A_i, b_i e t_{mi} são parâmetros ajustáveis do modelo

u : Velocidade intersticial do solvente

ε : Porosidade do leito de partículas (m^3 / m^3)

h : Coordenada axial do extrator (m)

H : Altura total do extrator (m)

Q_{CO_2} : Vazão (kg/s)

2.8. Equilíbrio de fases: Etapa de Separação

A informação essencial para projetos de extratores e separadores são dados experimentais de equilíbrio de fases entre o óleo volátil e o dióxido de carbono no estado supercrítico na pressão e temperatura em que os compostos são extraídos. Nos processos de extração a partir de substrato sólido de origem vegetal, tanto a altas quanto a baixas pressões, a natureza da fase sólida é bastante complexa, devido à grande diferença de estrutura, tamanho e polaridade dos compostos. As técnicas empregadas para investigar o comportamento de fases a altas pressões podem ser classificadas de acordo com o método empregado para analisar a composição das fases, ou na maneira pela qual uma fase se desloca em relação a outra [Dohrn e Brunner, 1995; Dariva, 2000]. Na Tabela 2.2 estão apresentados os tipos de métodos experimentais utilizados para determinação do equilíbrio de fases a altas pressões [Corazza, 2002].

O conhecimento do comportamento do equilíbrio de fases a alta pressão dos extratos naturais em fluido supercrítico, a partir de medidas experimentais de dados binários, é fundamental para a determinação das condições ótimas de operação de processos de extração e de destilação supercrítica. As equações de estado cúbicas (EDE) são amplamente usadas para estes cálculos por serem aplicáveis a todas as fases de um sistema e fornecerem uma descrição consistente do equilíbrio de fases. Para prever o equilíbrio de fases de

extratos vegetais são necessárias apenas informações de propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio de fases dos compostos mais representativos encontrados no extrato. Stuart *et al.* [2000] mediram dados de equilíbrio de fases do óleo de laranja. Souza *et al.* [2004] mediram dados de equilíbrio de fases do sistema óleo volátil de cravo da Índia (*Eugenia caryophyllus*) + CO₂ e modelaram o sistema pseudo binário através da equação de estado cúbica de Peng-Robinson e regra de mistura quadrática. Akgün *et al.* [1999] mediram dados de equilíbrio de fases para o sistema cânfora + CO₂ através do método estático analítico, sem visualização nas isotermas de 313, 323 e 333 K e observaram equilíbrio sólido-fluido.

Tabela 2.2 - Considerações gerais sobre os métodos experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão [Corazza, 2002].

Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Dinâmico Extrativo	<ul style="list-style-type: none"> Determinação de solubilidade de sólidos e líquidos muito viscosos em solventes supercríticos; Extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas. 	<ul style="list-style-type: none"> Simplicidade de construção e operação; Deteção de baixos valores de solubilidade; Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> Aplicação restrita a sistemas bifásicos; Somente uma fase é analisada; Não indicado para regiões próximas ao ponto crítico da mistura;
Dinâmico Contínuo	<ul style="list-style-type: none"> Em experimentos envolvendo compostos termolábeis. 	<ul style="list-style-type: none"> Baixo tempo de residência na zona de temperatura elevada. 	<ul style="list-style-type: none"> Flutuação na pressão; Não indicado à regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Alto custo de construção; Alto consumo das espécies químicas.
Estático Sintético	<ul style="list-style-type: none"> Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-fluido. 	<ul style="list-style-type: none"> Dispensa amostragem; Não há perturbação do sistema; Baixo custo de construção e operação. 	<ul style="list-style-type: none"> Nem todas as fases são analisadas.
Estático Analítico	<ul style="list-style-type: none"> Estudo de equilíbrio de fases de sistemas multifásicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Aplicado tanto a sistemas bifásicos quanto a sistemas multifásicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Prevê amostragem, o que pode ocasionar perturbações ao sistema. Não recomendado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura. Custo de operação elevado;
Com recirculação	<ul style="list-style-type: none"> Sistema envolvendo equilíbrio de fases líquido-vapor, líquido-líquido. 	<ul style="list-style-type: none"> Redução no tempo de equilíbrio; Amostragem mais fácil e segura reduzindo a possibilidade de perturbação; 	<ul style="list-style-type: none"> Alto custo total do equipamento; Não recomendado para regiões próximas ao ponto crítico da mistura. Alta complexidade de operação e custo elevado.

2.9. Equações de estado cúbicas usadas no cálculo do equilíbrio de fases

As equações de estado cúbicas são usadas em processos de simulação e cálculo do equilíbrio líquido-vapor, e têm sido aplicadas para a representação de propriedades de compostos puros e misturas. A primeira equação de estado cúbica foi proposta por van der Waals em 1873:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{Eq.(2.36)}$$

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.

Muitos autores têm proposto alterações semi-empíricas nas equações de estado cúbicas. Uma das mais bem sucedidas modificações foi à proposta por Redlich e Kwong [1949]. Desde então, outras modificações foram propostas para melhorar seu desempenho.

O emprego de equações de estado cúbicas para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor ganhou grande aplicação graças à precisão alcançada com a modificação de Redlich e Kwong [1949] proposta por Soave [1972].

A maioria dos estudos para melhorar a representação das propriedades termodinâmicas pelas equações de estado cúbicas está baseada nas seguintes modificações:

- a) Forma funcional (termo atrativo ou repulsivo);
- b) Dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo;

c) Regras de mistura.

As equações de estado cúbicas mais utilizadas são as de Redlich e Kwong [1949], Soave [1972] e de Peng e Robinson [1976], que derivam da teoria de van der Waals por modificações propostas no termo atrativo, As equações estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Equações de Estado Cúbicas.

Nome	Equação	Parâmetros	
Redlich-Kwong (RK)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0,5}}{V(V+b)}$	$a = \frac{0,4278R^2T_c^{2,5}}{P_c}$	$b = \frac{0,0867RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a(T_c) = 0,42747 \frac{R^2T_c^2}{P_c}$	$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson (PR)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c}$	$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$

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 (T_c), pressão crítica (P_c). A dependência com a temperatura do parâmetro $a(T)$, no termo atrativo da equação de estado cúbica, é fundamental para a reprodução correta da pressão de vapor e no emprego de equações de estado cúbicas para o cálculo de propriedades de equilíbrio líquido-vapor e isto foi possível graças às melhoras alcançadas com a modificação da equação de Redlich-Kwong proposta por Soave [1972].

A forma da dependência do parâmetro a do termo atrativo (função alfa) com a temperatura, proposta por Soave, proporciona uma descrição mais adequada do comportamento da fase líquida e da pressão de vapor. A modificação do termo atrativo proposta por Peng-Robinson [1976] proporciona a predição de melhores valores de densidade de líquidos.

Aznar e Silva Telles [1997] avaliaram um banco de dados de parâmetros para o coeficiente atrativo da equação de estado cúbica de Peng-Robinson para 486 substâncias puras de polaridade variada. Foram avaliadas duas expressões, uma de dois parâmetros proposta por Melhem *et al.* [1989] e uma de três parâmetros proposta por Almeida *et al.* [1991] ambas expressões foram comparadas, e a forma com três parâmetros apresentou melhores resultados. A equação de Almeida *et al.* [1991] é dada por:

$$\alpha(T) = \exp \left\{ m \cdot \text{sn}(1 - T_r) |1 - T_r|^\Gamma + n \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right\} \quad \text{Eq.(2.37)}$$

onde: $\text{sn}(x)$ representa o sinal de x , $\text{sn}(x) = 1$ se $x > 0$ e $\text{sn}(x) = -1$ se $x < 0$

m , n e Γ são os parâmetros ajustados a partir de dados de pressão de vapor.

2.10. Regras de mistura

O cálculo do equilíbrio de fases de misturas com equação de estado é realizado através de regras de misturas, que são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b da equação de estado. Existem diversas regras de misturas cuja complexidade aumenta com o caráter não-ideal do sistema estudado. A regra de mistura proposta originalmente para a equação de van der Waals e Redlich-Kwong são:

$$a^{0,5} = \sum_i x_i a_i^{0,5} \quad \text{Eq.(2.38)}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{Eq.(2.39)}$$

onde a e b referem-se à mistura e a_i e b_i aos componentes. A modificação mais comum expressa o parâmetro de mistura a com regra quadrática:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{Eq.(2.40)}$$

onde $a_{ii} = a_i$, e os termos a_{ij} (simétricos) são obtidos pela relação:

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - k_{aij})(a_i a_j)^{0,5} \quad \text{Eq.(2.41)}$$

onde k_{aij} é chamado de parâmetro de interação binária, independente da temperatura, de modo que um único valor é suficiente para cada par de componente. Com esta implementação, as regras de mistura podem ser estendidas a sistemas contendo componentes fracamente polares [Soave, 1984], mas com o aumento das polaridades dos componentes estas regras de misturas tornam-se inadequadas. Com a introdução de um segundo parâmetro binário, obtém-se um grau mais alto de flexibilidade [Soave, 1984].

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad \text{Eq.(2.42)}$$

$$b_{ii} = b_i$$

$$b_{ij} = b_{ji} = \frac{1}{2}(1 - k_{bij})(b_i + b_j) \quad \text{Eq.(2.43)}$$

Estes parâmetros de interação binária são obtidos através de ajustes das equações de estado aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor ou equilíbrio líquido-líquido dos sistemas binários que formam um sistema multicomponente.

2.11. Propriedades dos componentes puros

2.11.1. Temperatura Normal de Ebulição e Propriedades Críticas

As determinações experimentais das propriedades críticas apresentam grandes dificuldades devido à necessidade de equipamentos que suportem altas temperaturas e pressões e possibilitem a obtenção de dados com boa precisão. Além disso, é também importante o problema de decomposição térmica de muitos compostos antes de se atingir o ponto crítico, como é o caso de alguns compostos presentes em extratos de produtos naturais. Com o objetivo de solucionar estes problemas, sugere-se como alternativa o

emprego de métodos preditivos para as propriedades críticas que se dividem em duas categorias: as correlações que usam alguma informação mensurável da substância como densidade e temperatura de ebulição e outros métodos preditivos do tipo contribuição de grupos. Melo (1994) avaliou alguns métodos preditivos: Ambrose [1979] citado por Reid *et al.* [1987]; Fedors [1979]; Jalowka e Daubert [1986]; Joback e Reid [1987]; Pretel *et al.* [1992], para diversas funções orgânicas. Na Tabela 2.4 estão apresentados os métodos selecionados por Melo [1994] para as funções químicas de interesse neste trabalho.

Tabela 2.4 - Métodos Selecionados para a Estimativa de Propriedades Termofísicas para Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres.

Propriedades	Ac. Carboxílicos Alifáticos	Ésteres
T_b	Joback e Reid (1987) N=14	Joback e Reid (1987) N=43
T_c	Ambrose (1979) N=14	Ambrose (1979) N=43
P_c	Joback e Reid (1987) N=14	Ambrose (1979) N=43

N= número de substâncias

Araújo [1997] fez um estudo comparativo entre os métodos para a predição da temperatura de ebulição e das propriedades críticas para ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos de duas formas: uma utilizando T_b experimental e calculando T_c e P_c ; e outra calculando diretamente T_b , T_c e P_c . Foram comparados os seguintes métodos:

1. Utilizando T_b experimental e calculando T_c e P_c Ambrose [1979] [citado por Reid *et al.*, 1987]; Joback e Reid [1987]; Somayajulu [1989]; Dohrn [1992]; Dohrn [1994]; Constantinou e Gani [1994];
2. Calculando T_b , T_c e P_c : Joback e Reid [1987]; Dohrn [1994]; Constantinou e Gani [1994].

Na Tabela 2.5 estão apresentados os métodos selecionados por Araújo para as funções químicas de interesse neste trabalho.

Tabela 2.5- Métodos Selecionados por Araújo (1997) para a Estimativa de Propriedades Termofísicas para Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres.

	Ac, Carboxílicos Alifáticos		Ésteres
	Com Tb experimental	Sem Tb experimental	
Tb	–	Constantinou e Gani (1994) N=10	Joback e Reid (1987) N=19
Tc	Constantinou e Gani (1994) N=10	Constantinou e Gani (1994) N=10	Joback e Reid (1987) N=19
Pc	Somayajulu (1989) N=9	Constantinou e Gani (1994) N=10	Constantinou e Gani (1994) N=19

N= número de substâncias

2.12. Métodos de Predição do Fator Acêntrico (ω)

Uma das mais freqüentes caracterizações de parâmetros usada para sistemas fluidos é o fator acêntrico. Segundo a definição de Pitzer *et al.* [1955], o fator acêntrico caracteriza a não esfericidade das moléculas e é calculado por:

$$\omega = -1 - \log(\text{Pr}^s)_{Tr=0,7} \quad \text{Eq.(2.44)}$$

onde Pr^s é a pressão reduzida de saturação.

Aplicando-se a equação de Wagner para predição da pressão de vapor a $Tr = 0,7$ e, substituindo na Eq. (2.42) para o cálculo do fator acêntrico obtém-se a seguinte expressão:

$$\omega = -1 - 0,6204207 \left[0,3A + (0,3)^{1,5} B + (0,3)^3 C + (0,3)^6 D \right] \quad \text{Eq.(2.45)}$$

onde: A, B, C, e D são os parâmetros ajustáveis do modelo

O fator acêntrico tornou-se uma das mais importantes propriedades usadas nos cálculos que empregam a teoria dos estados correspondentes para compostos puros e misturas; considerado zero para os gases nobres e maior que zero para substâncias poliatômicas. Diversos pesquisadores têm desenvolvido correlações para estimar o fator acêntrico para diferentes classes de compostos. Constantinou *et al.* [1995] desenvolveram um novo método de contribuição de grupo de propriedades de componentes puros para predição do fator acêntrico e do volume molar, considerando a contribuição de dois tipos de grupos, da mesma forma que no método de predição de propriedades críticas desenvolvidas pelo mesmo grupo [Constantinou e Gani, 1994]. Vetere [1991] truncou a equação de Wagner após o terceiro termo, assumindo que o quarto parâmetro só é necessário quando se deseja correlacionar com alta precisão dados experimentais muito confiáveis. O método foi avaliado para aproximadamente 50 compostos que são representativos de uma classe geral de compostos, incluindo moléculas fortemente polares e compostos bifuncionais. Vetere [1991] comparou o método com algumas relações preditivas bem conhecida na literatura e o método proposto foi superior aos demais. O novo método calcula a entalpia de vaporização de compostos puros na faixa de temperatura abaixo de T_b . Os resultados revelaram que o procedimento de Vetere [1991] é o que melhor prediz a pressão de vapor de álcoois alifáticos, ácidos graxos alifáticos e glicóis.

2.13. A planta

2.13.1. Aspectos Gerais sobre o Alecrim

O Alecrim, *Rosmarinus officinalis*, é uma planta da família Lamiaceae. É utilizado mundialmente para a condimentação de inúmeros alimentos. Tem também várias indicações farmacêuticas. A origem do nome Rosmarinus é controversa. Alguns o consideram originário do grego “rhops myrinos” que significa odor doce. Outros atribuem sua origem ao latim “ros mare” que significa próximo ao mar, devido à sua ocorrência próxima à costa marítima. Entre os gregos, o alecrim tinha a reputação de melhorar a memória, enquanto que os italianos e espanhóis o consideravam um protetor contra as forças do mal [Brender *et al.*, 1997].

2.13.2. Descrição botânica

O alecrim é uma planta aromática cujo arbusto tem de 0,50 a 1,50 m de altura com folhas de aroma muito pungente. É nativa no Mediterrâneo. E é cultivada também na Crimeia, Transcaucasus, Ásia Central, Índia, Sudeste Asiático, África do Sul, Austrália e Estados Unidos. No Brasil sua produção se localiza na região sul do país [Brender *et al.*, 1997].



Figura 2.3 - Flores do alecrim (*Rosmarinus officinalis*), da família Lamiaceae

2.13.3. Composição Química

A composição química do extrato de alecrim varia muito, devido a alguns fatores que influenciam diretamente na qualidade, quantidade de óleo e extrato produzido. Podemos constatar, através da literatura, que, dependendo do continente onde o alecrim é cultivado, do método de extração utilizado, do método de análise, da parte da planta (folha ou planta inteira) e do preparo da matéria prima (*in natura* ou seca) para obtenção de seus extratos, podemos encontrar composições variadas. Reverchon e Sanatore [1992] usaram GC/MS e índice de retenção para comparar a composição do óleo de alecrim produzido por hidrodestilação com o extrato produzido com fluido supercrítico e verificaram que o percentual obtido para o 1,8 cineol variou entre 20,6% na hidrodestilação e 20,02% na extração com fluido supercrítico, enquanto que a variação para a cânfora foi de 10,26% na hidrodestilação e 15,33% na extração com fluido supercrítico. Os resultados destas análises comparativas estão apresentados na Tabela 2.6. Lawrence e Shu [1993] usaram GC/MS e

índice de retenção para comparar o teor de 1,8-cineol e cânfora em extratos de alecrim oriundo de diferentes países, e verificaram que dentre os países (Espanha, Marrocos, Tunísia, Iugoslávia e Portugal) onde o alecrim foi plantado, o que produziu maior quantidade do 1,8 cineol foi a do alecrim plantado em Marrocos, que apresentou um percentual de 41,1 a 43%, e para a cânfora foi o oriundo da Iugoslávia, que apresentou um percentual de 11,6 a 14,3%. A variação da composição entre os maiores componentes está representada na Tabela 2.7. Na Figura 2.4 estão representadas as principais substâncias encontradas no óleo volátil e no extrato de alecrim.

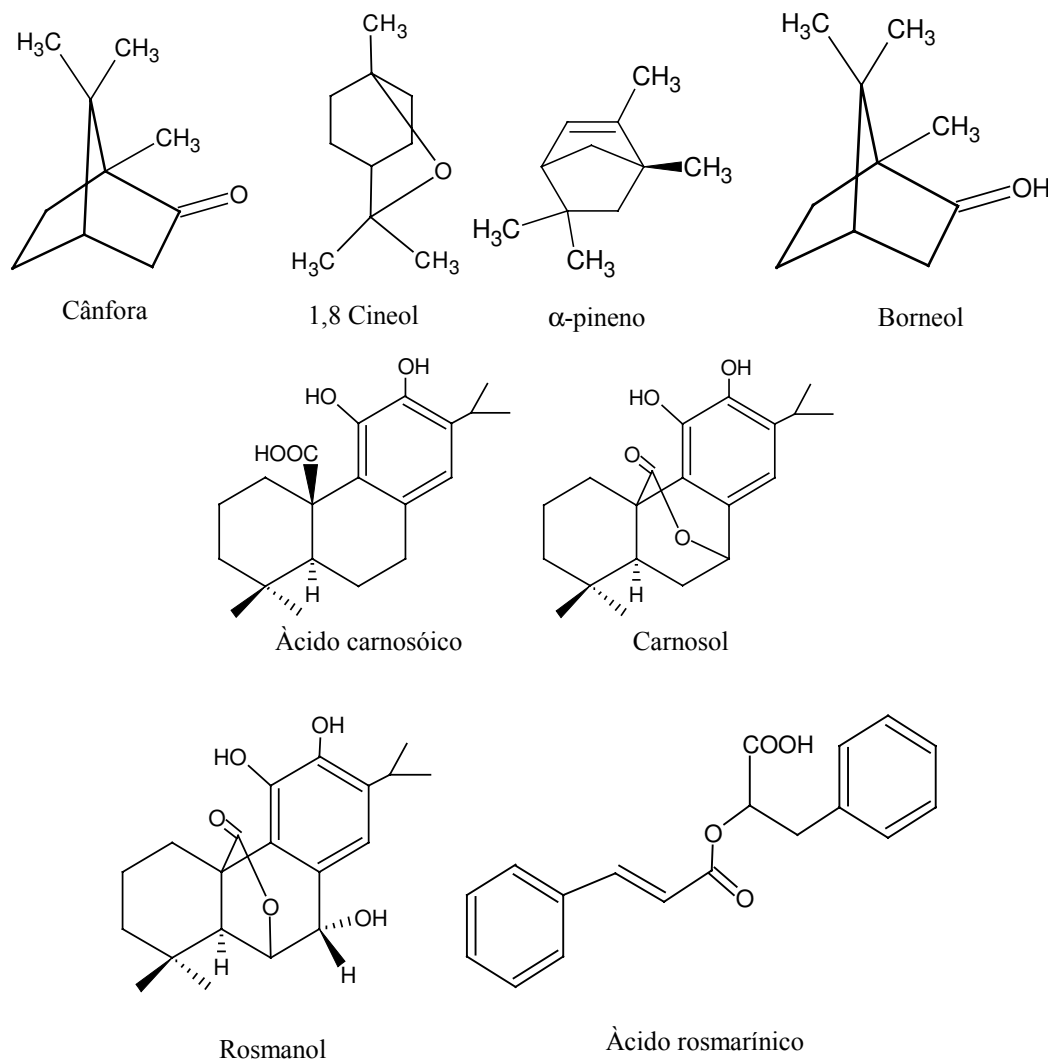


Figura 2.4 - Estruturas químicas dos principais compostos do extrato de alecrim

Tabela 2.6 - Composição percentual (% área) comparativa do óleo e extrato do alecrim produzido por hidrodestilação e extração com CO₂ supercrítico, respectivamente. [Reverchon e Sanatore, 1992].

Compostos	Óleo de alecrim	Extrato de alecrim
α-pineno	25,16	8,30
Canfeno	5,52	3,11
Sabineno	0,63	0,32
δ-3-careno	0,41	0,39
1-octen-3-ol	-	0,18
Mirceno	0,55	0,35
β-pineno	1,05	0,74
p-cimeno	1,82	1,81
Limoneno	1,33	0,51
1,8-Cineol	20,64	20,02
Linalol	1,82	3,53
Cânfora	10,26	15,33
Pinanone	1,03	0,80
Pinocarvone	0,22	0,39
Borneol	13,71	15,56
Nonanol	0,64	1,17
Terpineno-4-ol	0,71	1,00
α-terpineol	1,87	1,95
verbenona	4,76	8,36
Dihidrocarveol	0,45	0,39
Linalil acetato	0,75	0,48
Carvone	-	0,26
Isobornil acetato	2,04	4,94
Timol	1,07	0,69
α-cadinol	-	0,19
α-cubebeno	0,15	0,43
Metil eugenol	-	0,12
β-cariofileno	0,97	2,22
α-santaleno	0,19	0,41
β-gurjuneno	0,14	0,38
Ar-curcumeno	0,18	1,28
α-selineno	-	0,16
α-muuroleno	t	0,20
β-bisaboleno	0,10	0,41
γ-cadineno	0,13	0,26
δ-cadineno	0,21	0,35
Calameneno	0,10	0,15
Farneseno*	t	0,37
Cariofileno óxido	0,22	0,37
cedranediol	0,70	0,20
Octadecano	-	t
Abietatrieno	-	t
totarol	-	t

Tabela 2.7 - Composição química (% área) de óleo de alecrim de diferentes origens geográficas. [Lawreance e Shu, 1993].

Compostos	Espanha	Marrocos	Tunisia	Ioguslavia	Portugal
α -pineno	19,1 - 35,8	7,2 - 7,5	8,6 - 11,4	15,6 - 26,5	12,0 - 25,0
Canfeno	7,0 - 10,0	4,3 - 4,6	2,7 - 4,3	3,2 - 8,2	1,3 - 1,9
β -pineno	3,0 - 7,7	4,9 - 5,0	2,7 - 7,7	0,7 - 2,0	1,5 - 3,4
Mirceno	1,1 - 6,0	0,1	1,1 - 1,3	1,3 - 1,9	19,5 - 52,1
Limoneno	2,9 - 5,0	1,2 - 1,8	1,9 - 4,8	2,2 - 3,3	2,4 - 10,6
1,8-Cineol	15,0 - 25,1	41,1 - 43,1	40,1 - 55,1	18,5 - 39,2	4,2 - 5,6
p-cimeno	0,4 - 4,2	2,1 - 2,3	1,1 - 1,8	1,8 - 2,0	2,4 - 6,0
Cânfora	6,6 - 20,7	11,0 - 13,5	6,4 - 14,8	11,6 - 14,3	2,1 - 4,4
Linalol	0,5 - 2,0	0,7 - 0,9	0,6 - 1,3	0,7 - 1,3	0,4 - 2,0
Bornil acetato	0,4 - 4,2	1,0 - 1,1	0,4 - 1,2	2,4	0,5 - 2,0
Terpineno-4-ol	0,7 - 2,0	0,5	0,6 - 1,6	0,1	1,8 - 6,8
β -cariofileno	1,8 - 4,3	0,5	0,9 - 1,1	2,9 - 3,4	t
α -terpineol/borneol	2,0 - 5,0	2,9 - 3,2	2,8 - 15,9	2,8 - 6,6	1,3 - 4,1
verbenona	0,5 - 6,0	t	t	t	t-1,8

t = traço

2.13.4. Atividade antioxidante

O crescente interesse por alimentos naturais tem aumentado a demanda por antioxidantes naturais, que são produtos que tem origem não sintética e são capazes de prevenir ou retardar a oxidação de óleos e gorduras. Antioxidantes naturais na indústria de alimentos são importantes não apenas devido a sua utilidade como método de prevenção da oxidação, mas também devido seus efeitos benéficos na saúde humana [Ibañez *et al.*, 2003]. O extrato de alecrim é bastante utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica, e tem sido fortemente aceito como uma das espécies com maior atividade antioxidante. Vários estudos sobre os constituintes antioxidantes do alecrim indicam que os compostos mais ativos são os diterpenos fenólicos como o carnosol, rosmanol, 7-metil-epi-rosmanol, isorosmanol, rosmadial, ácido carnosólico, metil carnosato e outros ácidos fenólicos como o rosmarinico e o cafeico [Ibañez *et al.*, 2003]. Há vários artigos que identificam os compostos, que são os principais responsáveis pelas propriedades antioxidantes do extrato de alecrim e estabelecem o ácido carnosólico como o maior diterpeno phenólico presente em alecrim *in natura*. É também conhecido que o ácido carnosólico pode se degradar para produzir outros compostos, como carnosol, rosmanol e derivados do rosmanol [Richheimer *et al.*, 1996].

Hidalgo *et al.* [2003] determinaram a concentração de ácido carnosólico a partir de uma seleção representativa de folhas nativas e cultivadas de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por HPLC de fase reversa após extração com dióxido de carbono supercrítico. Diferentes fontes de variabilidade incluindo clima, genética, idade da folha, e origem da planta foram consideradas. Concluíram que a composição química de folhas nativas era altamente variável, folhas maduras continham menor quantidade de ácido carnosólico que as folhas

jovens e folhas de alecrim cultivadas no verão apresentaram maior quantidade de ácido carnosólico.

Thorsen e Hildebrandt [2003] apresentaram e discutiram desafios práticos para quantificação precisa de ácido carnosólico, carnosol e outros diterpenos fenólicos no extrato de folhas de alecrim. Foi avaliada a estabilidade do ácido carnosólico e do carnosol puros dissolvidos em três solventes em função do tempo, e foi avaliada a estabilidade em embalagem de vidro âmbar e transparente. Os solventes utilizados foram os seguintes: metanol, dimetil sulfóxido (DMSO), DMSO-acetonitrila (10:90). Concluíram que o ácido carnosólico possui boa estabilidade quando dissolvido em DMSO. O mesmo não é verdade para o carnosol. A estabilidade do carnosol nos solventes testados foi muito limitada. Contudo, o carnosol presente em solução de extrato de alecrim é muito estável. Concluíram que a embalagem de vidro âmbar usado para proteger a solução de luz deveriam evitar a degradação devido à alta composição de íons metálicos no vidro (Fe, Ti). Porém estes íons metálicos aceleram a auto-oxidação do ácido carnosólico e do carnosol em solução.

Baño *et al.* [2003] estudaram três classes de polifenóis: diterpenos fenólicos (ácido carnosólico, carnosol e ácido 12-o-metil carnosólico), ácidos fenólicos (ácido rosmarínico) e flavonas durante o crescimento de folhas, flores, caule e raízes de alecrim com objetivo de identificar e caracterizar o mais abundante polifenol. O método HPLC foi utilizado para quantificação desses compostos; a atividade antioxidante também foi avaliada para os diferentes extratos em sistemas aquosos e lipídicos, usando ácido ascórbico e α -tocoferol como referência.

2.13.5. Aplicação farmacológica

O uso de drogas e suplementos dietéticos derivados de plantas medicinais tem aumentado nos últimos anos. As plantas são ricas em uma variedade de metabolitos secundários, como terpenóides, alcalóides e flavonóides, que são encontrados *in vitro* e tem propriedades funcionais. O alecrim e seus constituintes (carnosol, ácido canosóico, ácido ursólico, ácido rosmarínico, ácido cafeico) têm sido estudados intensivamente nos últimos dez anos. Diferentes efeitos dos extratos do alecrim, do ponto de vista de prevenção de câncer, tem sido observados [Slamenová *et al.*, 2002]. Singletary *et al.* [1996] estudaram a atividade do alecrim, carnosol e ácido ursólico na inibição de tumores nas mamas de ratas e obtiveram bons resultados. Em adição à atividade carcinogênica do alecrim, Aruoma *et al.* [1996] estudaram a atividade anti-HIV de três compostos encontrados no extrato de alecrim (ácido canosóico, carnosol e timol) e dentre os compostos estudados o carnosol purificado foi o que apresentou efeito anti-HIV. Dias *et al.* [2000] aplicaram o extrato hidroalcólico bruto de alecrim para avaliar a atividade antiulcerogênica; os resultados apresentaram uma diminuição nas lesões ulcerativas em ratos.

2.14. Extração supercrítica do alecrim

As folhas ou extratos de alecrim são muito usados em produtos alimentícios, não apenas pelo seu aroma, mas também, pela sua propriedade antioxidante.

Coelho *et al.* [1996] estudaram o efeito da temperatura e da densidade do solvente nas características dos extratos de alecrim obtidos por extração supercrítica usando o dióxido de carbono como solvente. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 310,15 e 320,15 K e faixa de pressão de 100 - 160 bar. Os extratos foram analisados por HRCG-MS

(High-resolution gás chromatography-mass spectrometry), e os compostos foram agrupados em três diferentes classes de acordo com o peso molecular dos extratos. O modelo de Sovová [1994] foi utilizado para interpretar os fenômenos de transferência de massa no processo de extração. Pelos resultados experimentais obtidos pareceu possível elaborar um projeto experimental adequado para aumentar o teor de um extrato característico desejado.

Señoráns *et al.* [2000] extraíram óleo da folha seca de alecrim pelo processo de extração supercrítica, em uma planta de escala piloto, e dividiram a oleoresina em duas frações com diferentes atividades oxidantes e composição do óleo essencial. O alecrim foi extraído na faixa de pressão de 300 a 350 bar e temperatura de 40 a 60 °C. O etanol foi utilizado como modificador sendo adicionado ao processo após a metade do tempo de extração. Os extratos foram fracionados através do uso de dois separadores com controle independente de temperatura e pressão. No primeiro separador a maior atividade antioxidante do extrato foi obtida na condição de 150bar e 40 °C e no segundo separador a melhor atividade antioxidante foi obtida na condição de 20 bar e 25 °C. Um método de LC-MS foi adaptado para analisar e identificar os compostos responsáveis pela atividade antioxidante do extrato.

CAPITULO 3. Materiais e Métodos

3.1. Matéria Prima

O alecrim (*Rosmarinus officinalis*) foi cultivado por um produtor orgânico na cidade de Botucatu, São Paulo, Brasil. As folhas de alecrim foram colhidas de um plantio com seis anos de idade e em seguida foram secas a 40 °C.

3.2. Caracterização e preparo da matéria-prima

3.2.1. Moagem

A moagem do alecrim foi realizada no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI), e o equipamento utilizado foi um moinho de facas para laboratório (Tecnal mod, TE-631/1, SP) apresentado na Figura 3.1. A moagem foi realizada em bateladas de 0,05 kg a uma velocidade de 21500 rpm e tempo de moagem de 10 segundos.



Figura 3.1 - Moinho de laboratório Tecnal modelo TE631/1

3.2.2. Determinação da granulometria

O material moído foi peneirado em peneiras da série padrão Tyler de tamanhos -18 + 60 mesh, e colocadas num agitador de peneiras (Produtest, modelo 3580, SP), com seu reostato na posição 8 durante 10 minutos, até completa separação das partículas. A granulometria de alecrim utilizada para o empacotamento da célula extratora foi de 24, 32 e 48 mesh (um terço de cada tamanho). A quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada numa balança semi-analítica (Marte, série AS2000, $\pm 0,01G$, ARTLAB, Campinas, SP). As partículas trituradas foram acondicionadas em saco plásticas, submetidas a vácuo, e armazenadas em freezer domestico (Brastemp, Modelo Frostfree, SP) em temperatura inferior a -10 °C. O diâmetro médio geométrico das partículas foi determinado de acordo com o método recomendado pela ASAE [1998].

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

onde: $\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$,

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.

3.2.3. Determinação da umidade

A matéria vegetal (alecrim) foi caracterizada quanto ao seu teor de água segundo o método de destilação do solvente imiscível de Jacobs [1973]. Na Figura 3.2 está representado o equipamento utilizado para a determinação da umidade. O equipamento 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 0,015 kg de alecrim 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.

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

Onde: U é a umidade;

V_{H_2O} volume de água extraída da amostra;

ρ_{H_2O} densidade da água;

$m_{amostra}$ massa da amostra.

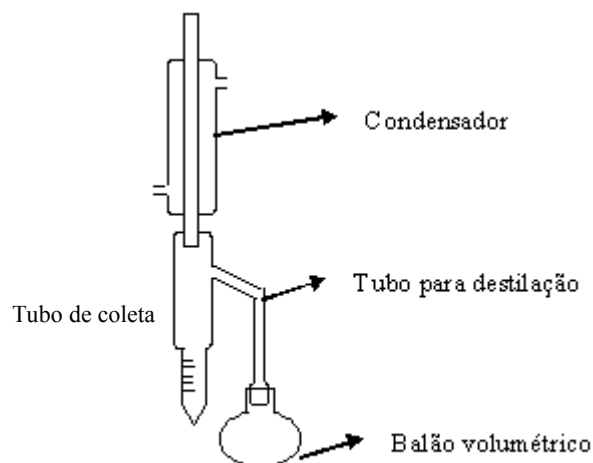


Figura 3.2 - Esquema do aparelho utilizado para na determinação de umidade em sólidos contendo substâncias voláteis [Jacobs, 1973]

3.2.4. Determinação da densidade real das partículas

A densidade real das partículas (d_r) foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, utilizando a técnica da picnometria em gás hélio, com auxílio de um densímetro (Micrométrics, modelo Multivolume Pyciometer 1305) e de uma balança analítica (Quimis, modelo ASS 210, com precisão de $\pm 0,0001$) e de um pesa filtro.

3.2.5. Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito

A densidade aparente (d_a) foi calculada usando-se o volume total da célula de extração e a massa total de alecrim necessária para empacotá-la. Usando-se as densidades real e aparente foi calculada a porosidade (leito + partículas), conforme a seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad \text{Eq.(3.3)}$$

3.3. Unidades de Extração Supercrítica

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

3.3.1. Unidade I

Na Figura 3.3 está apresentada a unidade I. O equipamento possui duas bombas de alta pressão para solvente (Thermo Separation Products, serie 104319, mod. ConstaMetric 3200 P/F, Florida, EUA) e cosolvente (Thermo Separation Products, serie 106109, mod. ConstaMetric 3500, Florida, EUA), tanques pulmão encamisados (cilindro de aço inox 316, 500 bar, 300 cm³, Sulab, Campinas, SP) que servem para eliminar as flutuações da pressão do solvente, geradas pela compressão na bomba, dois banhos termostáticos programáveis (PolyScience, modelo 9510, Niles, EUA) responsáveis pela manutenção da temperatura do extrator e dos cabeçotes da bomba de CO₂, manômetros (Record, 500 bar, ± 0,5, Brasil), válvulas de retenção (Autoclave Engineers, 316 SS, 97000258 HT A18565, Erie, EUA), válvula micrométrica (Autoclave Engineers, 10VRM2812, Erie, EUA), totalizador de volume gasoso (LAO, mod, G-1, ± 0,02 L, Brasil). O extrator de leito fixo possui diâmetro de 0,0339 m e comprimento de 0,375 m. O solvente utilizado foi o CO₂ (Gama, 99,8% de pureza, Campinas, SP). A matéria prima pesada foi empacotada em uma cesta de nylon com abertura de 80 mesh e mesma dimensão do extrator.



Figura 3.3 - Unidade I de Extração Supercrítica do LASEFI/FEA/Unicamp

3.3.1.1. Procedimento Experimental da unidade I

O procedimento experimental utilizado para as extrações foi o mesmo descrito por Pasquel-Ruiz [1999]. Os procedimentos descritos a seguir de forma sintética, podem ser visualizados na Figura 3.4.

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 da unidade para pressurização do sistema (após alcance das temperaturas desejadas);
6. Atingida a pressão de trabalho (manômetro 5b), abre-se as válvulas de saída 2m 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.

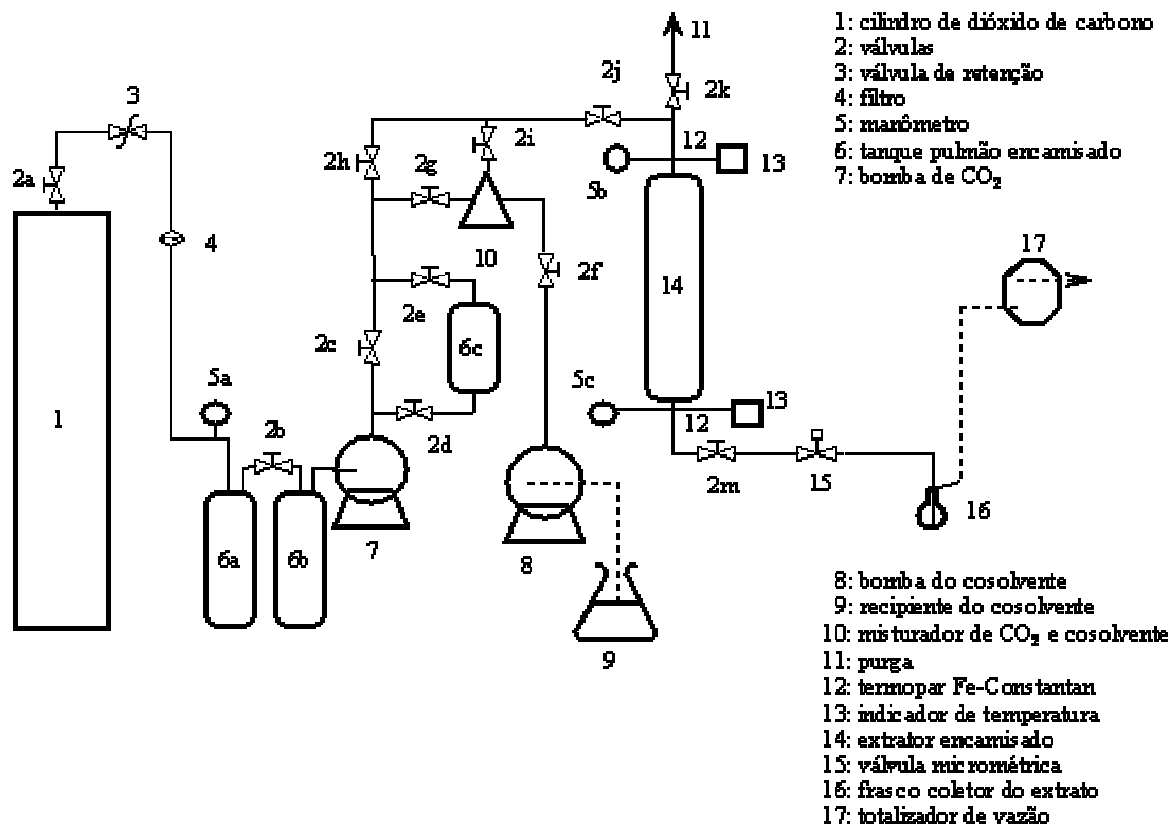


Figura 3.4 - Diagrama da unidade experimental [Pasquel-Ruiz, 1999]

3.3.2. Unidade II

Foi utilizado o equipamento Applied Separations (Spe-ed SFE, model 7071, Allentown, PA, EUA), apresentado na Figura 3.5. A célula de extração possui um volume de 3×10^{-4} m³, diâmetro interno de 0,0545 m e altura de 0,1286 m (Thar Designs, Pittsburgh, EUA).

3.3.2.1. 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 (CO₂) e nitrogênio (N₂));

2. Ligar o banho de resfriamento do CO₂ até alcançar a temperatura desejada (entre -5 e -10°C);
3. Conectar a célula de extração com a matéria prima a ser extraída. Conectar o termopar na superfície da célula de extração;
4. Abrir as válvulas dos cilindros de CO₂ e N₂. Regular a pressão manométrica de N₂ até alcançar 7 kgf/cm²;
5. Ligar o sistema de pressurização e regular vagarosamente a pressão do 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 alcance das temperaturas operacionais desejadas);
11. Abrir vagarosamente a válvula de saída para iniciar a extração;
12. Após um 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.



Figura 3.5 - Applied Separations LASEFI/FEA/Unicamp

3.4. Rendimento global

3.4.1. Estudos preliminares para determinação do rendimento global

Os experimentos para estudos preliminares do sistema alecrim + CO₂ foram realizados na unidade I, item 3.3.1. A massa utilizada foi de aproximadamente 0,002 kg. A matéria prima pesada foi empacotada, colocando-se pequenas porções de alecrim com ajuda de uma haste metálica em uma célula de aço inox com diâmetro de $2,83 \times 10^{-2}$ m e comprimento de 0,375 m conforme apresentado na Figura 3.6. Utilizou-se uma fita de aquecimento de $0,0130 \times 1,2$ m (Fisaton, mod 5, Brasil) envolvida à válvula micrométrica (Autoclave Engineers, 10VRM2812, Erie, EUA). O solvente utilizado foi o CO₂ (White Martins, 99,8% de pureza).

Nesta etapa, padronizou-se uma metodologia experimental para a determinação da quantidade máxima de óleo extraível da matéria vegetal. Os experimentos foram realizados em ciclos de extrações consistindo de pressurização, seguido de despressurização. Estabelecemos a seguinte metodologia experimental para determinação do rendimento global de extrato:

- ✓ Estabelece-se o número de ciclos;
- ✓ Estabelece-se o tempo para cada ciclo;
- ✓ Estabelece-se a pressão máxima de pressurização e a pressão mínima para despressurização para cada ciclo;
- ✓ A última despressurização é até pressão zero;
- ✓ Determina-se o rendimento global.



Figura 3.6 - Célula extratora e socador utilizado para empacotar o leito

3.4.2. Determinação das isotermas de rendimento global

Os experimentos para determinação das isotermas de rendimento global do sistema alecrim + CO₂ foram realizados na unidade I, item 3.3.1. A massa utilizada foi de 0,01 kg. A matéria prima pesada foi empacotada, colocando-se pequenas porções de alecrim com ajuda de uma haste metálica em uma cesta confeccionada com tecido de nylon com abertura de 80 mesh, formando assim um leito fixo com a mesma dimensão do extrator. A cesta, após o empacotamento, ficou com 0,0339 m de diâmetro, $3,05 \times 10^{-2}$ m de altura e densidade aparente constante de 363,2 kg/m³. As partículas foram acomodadas

uniformemente ao longo do leito; a amostra ocupou aproximadamente 8,13 % do volume total da célula de extração, o volume restante da cesta foi preenchido com esferas de vidro (mesh 6). Os experimentos foram realizados em duplicatas com a execução aleatorizada e os parâmetros estudados foram: pressão e temperatura, As condições operacionais de pressão selecionadas para a realização destes ensaios foram 100 a 300 bar, com 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. O dióxido de carbono utilizado possui pureza de 99,0% (Gama, S.S ONU 1013, Campinas, SP).

3.5. Estudo da cinética de extração supercrítica

Para os experimentos cinéticos foram utilizadas as duas unidades de extração supercrítica descritas nos itens 3.3.1 e 3.3.2, conforme a seguinte metodologia: a) Na unidade I, item 3.3.1, as quantidades de alimentação utilizadas para a formação do leito foram de: 0,0307; 0,0614 e 0,0921 kg de alecrim, formando leitos de alturas 0,095; 0,19 e 0,285 m e relação altura/ diâmetro de 2,8; 5,6; 8,4, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em duplicata na temperatura de 40 °C, pressão de 300 bar, vazão do solvente $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s e densidade aparente do leito de 358 kg/m^3 . As amostras ocuparam aproximadamente 30, 60 e 90 % do volume total da célula de extração; o volume restante da célula de extração foi preenchido com esferas de vidro (leito inerte) (mesh 6). O dióxido de carbono foi alimentado na célula de extração pela parte superior do extrator passando inicialmente pelo leito inerte e em seguida pela matriz vegetal. As amostras de extrato de alecrim foram coletadas em frascos a intervalos de 20 minutos, b) Na unidade II, item 3.3.2, as massas de alimentação foram de 0,0307 e 0,0614 kg de alecrim; formando leitos de 0,0367 e 0,0735 m

e relação altura/ diâmetro de 0,67 e 1,35 respectivamente. A temperatura, pressão e densidade aparente do leito foram iguais às utilizadas na unidade I (40 °C, 300 bar, 358 kg/m³). Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os leitos fixos foram formados conforme descrito anteriormente e ocuparam aproximadamente 28,5 e 57% do volume total da célula de extração; o volume restante da célula de extração foi preenchido com esferas de vidro (leito inerte) (mesh 6). As amostras de extrato de alecrim foram coletadas a cada 20 minutos.

3.6. Obtenção do óleo volátil e da oleoresina de alecrim utilizando métodos de extração convencionais

3.6.1. Hidrodestilação

Para a extração do óleo volátil do alecrim foi utilizado o método da A.O.A.C. número 962,17 [1997]. Na Figura 3.7 encontra-se o equipamento utilizado para a hidrodestilação do alecrim; o equipamento é composto por manta aquecedora, balão de vidro, tubo coletor graduado e condensador.



Figura 3.7 - Aparelho de Hidrodestilação ou Clevenger

Neste método, a matéria prima moída com partículas de tamanho 24, 32 e 48 mesh foi colocada diretamente na água contida no balão de vidro. Após o aquecimento até a temperatura de ebulição, o vapor foi condensado através de resfriamento com a água à temperatura ambiente que passa contra corrente em um condensador, e através de diferença de densidade o óleo essencial de alecrim é separado da água no tubo coletor graduado. Em um balão de vidro de 1000 mL, foram utilizados 100,2 g de matéria-prima e 500 mL de água destilada. O balão foi aquecido com manta de aquecimento (Fisaton, mod, 102, SP) atingindo temperatura de ebulição com o refluxo da água por um período de 2 h, este tempo de extração foi estabelecido através de ensaios preliminares, onde se verificou que após duas horas de extração, não houve acréscimo na quantidade de óleo volátil coletado. Os ensaios foram realizados com replicação. O rendimento em óleo volátil na hidrodestilação foi calculado dividindo-se a massa de óleo coletada pela massa de alecrim seco. A equação utilizada é dada por:

$$\% R = \left(\frac{M_{\text{óleo}}}{M_{\text{Alecrim_base seca}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq.(3.4)}$$

3.6.2. *Extração com solvente orgânico*

Os ensaios para a obtenção da oleoresina (extrato etanólico e extrato hexânico) foram realizados utilizando-se uma relação soluto-solvente de 1/10. Foi utilizado 15g alecrim para 150mL de etanol (96%, Merck, São Paulo, Brazil) e 8g de alecrim para 80mL de hexano (96%, Merck, SP). As misturas de alecrim+etanol e alecrim+hexano foram mantidas sob refluxo por 3 horas em aparelho Soxhlet de 500mL, (Figura 3.8). O etanol e o hexano foram removidos usando-se um rota evaporador (Heidolph, model Laborota 4001,

Viertrieb, Alemanha) sob vácuo (Heidolph, model Rotavac/Rotavac control, Viertrieb, Alemanha).

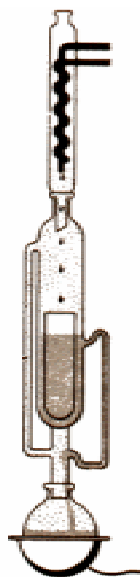


Figura 3.8 - Aparelho Soxhlet

3.7. Análise do extrato

3.7.1. Análise 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 coluna capilar de sílica fundida DB-5 ($30\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$, J&W Scientific, Folsom, EUA) usando hélio como gás de arraste (White Martins Gases Industriais, 99,9 % pureza, Campinas, SP). As temperaturas do injetor e detector foram $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, A seguinte programação foi usada: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min); $50 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min). A razão de split foi 1/30 e a vazão do hélio foi de $1,7\text{ mL}/\text{min}$. 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, SP). A identificação dos principais componentes foi realizada pela comparação dos tempos de retenção com os dos padrões: cânfora (Sigma, lot:

73H3697, Steinheim, Alemanha), 1,8 cineol (Aldrich, lot: 2817K, Steinheim, Alemanha). A quantificação dos componentes foi realizada pelo método de padronização externa.

3.7.2. Fracionamento por cromatografia em camada delgada

Os extratos foram fracionados por cromatografia em camada delgada em placas de sílica gel 60 (lote 940378601, Merck, Darmstadt, Alemanha), com a fase móvel composta por hexano (96 %, lote HX0290-44, Merck, Darmstadt, Alemanha) e acetato de etila (99,5 %, lote K225488323, Merck, Darmstadt, Alemanha). Os extratos de alecrim, o óleo volátil e os padrões de cânfora e de 1,8 cineol foram diluídos em acetato de etila e aplicados em placas com auxílio de um capilar. A proporção de (6:4) da mistura hexano e acetato de etila foi utilizada. 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 à 100 °C para a revelação das substâncias.

3.7.3. Análise por espectrofotometria

Os compostos de referência utilizados para determinação quantitativa dos diterpenos fenólicos foram o ácido carnosólico e o ácido rosmarínico. A quantificação foi realizada usando um espectrofotômetro UV/ Visível (Hitachi modelo U-3010, Tóquio, Japão); onde inicialmente foi feita uma varredura de uma solução etanólica (etanol-99,8% de pureza, P.A., Merck, lote K28659183 104, Alemanha) dos padrões de ácido carnosólico (97,4%, lote A7255, A. G. Scientific, San Diego, EUA) e ácido rosmarínico (97%, lote 435285/1, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemanha), na região de 200 a 900 nm, com objetivo de identificar o comprimento de máxima absorção dos padrões. Desta maneira identificou-se que as leituras de absorbância para construção das curvas de calibração seriam efetuadas no

comprimento de onda a 328 e 285 nm para o ácido rosmarínico e 285 nm para o ácido carnosóico. As curvas de calibração foram estabelecidas com o seguinte procedimento: 0,003g do ácido rosmarínico e 0,0016g do ácido carnosóico foram diluídos para 9 e 6 mL de etanol (99,8% P.A., Merck, lote k28659183 104, Alemanha), respectivamente. Em seguida, foram realizados sucessivas diluições destas soluções, com objetivo de obter leituras de absorvância entre 0 e 1. Como se verificou que tanto o ácido rosmarínico quanto o ácido carnosóico eram detectados no comprimento de onda de 285 nm, foi adotado o seguinte procedimento para quantificação do ácido carnosóico nas soluções dos extratos de alecrim: a) foi lida a absorvância das soluções para o ácido rosmarínico e para o ácido carnosóico a 285nm; b) foi subtraída a absorvância do ácido carnosóico da absorvância do ácido rosmarínico, eliminando desta forma, a interferência do ácido rosmarínico na quantificação do ácido carnosóico.

3.7.4. Determinação da atividade antioxidante

A metodologia utilizada para determinação da atividade antioxidante do extrato de alecrim, neste trabalho, foi similar à descrita por Leal *et al.*, [2003], que utilizaram a metodologia de Hammerschmidt e Pratt [1978] com algumas modificações para extrato obtido por extração supercrítica. O substrato de reação foi preparado com 10 mg de β -caroteno (99%, Acros lote B0070834, Pittsburgh, EUA), 10 mL de clorofórmio (99% PA, Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Alemanha), 60mg de ácido linoleico (99%, Sigma Chemical Co, lote U-59A-D4-G, St. Louis, EUA) e 200mg de lã 80 (Synth, P.A. Diadema, SP). Esta solução foi concentrada em um rota evaporador (Heidolph, model Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) sob vácuo (Heidolph, model Rotavac/Rotavac control, Viertrieb, Alemanha) de 120 mbar a 50 °C e depois diluída com 50 mL de água bidestilada. A reação

foi conduzida seguindo o seguinte procedimento: para 1mL de substrato foi adicionado 2mL de água bidestilada e 0,05mL de extrato de alecrim diluído em etanol (99,8% de pureza, P.A., Merck, lote 1216046030, Rio de Janeiro, RJ) (0,02 g de extrato em 1 mL de etanol). A mistura foi colocada em banho Maria (Tecnal, modelo TE 159, Piracicaba, SP) a 40 °C, e o produto da reação foi monitorado nos intervalos de 0, 1, 2 e 3h usando um espectrofotômetro UV/ Visível (Hitachi modelo U-3010, Tokyo, Japão). A leitura de absorbância foi de 470nm.

3.8. Modelagem

3.8.1. Cálculo da densidade

Os dados da densidade do CO₂ puro foram obtidos através da literatura [Angus *et al*, 1976] e através do Programa Termodi apresentado no Anexo C. Os dados de densidade de mistura foram determinados através do programa VLMU [Sandler, 1989], utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, considerando uma mistura pseudo-binária formada pelo CO₂ e o extrato de alecrim com os parâmetros de interação binária nulos.

3.8.2. Cálculo da vazão do solvente

A vazão do dióxido de carbono na saída do extrator foi monitorada com o auxílio de um totalizador de escoamento ($\pm 0,02$ L, LAO, modelo G-1, SP) 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 do gás, a vazão volumétrica foi convertida em vazão mássica.

3.8.3. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos

Usando os dados experimentais (massa de extrato *versus* tempo de extração) e um procedimento similar ao descrito por Rodrigues *et al.* [2002] as curvas cinéticas foram ajustadas a um spline com duas retas. A primeira reta foi identificada com o período de taxa constante de extração (CER), a segunda reta identificada com o período de taxa decrescente de extração (FER), onde ambos os efeitos de convecção e difusão são importantes. Do spline foram estimados os seguintes parâmetros para o período CER: a duração do período CER ($t_{CER,Sp}$), a taxa de transferência de massa do período CER (M_{CER}), a razão mássica de soluto na fase supercrítica na saída do extrator (Y_{CER}), e o rendimento em produto (R_{CER}). O spline foi ajustado com os procedimentos de ajuste PROC REG e PROC NLIN do pacote estatístico *SAS System for Windows* [Freund e Littell, 1995], conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.9. As estimativas iniciais dos pontos de intersecção foram feitas por uma análise visual das curvas de extração.

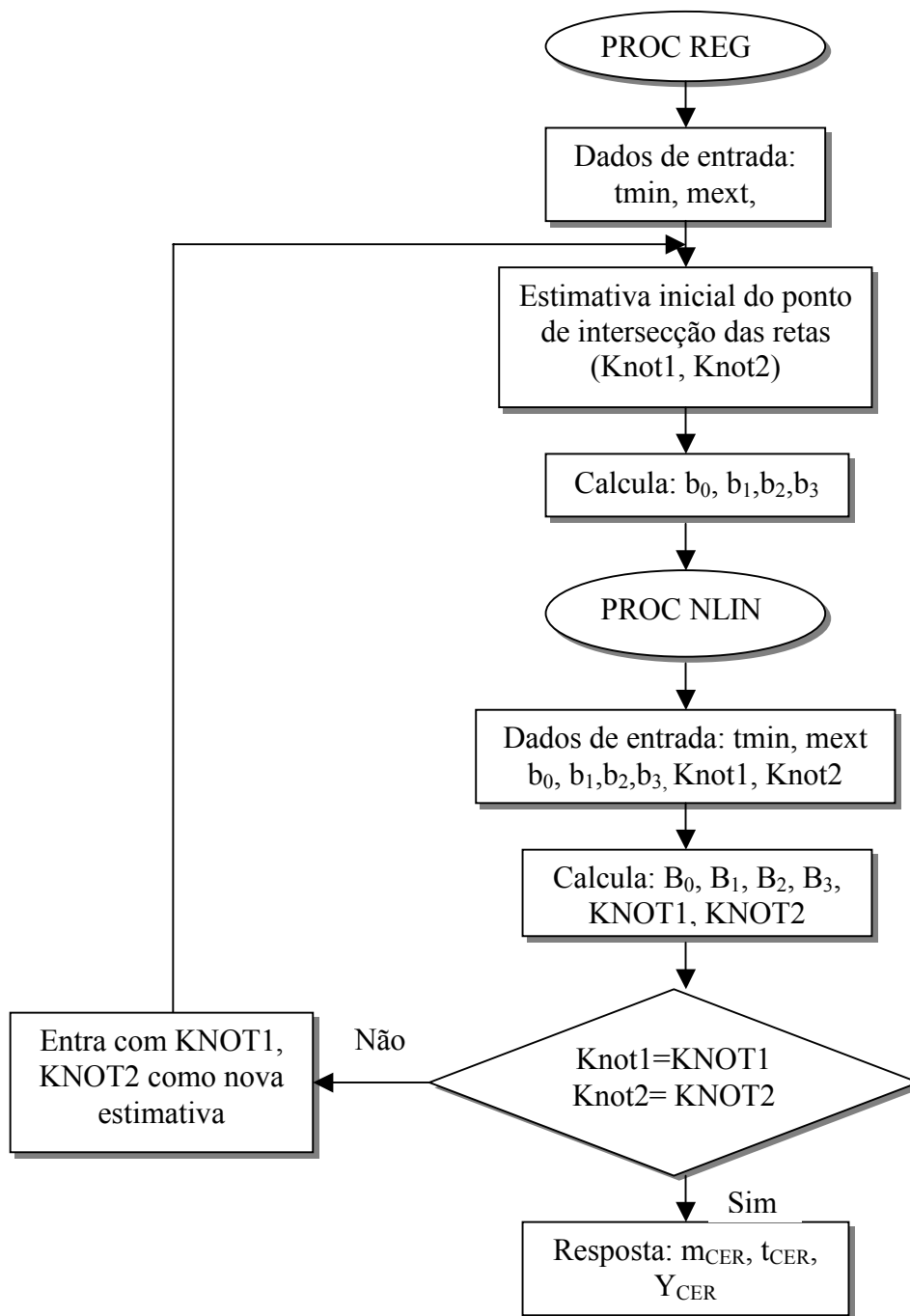


Figura 3.9 - Procedimento para a determinação dos parâmetros cinéticos

3.8.4. Modelagem das Curvas Globais de Extração

Os dados experimentais (massa de extrato *versus* tempo de extração) foram utilizados para o ajuste dos parâmetros de processo utilizando os modelos de Crank [1975], Sovová [1994], Goto *et al.* [1993], empírico [Esquível *et al.*, 1999] e de Tan e Lio [1989] e Martinez *et al.* [2003]. Os ajuste dos parâmetros foram realizados através do programa computacional Tecanalysis V 1.0 [Rosa e Meireles, 2001] desenvolvido no Lasefi, através da minimização da soma de quadrados da diferença entre pontos experimentais e pontos da curvas modeladas. Os parâmetros ajustados para cada modelo são os seguintes:

- Modelo empírico: k , parâmetro ajustável do modelo empírico;
- Modelo de Tan e Liou [1989]: k_d , onde k_d é o coeficiente de dessorção;
- Modelo de Sovová [1994]: t_{cer} e k_{YA} , onde t_{CER} é o tempo de duração da etapa de taxa de extração constante e k_{YA} é o coeficiente de transferência de massa na fase fluida;
- Modelo de Crank [1975]: D é o coeficiente de difusão de transferência de massa;
- Modelo de Goto *et al.* [1993]: ϕ e k , onde k é a constante de equilíbrio de dessorção e ϕ é um parâmetro adimensional relativo ao coeficiente global de transferência de massa;
- Modelo de Martinez *et al.* [2003], b_i e t_{mi} , são parâmetros ajustáveis do modelo.

3.9. Medidas de equilíbrio de fases a alta pressão

3.9.1. Sistema extrato de alecrim + CO_2

Para a determinação do teor de extrato total extraível com CO_2 supercrítico, foi usado o equipamento descrito no item 3.3.2. A condição de temperatura e pressão escolhida para a realização das extrações, foi selecionada a partir do trabalho realizado por Carvalho-Junior *et al.* [2003], onde foi verificado que a condição de operação que proporcionou um maior teor de extrato de alecrim em CO_2 supercrítico foi de: temperatura de $40^\circ C$ e Pressão de

300 bar. Foram realizadas 22 extrações exaustivas com rendimento de 5% pelo método de extração supercrítica, a massa utilizada em cada extração foi de 100g.

3.9.2. *Aparato experimental*

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão foram conduzidas no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI Campos de Erechim, RS). O equipamento utilizado, neste trabalho, para as medidas experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão do sistema extrato de alecrim + CO₂, foi o mesmo descrito por Souza *et al*, [2004] que utilizaram o método estático sintético sem amostragem, em uma célula de volume variável com visualização. O equipamento, apresentado na Figura 3.10 consiste de: i) um controlador elétrico e um controlador PID (Digi Mec, modelo SHM 112, São Paulo, SP) 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 $\pm 0,5$ K; ii) um transdutor de pressão (Smar, modelo LD 301, Sertãozinho, SP) com precisão de $\pm 0,120$ bar, Na Figura 3.11 está representado o diagrama esquemático do equipamento para medir o equilíbrio de fases.

Na Figura 3.12 está apresentada a célula utilizada para as medições de equilíbrio com seus componentes de montagem. A célula é constituída de aço inox 316, com capacidade máxima de 25cm³. Possui uma janela de safira frontal para visualização do interior da célula, e outra lateral para entrada de luz.



Figura 3.10 - Unidade para determinação da Solubilidade do Laboratório de Termodinâmica Aplicada -URI

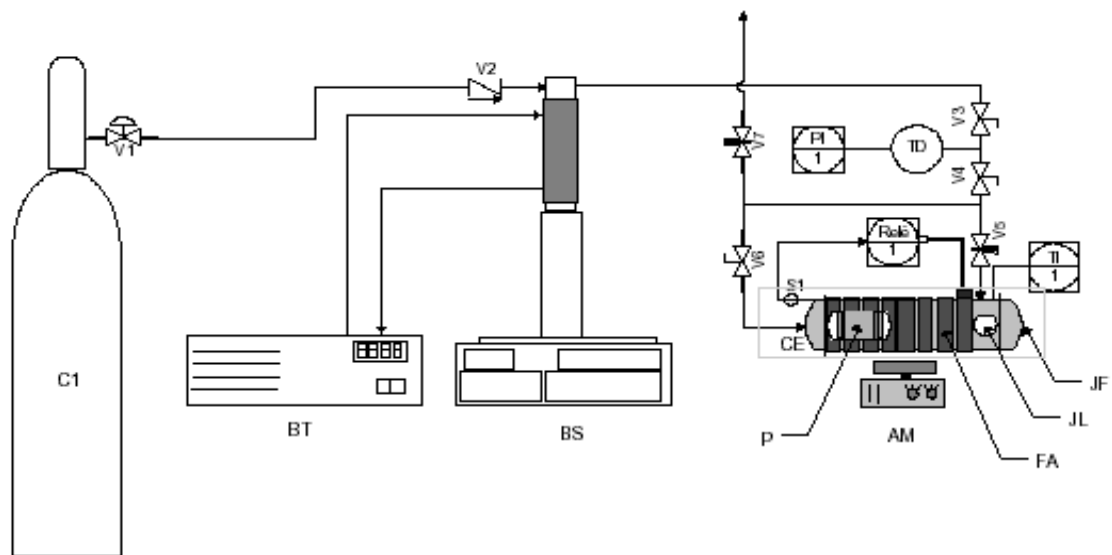


Figura 3.11 - Diagrama esquemático do aparato experimental de medida de equilíbrio



Figura 3.12 - Célula de Solubilidade Laboratório de Termodinâmica Aplicada - URI

Um ponto experimental é dito ponto de bolha (PB) quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula. 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 (líquida se for PB ou vapor se for PO) é considerada igual à composição global da mistura (ver Figura 3.13).

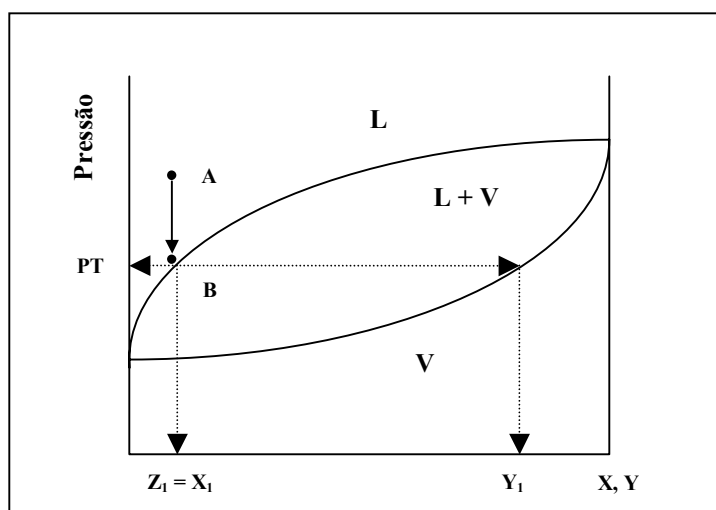


Figura 3.13 - Esquema de transição líquido-vapor em um diagrama P-x. PT = pressão de transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida

3.9.3. Procedimento experimental

O procedimento experimental utilizado, neste trabalho, para as medidas experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão do sistema extrato de alecrim + CO₂ foi o seguinte: Inicialmente, carregou-se a bomba com CO₂ e ajustou-se uma condição de temperatura. Em seguida, foram introduzidas na célula de volume variável, quantidades do soluto (extrato de alecrim) e solvente (CO₂) pré-determinada, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento fosse conhecida. As condições de pressão e temperatura são previamente ajustadas, fazendo com que se forme uma mistura homogênea. A mistura é agitada por meio de um agitador magnético na célula. Interrompe o sistema de agitação por cinco minutos. Em seguida, diminuiu-se gradativamente a pressão do sistema até a formação de uma nova fase. Este procedimento experimental foi realizado em triplicata para cada condição experimental de temperatura e composição, considerando-se um valor médio para a temperatura e pressão de transição, a fim de determinar o erro experimental. A temperatura foi medida com uma precisão de $\pm 0,5$ K e a pressão de transição foi lida com reprodutibilidade média de 0,7 bar. 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 do sistema extrato de alecrim + CO₂ foi medido na temperatura de 313,15 K.

CAPITULO 4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização da matéria-prima

Os valores utilizados na unidade I para densidade aparente (da), densidade real (dr), porosidade do leito (ϵ) e diâmetro médio das partículas (dp), e utilizados nos ensaios para determinação do rendimento global foram: 363,2 kg/m³; 1045,7 kg/m³; 0,66 e $6,6 \times 10^{-4}$ m respectivamente. A umidade média das folhas de alecrim foi de 9,33%.

4.2. Resultados preliminares de rendimento global

Várias dificuldades operacionais para determinação do rendimento global do extrato de alecrim foram observadas, tais como: a) A fita de aquecimento utilizada não conseguia evitar o congelamento da válvula micrométrica durante a expansão do gás. Portanto, durante a expansão isentalpica havia um congelamento na válvula micrométrica dificultando desta forma, a passagem do extrato de alecrim na saída do sistema; b) A célula de aço inox utilizada, não possuía vedação adequada na parte superior do leito de extração por onde o solvente era alimentado. Assim, parte do solvente utilizado na extração era desperdiçada pela parte externa da célula.

Em razão dos aspectos apresentados acima, o tempo de extração para determinação do rendimento global tornava-se exaustivo. Com isso, havia um maior consumo de solvente, aumentando o custo operacional do processo.

As soluções encontradas para resolver estes problemas foram: a) o desenvolvimento de um novo sistema de aquecimento com objetivo de tornar o aquecimento da válvula micrométrica uniforme; b) substituição da célula de aço inox por uma cesta de nylon de 80

mesh com mesma dimensão do extrator fazendo com que o solvente alimentado passasse totalmente pela matriz sólida.

Com estas modificações foi possível diminuir o tempo de extração diminuindo o consumo de solvente, e conseqüentemente diminuindo o custo operacional do processo.

4.3. Isotermas de rendimento global

O processo em que uma molécula ou um grupo de moléculas se torna parte de uma fase supercrítica pode ser descrita como vaporização, visto que as moléculas se deslocam de uma fase condensada a uma expandida, ou como solubilização, desde que o processo envolva interação soluto-solvente. Esta vaporização-solubilização combinada caracteriza a natureza intermediária do estado supercrítico [Luque de Castro *et al.*, 1994]. O poder de solubilização do CO₂ no estado supercrítico depende da sua densidade, e nas regiões próximas ao ponto crítico, a densidade aumenta bruscamente com o aumento da pressão à temperatura constante, e também diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. Embora a densidade do CO₂ seja conhecida, é necessário também conhecer a interação alecrim + CO₂, porém pouco se conhece sobre a natureza das interações entre eles e como variam com a densidade. Estas interações podem ser descritas através da solubilidade medida para o sistema alecrim + CO₂ ou através da medida do rendimento global para o mesmo sistema. Na Figura 4.1 estão apresentadas as isotermas de rendimento global para o sistema alecrim + CO₂ nas temperaturas de 30 °C, próxima ao ponto crítico (31 °C), e 40 °C. Observa-se que o aumento da pressão, nas duas isotermas, provoca um aumento no rendimento global, densidade do solvente e conseqüentemente na solubilidade do extrato de alecrim. O aumento da pressão provoca diminuição da distância média entre

as moléculas e aumento da interação específica soluto-solvente proporcionalmente [Luque de Castro *et al.*, 1994].

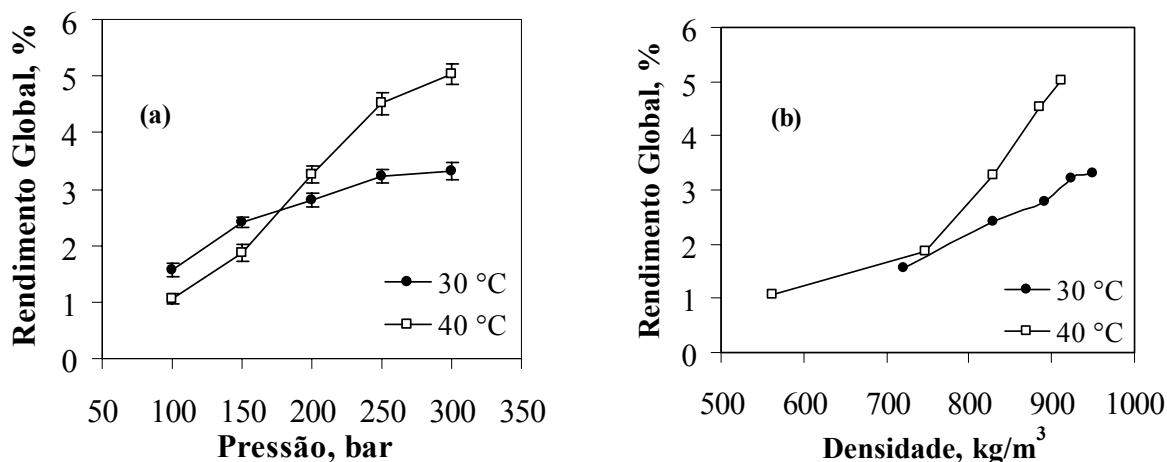


Figura 4.1 - Isotherma de rendimento global para o sistema alecrim + CO₂

Para o estudo do efeito da temperatura e da pressão na solubilidade é necessário levar em consideração dois efeitos: a) pressão de vapor do soluto, b) densidade do solvente. Observa-se na Figura 4.1(a) que, para pressões abaixo de 177 bar, o rendimento global é maior na isoterma de 30 °C que na isoterma de 40 °C. Neste caso, prevalece o efeito da densidade do solvente; na Figura 4.1(b) observa-se que a densidade do CO₂ diminuiu com aumento da temperatura e, como resultado, a solubilidade do extrato de alecrim em CO₂ diminuiu. Na pressão de 177 bar, as isotermas convergem e os dois efeitos têm a mesma importância sobre a solubilidade; acima desta pressão o rendimento global é maior na isoterma de 40 °C que na isoterma de 30 °C, portanto podemos definir a pressão de 177 bar como pressão de inversão. Para pressões maiores que 177 bar o efeito da pressão de vapor do soluto é mais importante que o efeito da densidade do solvente. Podemos verificar na Figura 4.1(b) que a diferença entre o valor da densidade do solvente nas isotermas de 30 e

40 °C diminui à medida que aumentamos a pressão, mesmo assim continua maior para a isoterma de 30 °C. Entretanto, observa-se na Figura 4.1(a) que o rendimento global na isoterma de 40 °C aumenta consideravelmente com o aumento da pressão, já para isoterma de 30 °C observa-se pequenos aumentos no rendimento global com o aumento da pressão. Na determinação do rendimento global a condição que apresentou maior rendimento foi 300 bar/40 °C e o menor rendimento foi 100 bar/40 °C.

4.4. Quantificação do óleo volátil e do extrato de alecrim

Na Tabela 4.1, encontra-se o percentual em massa (massa do soluto por massa de matéria prima seca) dos principais componentes encontrados nos extratos de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) obtidos pelos métodos de hidrodestilação, extração com etanol, extração com hexano e extração supercrítica. Todos os extratos foram caracterizados pela presença de óleo volátil representado pela cânfora e 1,8 cineol, porém os diterpenos fenólicos, representados pelo ácido rosmarínico e ácido carnosólico, foram caracterizados nos extratos obtidos por hidrodestilação, extração com etanol e extração supercrítica.

Tabela 4.1 - Composição química do óleo volátil e do extrato de alecrim.

Composto	% (massa de soluto / massa de matéria prima seca) × 100						
	Hidrodestilação	Extração com etanol	Extração com hexano	Extração supercrítica			
				30 °C		40 °C	
				100 bar	300 bar	100 bar	300 bar
cânfora	1,22	0,51	1,07	0,025	0,600	0,260	0,440
1,8 cineol	0,23	0,06	0,18	0,001	0,043	0,012	0,029
ácido carnosólico	0,12	1,10	—	0,236	0,099	0,136	1,073
ácido rosmarínico	0,002	0,40	—	0,066	0,188	0,047	0,124

O rendimento do extrato obtido por hidrodestilação foi de 1,84 % m/m (base seca - b.s.) e neste trabalho, foi a técnica de extração que apresentou maior quantidade de cânfora e 1,8 cineol por quantidade de alecrim seco. Os rendimentos dos extratos obtidos por extração com etanol e hexano foram de 15 e 8,62 % m/m (base seca - b.s.), respectivamente e, do ponto de vista qualitativo, os extratos apresentaram uma coloração verde escura indicando a possível presença de clorofila. O ácido rosmarínico foi detectado em todos os extratos exceto para o extrato obtido com hexano, conforme apresentado na Tabela 4.1. Apenas traços do ácido rosmarínico foram detectados no óleo volátil. O teor de ácido rosmarínico no extrato obtido com etanol foi aproximadamente 3 vezes maior que o extrato obtido por extração supercrítica a 300 bar e 40 °C. Para os extratos obtidos por extração supercrítica, o maior rendimento (5%) foi obtido em 300 bar e 40 °C enquanto o menor (1%) foi obtido em 100 bar e 40 °C. Estes rendimentos representaram aproximadamente 2,7 e 0,55 vezes o rendimento em óleo volátil (1,8%) e foram menores que os rendimentos obtidos com

solventes orgânicos (etanol e hexano). Os maiores teores de cânfora e cineol foram obtidos na condição de 300 bar e 30 °C. Para compostos polifenólicos o método de extração supercrítica, na condição de 300 bar / 40 °C, apresentou um teor de ácido rosmarínico de aproximadamente 60 vezes maior que a do óleo volátil e na condição de 300 bar / 30 °C o teor foi aproximadamente 95 vezes maior.

4.5. Cromatografia em camada delgada

A placa TLC do extrato de alecrim pode ser vista na Figura 4.2. O 1,8 cineol está presente em todos extratos. Nos extratos obtidos por SFE (A e B), extrato obtido com hexano (D) e no extrato etanólico (E) há uma grande quantidade de compostos hidrofílicos (grandes números de bandas). O extrato produzido por hidrodestilação é formado apenas por compostos hidrofóbicos. O padrão de cânfora não é visível pois a mesma sublima durante o aquecimento para revelação da placa TLC. Assim a cânfora está indicada por um círculo que pode ser visualizado na placa TLC.

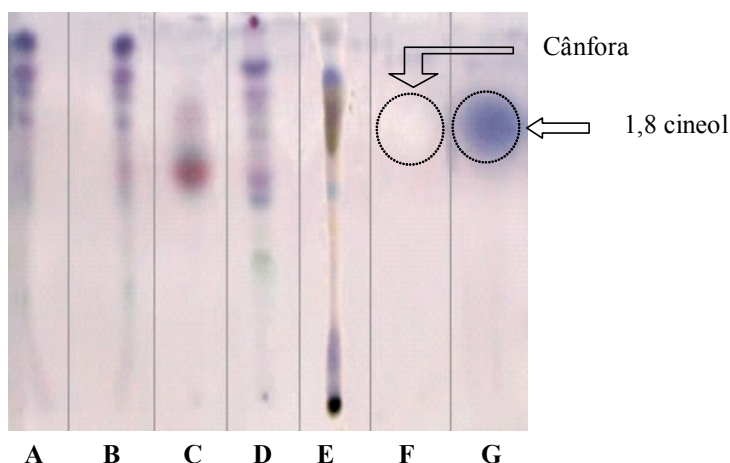


Figura 4.2 - TLC análise do extrato de *Rosmarinus officinalis*: (A) SFE at 100 bar/ 30°C, (B) SFE at 300 bar/30°C, (C) Hidrodestilação, (D) Extração com hexano, (E) Extração com etanol(F) Padrão de cânfora, (G) Padrão de 1,8 cineol

4.6. Atividade antioxidante

Os extratos obtidos na extração supercrítica a 300 bar e 40 °C poderiam apresentar os melhores resultados de atividade antioxidante, já que a composição de ácido carnosóico foi aproximadamente 9 vezes maior que a obtida no óleo volátil e similar a obtida na extração com etanol. Para o mesmo extrato, a composição de ácido rosmarínico foi 62 vezes maior que a do óleo volátil e 0,3 vezes menor que a do extrato obtido com etanol. A menor atividade antioxidante foi detectada para o extrato obtido na extração supercrítica a 150 bar e 30 °C. Os extratos obtidos a 40 °C na pressão de 250 e 300 bar e os obtidos a 30 °C na pressão de 200 e 250 bar foram os que apresentaram maior atividade antioxidante. Na Tabela 4.2 está apresentada a atividade antioxidantes do extrato de alecrim obtido por extração supercrítica em várias condições em relação à atividade do β -caroteno (controle); observa-se que a atividade antioxidante dos extratos manteve-se aproximadamente constante para as três horas de reação, o que pode ser visualizado também no gráfico da Figura 4.3 este comportamento é similar aos dados reportados por Leal *et al.*[2003].

Tabela 4.2 - Atividade antioxidante do extrato de alecrim em função das condições de operação (Temperatura e Pressão).

Código	Descrição	Inibição de Oxidação, %, em		
		t = 1h	t = 2h	t = 3h
A2	30°C / 150bar	25	35	39
A3	30°C / 200bar	34	49	53
A4	30°C / 250bar	32	47	51
A5	30°C / 300bar	30	41	46
A6	40°C / 100bar	28	44	48
A7	40°C / 150bar	27	44	47
A8	40°C / 200bar	28	44	44
A9	40°C / 250bar	34	49	53
A10	40°C / 300bar	29	45	48

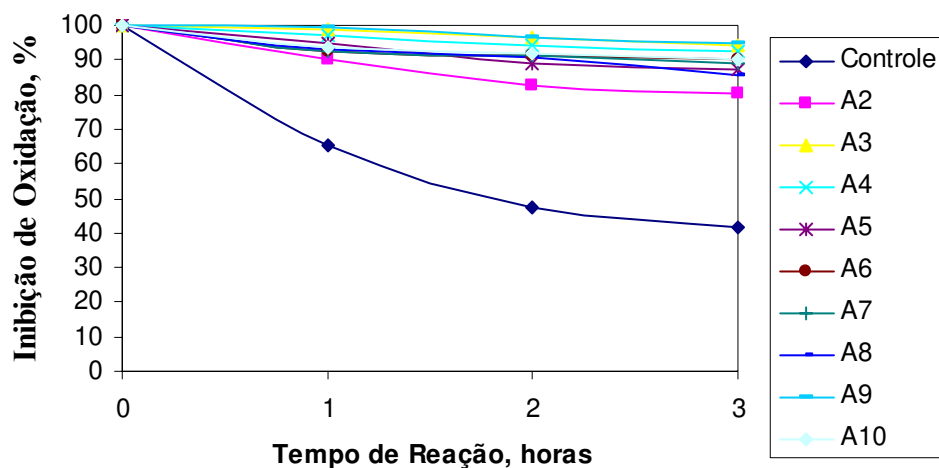


Figura 4.3 - Atividade antioxidante do extrato de alecrim obtido extração supercrítica por tempo de reação

4.7. Cinética de extração supercrítica

4.7.1. Estudo dos parâmetros cinético e da geometria do leito de extração

Na Figura 4.4 e Figura 4.5 estão apresentados os gráficos das curvas globais de extração OEC_{tempo} e $OEC_{CO_2/F}$ que foram obtidas na unidade I. As curvas globais de extração OEC_{tempo} apresentadas na Figura 4.4 foram utilizadas para a estimativa dos parâmetros cinéticos no período CER. Na Tabela 4.3 estão apresentados os parâmetros cinéticos calculados para o período CER das três curvas globais de extração OEC_{tempo} . Podemos observar, nesta tabela, que para uma determinada vazão de solvente na unidade I a taxa de extração (M_{CER}) aumenta com o aumento do valor da relação H_B/D_B : o M_{CER} aumenta aproximadamente 1,4 vezes quando duplica-se a relação H_B/D_B e aumenta 1,7 vezes quando a relação é triplicada. O M_{CER} também aumenta 1,4 vezes mantendo-se constante a relação H_B/D_B e duplicando a vazão do solvente na unidade II, enquanto M_{CER} permanece aproximadamente constante pelo simultâneo aumento de H_B/D_B e diminuição da vazão do

solvente. Combinando a geometria do leito e os parâmetros do processo para unidade I e Unidade II, observou-se a existência das relações $(Q_{CO_2} \times D_B / F)$ e $(Q_{CO_2} / (D_B \times F))$. Desta forma as seguintes equações foram obtidas:

$$\frac{Q_{CO_2,2}}{Q_{CO_2,1}} = \left(\frac{F_2}{F_1}\right)^2 \times \frac{H_{B1}}{H_{B2}} \times \frac{D_{B1}}{D_{B2}} \quad \text{Eq.(4.1)}$$

$$\frac{Q_{CO_2,2}}{Q_{CO_2,1}} = \left(\frac{F_2}{F_1}\right)^2 \times \frac{H_{B1}}{H_{B2}} \times \left(\frac{D_{B1}}{D_{B2}}\right)^3 \quad \text{Eq.(4.2)}$$

As Eqs (4.1 e 4.2) acima se referem a unidade I e unidade II respectivamente. A Eq.(4.1) é utilizada para a determinação da quantidade de extrato solúvel (X_o) em unidades de extração supercríticas diferente pois ela permite o cálculo da vazão de solvente para uma dada massa de alimentação e geometria de leito (H_B e D_B). A Eq.(4.2) pode ser utilizada para determinar a vazão de solvente necessária para manter o mesmo comportamento cinético em duas unidades de extração diferentes, para uma dada massa de alimentação e geometria de leito. Um comportamento similar foi observado para o sistema funcho + CO_2 por Moura *et al.*[2004]. Por exemplo, na Figura 4.4 a mesma OEC_{tempo} foi obtida para os ensaios realizados com $H_B/D_B = 2,8$ na unidade I e $H_B/D_B = 0,67$ na unidade II usando vazão de solvente de $8,34 \times 10^{-5}$ kg/s e $5,25 \times 10^{-5}$ kg/s, respectivamente. Desta forma, foi determinada aproximadamente a mesma taxa de transferência de massa para unidade I e unidade II. A Figura 4.5 mostra que idênticas $OEC_{CO_2/F}$ foram obtidas para $H_B/D_B = 8,4$ na unidade I e $H_B/D_B = 1,34$ na unidade II, usando a mesma vazão de solvente. Uma outra característica apresentada na Figura 4.4 é que para os ensaios realizados na mesma unidade de extração supercrítica e as OEC_{tempo} foram deslocadas por uma quantidade inversamente proporcional a H_B/D_B , como esperado.

4.7.2. Ajuste das curvas globais de extração

A modelagem das OEC_{tempo} é uma ferramenta importante para projetos, portanto, as OEC_{tempo} foram ajustadas a vários modelos da literatura. Na Tabela 4.3 estão apresentados parâmetros dos vários modelos e os desvios quadrados médios (SSD) de todos os modelos matemáticos utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos nas unidade I e unidade II. Os modelos de Sovová [1994], Goto *et al.* [1993] e Esquivel *et al.* [1999] foram os que apresentaram menores desvios. Na Figura 4.4 estão apresentados os ajustes das curvas OEC_{tempo} dos três modelos que apresentaram menores desvios experimentais dos ensaios realizados na unidade I. O modelo de Esquivel *et al.* [1999] apresentou bons resultados para todas curvas OEC_{tempo} realizadas nas unidades I e II; porém, como este modelo é empírico, só pode ser usado para prever curvas cinéticas de extração para a faixa experimental no qual o parâmetro k é estimado. O modelo de Goto *et al.* [1993] também representou bem os dados experimentais de extração, mas seus parâmetros não estão diretamente relacionados com os coeficientes de transferência de massa e com a geometria do leito que possibilitem o estudo de aumento de escala. O modelo de Sovová [1994] representou bem as curvas OEC_{tempo} da unidade I e II. Além disso, o coeficiente de transferência de massa na fase fluida, k_{YA} está correlacionado às condições operacionais e geometria do leito que são utilizados para o estudo de aumento de escala. Para o ajuste dos parâmetros do modelo de Sovová foi utilizado o maior valor de Y_{CER} como estimativa da solubilidade do alecrim em CO_2 .

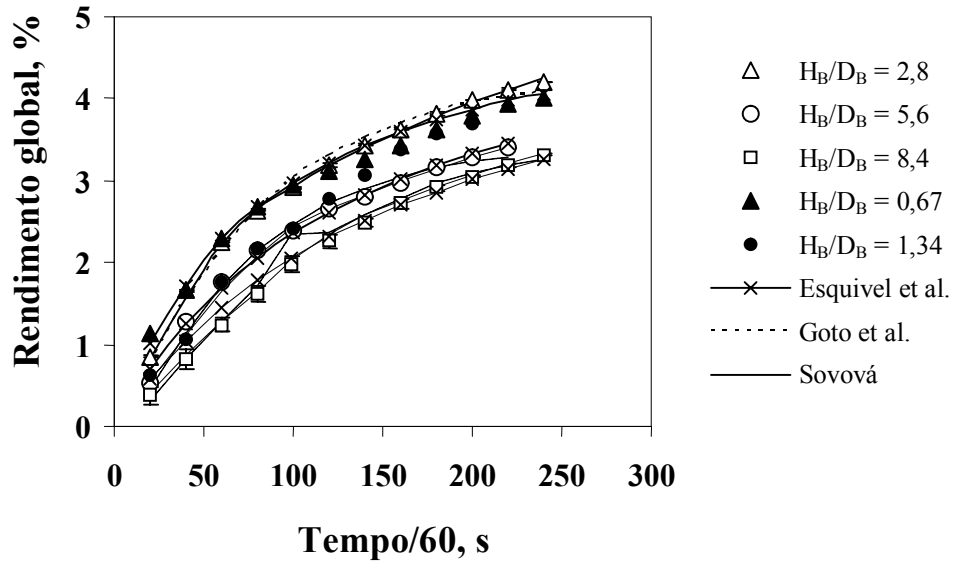


Figura 4.4 - Comparação das curvas globais de extração OEC_{tempo} experimental e ajustado obtidas na unidade I (Δ), (\circ), (\square) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s e unidade II (\blacktriangle) a 300 bar, 40 °C e $5,25 \times 10^{-5}$ kg/s e (\bullet) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s

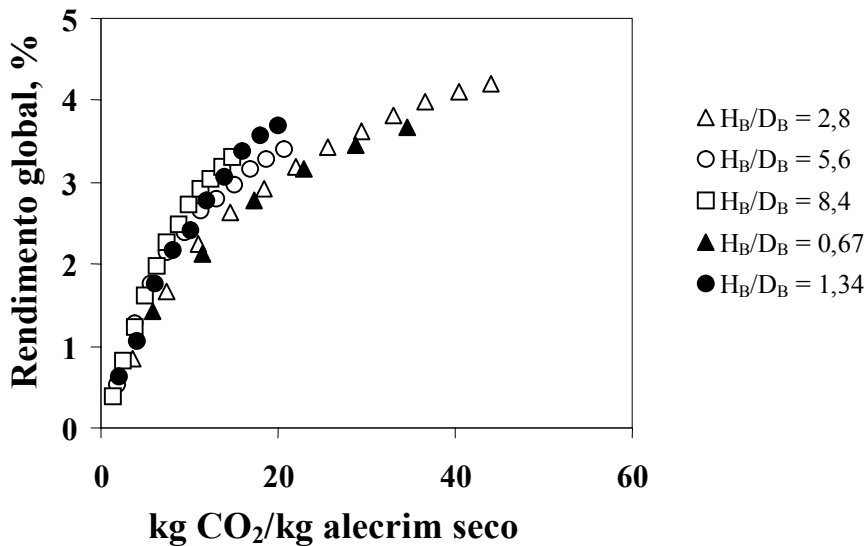


Figura 4.5 - Curvas globais de extração $OEC_{CO_2/F}$ obtidas na unidade I (Δ), (\circ), (\square) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s e unidade II (\blacktriangle) a 300 bar, 40 °C e $13,3 \times 10^{-5}$ kg/s e (\bullet) a 300 bar, 40 °C e $8,33 \times 10^{-5}$ kg/s

Tabela 4.3 - Parâmetros Cinéticos e de Processo Ajustados para SFE do alecrim + CO₂.

		Unidade I			Unidade II			
Relação Altura/Diâmetro		2,8	5,6	8,4	0,67	0,67	1,34	
Q _{CO2} × 10 ⁵ (kg CO ₂ / s)		8,33	8,33	8,33	5,25	13,3	8,33	
Parâmetros Cinéticos	M _{CER} × 10 ⁷ (kg/s)	1,65	2,42	2,79	1,72	2,47	2,57	
	t _{CER} / 60 (s)	74,87	88,57	107,96	66,96	46,89	70,69	
	Y _{CER} × 10 ³ (kg/kg CO ₂)	2,15	3,0	3,33	3,3	1,85	3,1	
Modelos	Sovová	t _{cer} / 60 (s)	52,12	45,72	45,91	30,26	32,06	33,42
		k _{YA} (1/s)	0,03	0,04	0,06	0,04	0,026	0,075
		SSD	0,0097	0,0154	0,0077	0,0173	0,0076	0,0110
	Goto <i>et al.</i>	φ	0,1305	0,3532	0,2564	0,3075	0,17	0,2257
		K	0,78	1,2125	0,947	0,904	0,966	0,839
		SSD	0,0096	0,0206	0,0145	0,0304	0,0047	0,0273
	Tan & Liou	k _d × 10 ⁴ (s ⁻¹)	1,12	0,77	0,63	1,02	1,62	0,85
		SSD	0,0492	0,1754	0,0809	0,1093	0,0313	0,0262
	Crank	D × 10 ⁷ (cm ² /s)	3,94	2,24	1,7	3,66	5,44	2,51
		SSD	0,0485	0,1737	0,8679	0,0146	0,0109	0,3454
	Esquivel <i>et al.</i>	k / 60 (s)	85,159	138,5	177,51	90,161	60,203	125,79
		SSD	0,0087	0,0173	0,1179	0,0043	0,0005	0,0714
	Martinez <i>et al.</i>	b / 60 (s)	0,0069	0,0049	0,0034	0,0065	0,0072	0,0055
		t _{mi} × 60 (s)	-3202,6	-6783,8	-9480,9	-3133,7	-4257,9	-3914,2
		SSD	0,0335	0,0592	0,1698	0,0514	0,1154	0,0212

4.8. Medidas de equilíbrio de fases a altas pressões a o sistema extrato de alecrim + CO₂

O sistema extrato de alecrim + CO₂ apresentou um comportamento similar ao comportamento do sistema apresentado na Figura 4.6, ficando desta forma muito difícil de ser determinado o ponto de transição de fases empregando a metodologia isotérmica (varia-se a pressão mantendo a temperatura fixa). Como o diagrama de equilíbrio líquido-vapor é muito pequeno, uma pequena variação na pressão faz com que haja uma mudança de fase brusca. As tentativas realizadas com a finalidade de medir o equilíbrio estão apresentadas a seguir:

Primeira Tentativa: foi injetada na célula uma fração de 0,35 de CO₂ para 0,65 de extrato de alecrim com a finalidade de determinar o ponto de transição de fases, mas devido à coloração do extrato (preto), não foi possível identificar o ponto de transição das fases.

Segunda Tentativa: foi injetada na célula uma fração de 0,52 de CO₂ para 0,48 de extrato de alecrim com a finalidade de determinar o ponto de transição de fases nas isotermas de 40, 45 e 50°C, aumentando a pressão gradativamente para que o sistema formasse uma única fase, porém observamos a formação de sólido, provocada pela presença da cânfora.

Terceira Tentativa: foi injetada na célula uma fração de 0,93 de CO₂ para 0,07 de extrato de alecrim com a finalidade de localizar a região de duas fases (líquido-vapor) e a partir dessa região determinar o ponto de transição de fases; o que se observou foi que essa região é muito pequena, tornando desta forma a metodologia proposta inviável.

Quarta Tentativa: foi injetada na célula uma fração de 0,92 de CO₂ para 0,08 de extrato de alecrim com a finalidade de fotografar o equilíbrio entre as fases. Na Figura 4.7 estão

apresentadas as fases vapor-líquido em equilíbrio. Na Figura 4.8 está apresentado o equilíbrio fluido-sólido. Na Figura 4.9 estão apresentadas as fases vapor-líquido-sólido em equilíbrio.

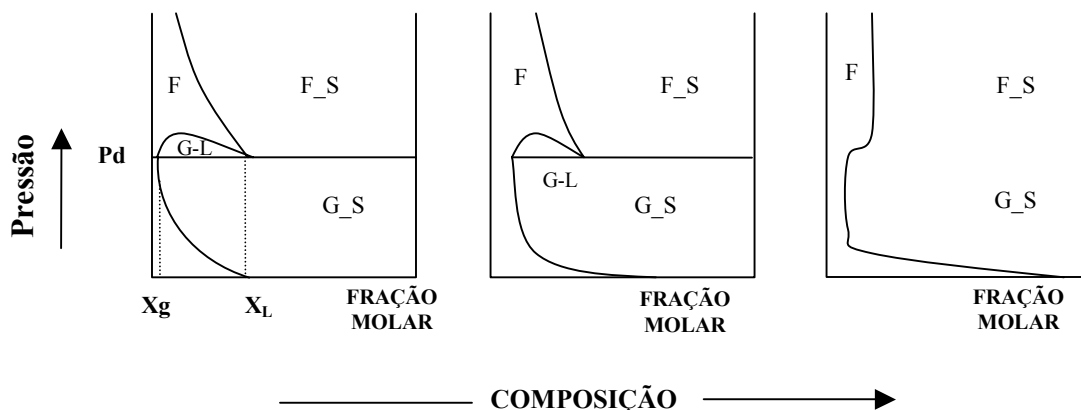


Figura 4.6 - Diagrama P,x para o sistema naphthalene-ethylene [McHugh e Krukonis, 1981]

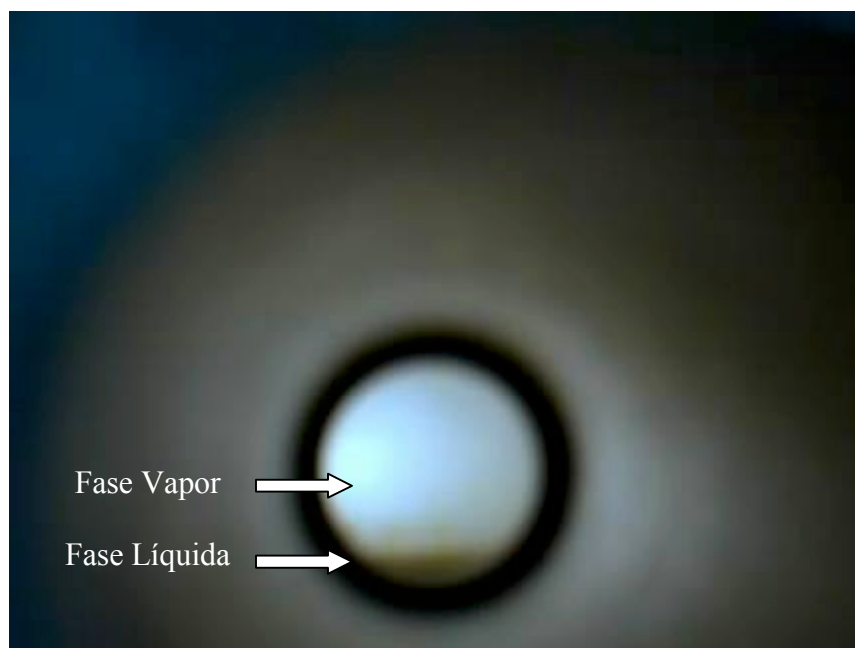


Figura 4.7 - Fotografia do sistema alecrim-CO₂ em equilíbrio vapor-líquido

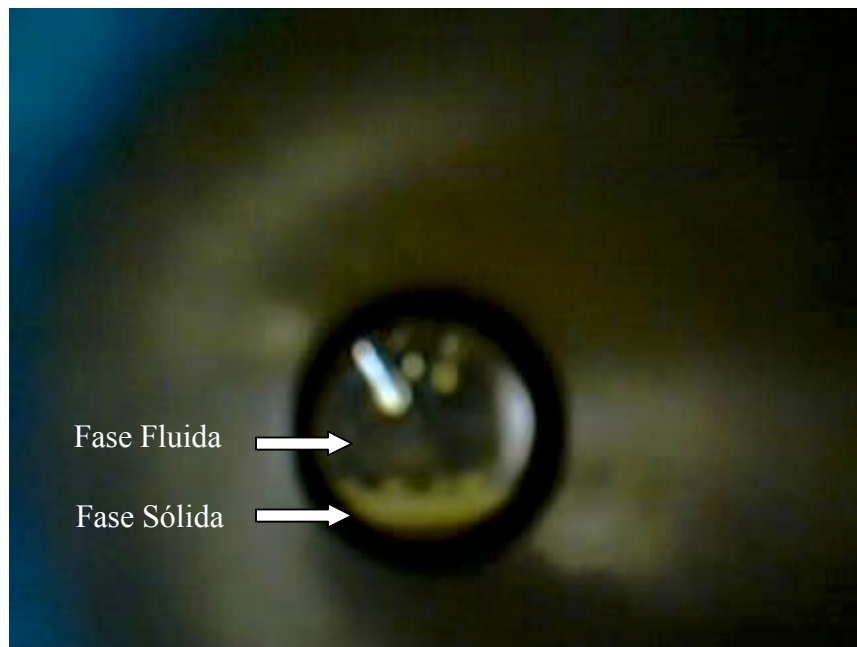


Figura 4.8 - Fotografia do sistema alecrim-CO₂ em equilíbrio fluido-sólido

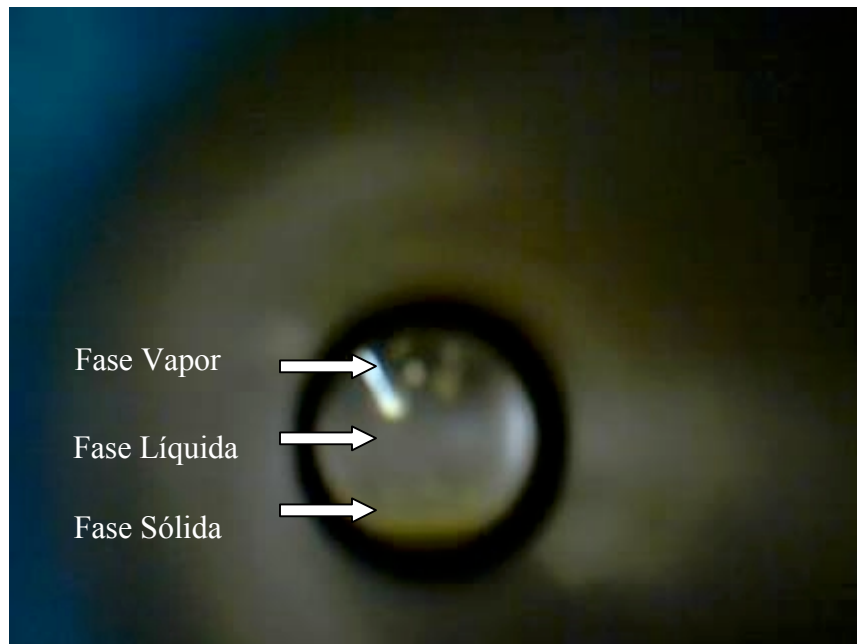


Figura 4.9 - Fotografia do sistema alecrim-CO₂ em equilíbrio vapor-líquido-sólido

CAPITULO 5. Conclusões

O maior rendimento global para o processo de extração com fluido supercrítico foi obtido em 300bar / 40°C. Nesta condição foi observado, também, um maior rendimento em ácido rosmarínico e ácido carnosóico. Porém o maior rendimento em 1,8 cineol e cânfora foi observado em 300bar / 30°C. O extrato produzido por hidrodestilação foi o que apresentou maior rendimento de 1,8 cineol e cânfora comparando com os outros métodos de extração. O extrato produzido com etanol foi o que apresentou maior rendimento em ácido rosmarínico e ácido carnosóico. Porém os extratos apresentam em termos qualitativos uma coloração verde escura indicando a presença de clorofila.

Os extratos de alecrim obtidos por extração com fluido supercrítico apresentaram valores de atividade antioxidante superiores à do β -caroteno (controle). Observou-se também que a ação antioxidante manteve-se aproximadamente constante para as três horas de reação para todos extratos testados.

A correlação proposta para manter comparável de rendimento global assim como cinética de transferência de massa pode ser obtidas em extratores de geometrias diferentes.

Os modelos de Sovová [1994], Goto *et al.* [1993] e Esquivel *et al.* [1999] foram os que apresentaram menores desvios, ajustando bem os dados experimentais.

Com a metodologia isotérmica não foi possível a determinação do equilíbrio de fases do sistema extrato de alecrim + CO₂, pois este sistema apresenta a fase sólida dificultando assim a visualização da mudança de fase.

CAPITULO 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Diante dos resultados apresentados e conclusões sugere-se:

- ✓ Adequar a metodologia para determinação dos diterpenos fenólicos por espectrofotometria de UV com eliminação dos possíveis interferentes; ou utilizar técnicas mais adequadas, como por exemplo, HPLC / DAAD.
- ✓ Avaliar as equações (4.1 e 4.2) proposta, para outros sistemas.
- ✓ Empregando o mesmo equipamento, realizar medidas de equilíbrio de fases trabalhando com pressão fixa e variando a temperatura, uma vez que esta metodologia é mais adequada para medida de equilíbrio fluido-sólido;
- ✓ Fazer medições experimentais de equilíbrio dos compostos majoritários puros encontrados no extrato de alecrim com o CO₂ (1,8 cineol e alfa-pineno);
- ✓ Simular os sistemas CO₂ + 1,8 cineol, CO₂ + alfa-pineno, CO₂ + extrato de alecrim e comparar com os resultados experimentais obtidos.

CAPITULO 7. Lista de Produção Científica e Técnica

7.1. 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**.

7.2. Trabalhos completos publicados em anais de eventos

CARVALHO JÚNIOR, R. N., REHDER, V. L. G., SARTORATTO, A.; SANTOS, A. S., MEIRELES, M. A. A. Comparison of the global yield and chemical composition of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) extracts obtained by hydrodistillation and SFE In: V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos - V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids, 2004, Florianópolis. Anais/Proceedings do V EBFS - V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos/ V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids. Florianópolis: Gelso F. Panho (gelso@cca.ufsc.br), 2004.

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*) + CO₂ In: 6th International Symposium on Supercritical Fluids - 6th ISSF (28 a 30/4/03), Versailles. **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**. Nancy, França: International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, 2003. v.Tome 1. p.129 – 134, 2003.

7.3. Trabalhos resumidos publicados em anais de eventos

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 Congresso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV, 2003, Valparaíso. **IV Congresso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV**. 2003.

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: 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos, 2003, Campinas. **CD-ROM do 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos**. 2003.

7.4. Software desenvolvido

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 CO₂, calcular a função alfa e as propriedades termodinâmicas do CO₂ 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.

7.5. 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 Líquido-vapor 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.

Produção relativa ao mestrado

CARVALHO JUNIOR, R. N., ARAÚJO, M. E. Cálculo do Equilíbrio Líquido Vapor a Altas Pressões usando Novos Parâmetros para a Equação de Peng-Robinson In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2002, Natal. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (CD-ROM)**, v. 1. p.1 - 8, 2002.

CARVALHO JUNIOR, R. N., ARAÚJO, M. E. Determinação das Constantes das Funções Alfa de Mathias e Copeman e Melhem para a Equação de Peng-Robinson In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2002, Natal. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (CD-ROM)**, v. 1. p.1 - 8, 2002.

7.6. Produção em co-autoria

7.6.1. 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**.

7.6.2. Trabalhos completos 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*) + CO₂ In: 6th International Symposium on Supercritical Fluids - 6th ISSF (28 a 30/4/03), Versailles. **Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids**. Nanci, França: International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, 2003 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 – EBFS 2001**, 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 Process Design**, p. 91, 2000.

7.6.3. Trabalhos resumidos em anais de eventos

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: 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos, 2003, Campinas. **CD-ROM do 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos**. 2003.

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: 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos, 2003, Campinas. **CD-ROM do 5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Inovação na Indústria de Alimentos.** 2003.

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 Congresso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV, 2003, Valparaíso, Chile. **IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos CIBIA IV.** 2003.

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: 4º 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 4o. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Alimentos para o Século 21, Desafios e Tendências para a América Latina.** p.157, 2001.

7.6.4. 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 substâncias puras tais como: temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico pressão de vapor e fator acêntrico.

MOURA, L. S., CARVALHO JÚNIOR, R. N., LEAL, M. C. F., MEIRELES, M. A. A. **MODEque**, 2003. O MODEque foi programado em Fortran com interface 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.

CAPITULO 8. Referências Bibliográficas

- Akgün, M.; Akgün, N.; Dinçer, S. Phase behaviour of essential oil components in supercritical Dioxide of carbon. **Journal of Supercritical Fluids**, n.15, p.117-125, 1999.
- Almeida, G. S., Aznar, M.; Telles, A. S. Uma Nova Forma de Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. **RBE. Caderno de Eng. Química**, v.8, n.2, p.95-123, 1991.
- Angus, S.; Armstrong, B.; Reuck, K. M. **International Thermodynamic Tables of the Fluids State: Carbon Dioxide**. Pergamon Press, 1 Ed, 1976.
- Araújo, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng – Robinson**. Campinas, 1997. 314 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Aruoma, O. I.; Spencer, J. P. E.; Rossi, R.; Aeschbach, R.; Khan, A.; Mahmood, N.; Munoz, A.; Murcia, A.; Butler, J.; Halliwell, B. An Evaluation of the Antioxidant and Antiviral Action of Extracts of Rosemary and Provençal Herbs. **Food and Chemical Toxicology**, n.34, p. 449-456, 1996.
- ASAE Standards. Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving. ASAE, S319.3, 547, 1998.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC), **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 16 th , 3 rd rev; edited by Cuniff P, AOAC International, Gaithersburg, Maryland, 1997.
- Aznar, M.; Silva Telles, A. A Data Bank of Parameters for the Attractive Coefficient of the Peng-Robinson Equation of State. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1 p. 19-39, 1997.

- Baño, M. J.; Lorente, J.; Castillo, J.; Benavente-Garcia, O; Rio, J. A.; Ortuno, A.; Quirin K. L.; Gerard, D. Phenolics Diterpenes, Favones, and Rosmarinic Acid Distribution during the Development of Leaves, Flowers, Stems, and Root of *Rosmarinus officinalis*. Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n.51, p.4247-4253, 2003.
- Brender, T.; Gruenwald, J.; Jaenicke, C. Herbal Remedies, **Phytopharm Consulting Institute for Phytopharmaceuticals**, 2nd Ed., Schaper & Brümmer GmbH & Co., Salzgitter, Berlin, Germany, CD-Rom, 1997
- Brunner, G. Gas extraction: **An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1 st. Ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994. 387p.
- Cabral, F. A. **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de oleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. Campinas, 1993. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Alimentos.
- Carvalho-Junior, R. N.; Moura, L. S.; Condori, S. Q.; Rosa, P. T. V.; Ming, L. C.; Meireles, M. A. A. Determination of global yield isotherms for the system Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) + CO₂. 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, France, 2003.
- Coelho, L. A. F., de Oliveira, J. V., d'Ávila, S. G., The Effects of Temperature and Solvent Density on the Characteristics of the Extracts from SCFE of Rosemary Oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, n.13, p.51, 1996.
- Constantinou, L.; Gani, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.40, n.10, p.1697-1710, 1994.

- Constantinou, L.; Gani, R.; O'connell, J. P. Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method. **Fluid Phase Equilibria**, v.103, p.11-22, 1995.
- Corazza, M. L. **Equilíbrio de fases do sistema reacional para a oxidação do limoneno em CO₂-SC**. Maringá, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade estadual de Maringá (UEM).
- Crank, J. **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press, Oxford, 85p., 1975.
- Dariva, C. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos: Dados Experimentais e Modelagem SAFT**. Rio de Janeiro, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ.
- Dias, P. C.; Foglio, M. A.; Possenti, A.; Carvalho, J. E. Antiulcerogenic activity of crude hydroalcoholic extract of *Rosmarinus officinalis* L. **Journal of Ethnopharmacology**, n.69, p.57-62, 2000.
- Dohrn, R. General Correlations for pure-Component Parameters of Two-Parameter Equation-of-State. **Journal of Supercritical Fluids**, v.5, p.81-90, 1992.
- Dohrn, R. **Berechnung von Phasengleichgewichten Grundlagen und Fortschritte der Ingenieurwissenschaften**, Friedr. Vieweg & Sohn, Weisbaden, 304p., 1994.
- 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. **Journal of Supercritical Fluids**, v.16, n.1, p.43-58, 1999.
- Fedors, R. F. A Method to Estimate Critical Volumes. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.25, n.1, p.202, 1979.

- 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. **Journal of Supercritical Fluids**, v.14, p.247 – 256, 1999.
- Freund, R. J.; Littell, R. C.; SAS System for Regression. SAS. **Series in Statistical Applications**, 2nd Ed.; SAS Institute: Carry, NC, 1995, p. 211.
- Goto, M.; Sato, M.; Hirose, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, n. 26, p. 401 - 407, 1993.
- Hammerschmidt, P. A.; Pratt, D. E. Phenolic antioxidants of dried soybeans. **Journal of Food Science**, n. 43, p. 556 - 559, 1978.
- Hidalgo, P. J.; Ubera, J. L.; Tena, M. T.; Valcárcel. Determination of the Carnosic Acid Content in Wild and Cultivated *Rosmarinu officinalis*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 46 p.2624-2627, 2003.
- Ibañez, E.; Kubátová, A.; Señoráns, F. J.; Cavero, S.; Reglero, G.; Hawthorne, S. B. Subcritical Water Extraction of Antioxidant Compounds from Rosemary Plants, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 51, p.375, 2003.
- Jacobs, M. B. **The Chemical Analysis of Food and Food Products**, 3rd Ed.; Robert Krieger Publishing: New York, 1973.
- Jalowka, J. W.; Daubert, T. E. Group Contribution Method to Predict Critical Temperature and Pressure of Hydrocarbon. **Industrial and Engineering Chemical Process Design Development**, v.25, p.139-142, 1986.
- Joback, K. G.; Reid, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. **Chemical Engineering Communications**, v.57, p.233-243, 1987.
- King, M. B.; Bott, T. R. **Extraction of Natural Products using Near-critical Solvents**, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1993. 325p.

- Lawrence, B. M.; Shu, C. K. **Essential oils as components of mixtures: Analysis and differentiation. In: Flavor Measurement.** Edits., C.-T.Ho and C.H. Manley, p.267–328, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- Leal, P. F.; Braga, M. E. M.; Sato, D. N.; Carvalho, J. E.; Marques, M. O. M.; Meireles, M. A. A. Functional Properties of Spice Extracts Obtained via Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n.51, p.2520, 2003.
- Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M.; Tena, M. T. **Analytical Supercritical Fluid Extraction**, Springer Verlag, Germany, 1994. 321p.
- McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. **Supercritical Fluid Extraction.** Butterworth Publishers, USA, 1981, 49p.
- 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. **Industrial and Engineering Chemical Research**, n. 42, p. 1057 - 1063, 2003.
- Meireles, M. A. A. **Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de produtos naturais em leito fixo.** Campinas, 1999. Monografia – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Meireles, M. A. A. Supercritical extraction from solid: process design data (2001-2003). **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.7, p. 321-330, 2004.
- Melhem, G.A.; Saini, R.; Goodwin, B. M. A Modified Peng-Robinson Equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v.47, p.189-237, 1989.
- Melo, S. A. B. V. **Cálculo de propriedades Termodinâmicas em Sistemas Contendo Produtos Naturais e Fluido Supercrítico.** Rio de Janeiro, 1994. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

- Moura, L.S.; Carvalho-Junior, R. N.; Stefanini, L.C.M.; Meireles, M. A.A. Process Design Data for The Supercritical Fluid Extraction of Fennel (*Foeniculum vulgare*) Oil: Global Yield, Composition and Kinetic Data. **Journal of Supercritical Fluids**, (submitted), 2004.
- Pasquel-Ruiz, A. P. **Extração dos Glicosídeos da Estévia com Fluidos Pressurizados**. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Peng, D.Y.; Robinson, D.B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemical Fundamental**, v.15, p.59-64, 1976.
- Perrut, M.; Clavier, J.Y. Supercritical Fluid Formulation: Process Choice and Scale-up. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v.42, n.25, p.6375-6383, 2003.
- Pitzer, K.S.; Lippman, D.Z.; Curl-Jr., Huggins, C.M.; Patersen. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. **Journal of The American Chemical Society**, v.77, p.3427-3440, 1955.
- Portillo-Prieto, R. **Extração do óleo essencial de khoa (*Satureja boliviana* Benth Briq) por diferentes processos: destilação por arraste a vapor, solventes orgânicos e dióxido de carbono pressurizado**. Campinas, 1999. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Pretel, E.J.; Araya, P.; Mengarelli, A; Brignole, E. A. Prediction of Physical Properties For Molecular Desing of Solvents. **Latin American Applied Research**, v.22, p.187-194, 1992.
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solution. **Chemical Ver**, v.44, p.233-244, 1949.

- Reid, R.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. **The Properties of Gases and Liquids**. Fourth Ed., McGraw-Hill Company, New York, 1987, 741p.
- Reverchon, E.; Sanatore, F., Isolation of Rosemary Oil: Comparasion between Hydrodistillation and Supercritical CO₂ Extraction. **Journal of Flavour Fragrance**, n.7, p.227, 1992.
- Richheimer, A. L.; Bernart, M. W.; King, G. A.; Kent, M. C.; Bailey, D. T. Antioxidant Activity of Lipid-Soluble Phenolic Diterpenes from Rosemary. **JAOCs**, v.73, n.4, 1996.
- Rizvi, S.S.H.; Benado, A. L.; Zollweg, J.A.; Daniels, J.A. Supercritical Fluid Extractiom: Fundamental Principles and Modeling Methods. **Food Technology**, v.40, n.6, p.55, 1986.
- Rodrigues, V. M. **Determinação da Solubilidade dos Óleos Essenciais de: Alecrim (*Rosmarinus officinallis*), Gengibre (*Zingiber officinale*), Cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) e Erva-Doce (*Pimpinella anisum*) com CO₂ Pressurizado**. Campinas, 2001. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Rodrigues, V. M.; Meireles, M. A. A.; Marques, M. O. M. Determination of the Solubility of Clove Essential Oil in ScCO₂: an standardization of the dynamic method. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids. in CD-ROM, 2000.
- Rodrigues, V. M.; Sousa, E. M. B. D.; Monteiro, A. R.; Chiavone-Filho, O.; Marques, M. O. M., 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. **Journal of Supercritical Fluids**, n. 22, p. 21 - 36, 2002.

- Rosa, P. T. V.; Meireles, M. A. A. Mass Influence of Operating on the Cost of Manufacturing Extracts from Natural Substratum by SFE. Proceedings of the IV Brazilian Meeting on Supercritical Fluids – EBFS, Brasil, p. 305–310, (CD-rom), 2001.
- Sandler, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, 622p.
- Sant’ana, H. B. **Desenvolvimento de uma Metodologia para Determinação da Solubilidade Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono Pressurizado**. Campinas, 1996. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Schwarz, K.; Ternes, W. Antioxidative Constituents of *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*. II. Isolation of Carnosic acid and formation of Other Phenolic Diterpens. **Z. Lebensm. Unters Forsch**, n.195, p.99, 1992.
- Sebastián, S. L.; Ramos, E.; Ibáñez, E.; Bueno, J. M.; Ballester, L.; Tabera, J.; Reglero, G. Dearomatization of Antioxidant Rosemary Extracts by Treatment with Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n.46, p.13, 1998.
- Señoráns, F. J.; Ibáñez, E.; Cavero, S.; Tabera, J.; Reglero, G. Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of supercritical-fluid extracts of rosemary plant. **Journal of Chromatography A**, v.870, p.491-499, 2000.
- 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. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2000.
- Singletary, K.; MacDonald, C.; Wallig, M. Inhibition by rosemary and carnosol of 7,12-dimethylbenz[a]anthracene (DMBA)-induced rat mammary tumorigenesis and in vivo DMBA-DNA adduct formation. **Cancer Letters**, n. 104, p. 43-48, 1996.

- Slamenová, D.; Kubosková, K.; Horvathová, E.; Robichová, S. Rosemary-stimulated reduction of DNA strand breaks and FPG-sensitive sites in mammalian cells treated with H₂O₂ or visible light-excited Methylene Blue. **Cancer Letters**, n.177, p. 145-153, 2002.
- Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-kwong Equation of State. **Chemical Engineering Science**, v.27, p.1192-1203, 1972.
- Soave, G. Improvement of the van der Waals Equations of State. **Chemical Engineering Science**, v.39, p.357-369, 1984.
- Somayajulu, G.R. Estimation Procedures for Critical Constants. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.34, p.106-120, 1989.
- 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 **Journal of Chemical and Engineering Data**, n.49, p.352-356, 2004.
- Sovová, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂: I. Modeling of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, v. 3, n. 49, p. 409 - 414, 1994.
- Stuart, G. R.; Dariva, C.; Oliveira, J. V.; High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-orange peel oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.17, n.2, p.181-189, 2000.
- Tan, C.; Liou, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 6, n. 35, p. 1029 - 1031, 1989.
- Thorsen M. A., Hildebrandt, K. S. Quantitative determination of phenolic diterpenes in rosemary extracts. Aspects of accurate quantification. **Journal of Chromatography**, 995, 119-125, 2003.
- Vetere, A. Predicting the Vapor Pressure of Pure Compounds by Using the Wagner Equation. **Fluid Phase Equilibria**, v.62, p.1-10, 1991.

Wagner, Z.; Pavlíček, J. Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-p-cymene system at high pressure. **Fluid Phase Equilibria**, n.90, p.135-141. 1993.

Zapata-Noreña, C. N.; M. A. A. Meireles. The effective diffusivity of clove essential oil in pressurized CO₂. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.4, p.393-398, 1997.

Anexo A

Dados Experimentais das Curvas Cinéticas

Tabela A.1: Dados cinéticos da Unidade I utilizando-se a relação $H_B/D_B=2,8$. 1° Ensaio

Tempo de extração	Massa de CO₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	102	0,2432	0,2432	0,87482014
40	204	0,2097	0,4529	1,62913669
60	306	0,1663	0,6192	2,22733813
80	408	0,1115	0,7307	2,62841727
100	510	0,0859	0,8166	2,93741007
120	612	0,0784	0,895	3,21942446
140	714	0,0638	0,9588	3,44892086
160	816	0,0449	1,0037	3,61043165
180	918	0,0507	1,0544	3,79280576
200	1020	0,057	1,1114	3,99784173
220	1122	0,0354	1,1468	4,12517986
240	1224	0,021	1,1678	4,20071942

SFE_I com 0,0307 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=8,33 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.2: Dados cinéticos da Unidade I utilizando-se a relação $H_B/D_B=2,8$. 2° Ensaio

Tempo de extração	Massa de CO₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	102	0,2326	0,2326	0,83669065
40	204	0,2351	0,4677	1,6823741
60	306	0,1652	0,6329	2,27661871
80	408	0,1039	0,7368	2,65035971
100	510	0,0671	0,8039	2,89172662
120	612	0,0762	0,8801	3,16582734
140	714	0,0724	0,9525	3,42625899
160	816	0,0618	1,0143	3,64856115
180	918	0,0543	1,0686	3,84388489
200	1020	0,0361	1,1047	3,97374101
220	1122	0,0346	1,1393	4,09820144
240	1224	0,0258	1,1651	4,19100719

SFE_I com 0,0307 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=8,33 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.3: Dados cinéticos da Unidade I utilizando-se a relação $H_B/D_B=5,6$. 1° Ensaio

Tempo de extração	Massa de CO₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	102	0,2827	0,2827	0,51843022
40	204	0,4114	0,6941	1,27287732
60	306	0,2622	0,9563	1,75371355
80	408	0,2206	1,1769	2,15826151
100	510	0,1291	1,306	2,39501192
120	612	0,139	1,445	2,64991748
140	714	0,0858	1,5308	2,80726206
160	816	0,0862	1,617	2,96534018
180	918	0,1085	1,7255	3,16431322
200	1020	0,0672	1,7927	3,28754814
220	1122	0,067	1,8597	3,41041628

SFE_I com 0,0614 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=8,33 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.4: Dados cinéticos da Unidade I utilizando-se a relação $H_B/D_B=8,4$. 1° Ensaio

Tempo de extração	Massa de CO₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	102	0,3647	0,3647	0,44324259
40	204	0,3865	0,7512	0,91298007
60	306	0,3175	1,0687	1,29885756
80	408	0,3219	1,3906	1,69008264
100	510	0,292	1,6826	2,0449684
120	612	0,2207	1,9033	2,31319883
140	714	0,1791	2,0824	2,5308702
160	816	0,1866	2,269	2,75765678
180	918	0,1472	2,4162	2,93655809
200	1020	0,1056	2,5218	3,06490034
220	1122	0,1233	2,6451	3,2147545
240	1224	0,0926	2,7377	3,32729703

SFE_I com 0,0921 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=8,33 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.5: Dados cinéticos da Unidade I utilizando-se a relação $H_B/D_B=8,4$. 2° Ensaio

Tempo de extração	Massa de CO₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	102	0,2515	0,2515	0,30577508
40	204	0,3621	0,6136	0,74601824
60	306	0,3564	0,97	1,17933131
80	408	0,3124	1,2824	1,55914894
100	510	0,2835	1,5659	1,90382979
120	612	0,2489	1,8148	2,20644377
140	714	0,2103	2,0251	2,46212766
160	816	0,1812	2,2063	2,68243161
180	918	0,17	2,3763	2,88911854
200	1020	0,1223	2,4986	3,03781155
220	1122	0,1104	2,609	3,17203647
240	1224	0,1081	2,7171	3,30346505

SFE_I com 0,0921 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=8,33 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.6: Dados cinéticos da Unidade II utilizando-se a relação $H_B/D_B=0,67$. 1°**Ensaio**

Tempo de extração	Massa de CO₂	Massa pontual de extrato	Massa de extrato acumulada	Rendimento global de extrato
(min)	(g)	(g)	(g)	(%)
20	63	0,3151	0,3151	1,133453237
40	126	0,1453	0,4604	1,656115108
60	189	0,1793	0,6397	2,301079137
80	252	0,1029	0,7426	2,671223022
100	315	0,0741	0,8167	2,937769784
120	378	0,0517	0,8684	3,123741007
140	441	0,0409	0,9093	3,270863309
160	504	0,0457	0,955	3,435251799
180	567	0,0528	1,0078	3,625179856
200	630	0,0472	1,055	3,794964029
220	693	0,0406	1,0956	3,941007194
240	756	0,0183	1,1139	4,006834532

SFE_I com 0,0307 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=5,25 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.7: Dados cinéticos da Unidade II utilizando-se a relação $H_B/D_B=0,67$. 2° Ensaio

Tempo de extração (min)	Massa de CO ₂ (g)	Massa pontual de extrato (g)	Massa de extrato acumulada (g)	Rendimento global de extrato (%)
20	160	0,3938	0,3938	1,416546763
40	320	0,2002	0,594	2,136690647
60	480	0,1778	0,7718	2,776258993
80	640	0,1067	0,8785	3,160071942
100	800	0,0813	0,9598	3,452517986
120	960	0,0624	1,0222	3,676978417

SFE_I com 0,0307 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=13,3 \times 10^{-5}$ kg/s.

Tabela A.8: Dados cinéticos da Unidade II utilizando-se a relação $H_B/D_B=1,34$. 1° Ensaio

Tempo de extração (min)	Massa de CO ₂ (g)	Massa pontual de extrato (g)	Massa de extrato acumulada (g)	Rendimento global de extrato (%)
20	102	0,3358	0,3358	0,62766355
40	204	0,236	0,5718	1,06878505
60	306	0,3771	0,9489	1,77364486
80	408	0,2186	1,1675	2,18224299
100	510	0,1282	1,2957	2,42186916
120	612	0,1874	1,4831	2,77214953
140	714	0,1582	1,6413	3,06785047
160	816	0,1701	1,8114	3,38579439
180	918	0,1031	1,9145	3,57850467
200	1020	0,0603	1,9748	3,69121495

SFE_I com 0,0614 kg de alecrim: 300bar/40°C e $Q_{CO_2}=8,33 \times 10^{-5}$ kg/s.

Anexo B

Dados de saída do Ajuste das Curvas de Extração

Programa de Ajuste Linear – SAS 6.12

```
options ls=80 ps=50;
Title 'Ensaio Cinético: 300bar/40°C CO2, Raul';
data k14140;
input tmin mext;
AL1 = max(tmin-82.4349,0);
Cards;
0 0
20 0.2432
40 0.4529
60 0.6192
80 0.7307
100 0.8166
120 0.895
140 0.9588
160 1.0037
180 1.0544
200 1.1114
220 1.1468
240 1.1678

Proc Reg;
  Model mext = tmin AL1;
  Output out = a p=mexthat r= Mrs;
Proc print;
Axis1 order = (0 to 1.2 by 0.2);
Proc gplot; Plot Mrs*mexthat;
Proc gplot;
  Symbol1 value = diamond color = black; Symbol2 value = star color = black;
Plot1 mext*tmin/legend overlay vaxis = axis1; Plot2 mexthat*tmin/legend overlay vaxis =
axis1;
Run;
```

Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12

```
options ls=80 ps=50;
Title 'Ensaio Cinético: 300bar/40oC m=30,7, Raul';
data K14140;
input tmin mext;
AL1 = max(tmin-82.4349,0);
Cards;
0 0
20 0.2432
40 0.4529
60 0.6192
80 0.7307
100 0.8166
120 0.895
140 0.9588
160 1.0037
180 1.0544
200 1.1114
220 1.1468
240 1.1678
Proc Nlin;
    parms b0 = 0.04172
           b1 = 0.009187
           b2 = -0.006672
           knot1 = 82.4349;
           AL1 = max(tmin-knot1,0);

    Model mext = b0 + b1*tmin + b2*AL1;
    Output out = a p=mexthat r= Mrs;
Axis order = (0 to 1.2 by 0.2);
Proc gplot; Plot Mrs*mexthat;
Proc gplot;
    Symbol1 value = diamond color = black; Symbol2 value = star color = black;
Plot1 mext*tmin/legend overlay vaxis = axis1; Plot2 mexthat*tmin/legend overlay vaxis =
axis1;
Run;
```

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade I

P = 300 bar; T =40°C; Q_{CO2} = 8,33 × 10⁻⁵ kg/s; H_B/D_B=2,8. 1ºEnsaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.041720	0.009187	-0.006672	82.434900	0.008934
1	0.041720	0.009187	-0.006672	82.434954	0.008934
2	0.041720	0.009187	-0.006672	82.434954	0.008934

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	9.5931098502	2.3982774625
Residual	9	0.0089340198	0.0009926689
Uncorrected Total	13	9.6020438700	
(Corrected Total)	12	1.5981823123	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.04172000	0.0244049446	-0.013488290	0.096928290
B1	0.00918700	0.0004981638	0.008060065	0.010313935
B2	-0.00667158	0.0005543056	-0.007925520	-0.005417646
KNOT1	82.43495422	5.2409023271	70.579108605	94.290799834

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.816496581	0.7337993857	0.2609857426
B1	-0.816496581	1	-0.898717034	-0.604590004
B2	0.7337993857	-0.898717034	1	0.276398106
KNOT1	0.2609857426	-0.604590004	0.276398106	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade I

P = 300 bar; T =40°C; $Q_{CO_2} = 8,33 \times 10^{-5}$ kg/s; $H_B/D_B=2,8$. 2°Ensaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.013230	0.010669	-0.007932	67.304600	0.006458
1	0.013230	0.010669	-0.007932	67.304609	0.006458

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	9.5844475935	2.3961118984
Residual	9	0.0064576165	0.0007175129
Uncorrected Total	13	9.5909052100	
(Corrected Total)	12	1.5901819600	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
			B0	0.01323000
B1	0.01066900	0.0005989628	0.009314040	0.012023960
B2	-0.00793175	0.0006234203	-0.009342037	-0.006521463
KNOT1	67.30460911	4.0171293361	58.217153891	76.392064335

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.801783726	0.7703288865	0.3110560655
B1	-0.801783726	1	-0.960768923	0.701257524
B2	0.7703288865	-0.960768923	1	0.5342346559
KNOT1	0.3110560655	-0.701257524	0.5342346559	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade I

P = 300 bar; T =40°C; Q_{CO2} = 8,33 × 10⁻⁵ kg/s; H_B/D_B=5,6. 1ºEnsaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.016520	0.015137	-0.010581	81.797500	0.012937
1	0.016520	0.015137	-0.010581	81.797513	0.012937
2	0.016520	0.015137	-0.010581	81.797513	0.012937

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	21.249666255	5.312416564
Residual	8	0.012937415	0.001617177
Uncorrected Total	12	21.262603670	
(Corrected Total)	11	4.014508929	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.01652000	0.0311497377	-0.055312117	0.088352117
B1	0.01513700	0.0006358414	0.013670733	0.016603267
B2	-0.01058129	0.0007407328	-0.012289435	-0.008873136
KNOT1	81.79751313	4.3757785324	71.706852390	91.888173870

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.816496581	0.7008766441	0.2444085061
B1	-0.816496581	1	-0.858395075	-0.573991473
B2	0.7008766441	-0.858395075	1	0.1634774011
KNOT1	0.2444085061	-0.573991473	0.1634774011	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade I

P = 300 bar; T =40°C; Q_{CO2} = 8,33 × 10⁻⁵ kg/s; H_B/D_B=8,4. 1ºEnsaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.018000	0.174260	-0.009949	99.831700	6395.242340
1	0.018000	0.017426	-0.009950	99.831654	0.020819
2	0.018000	0.017426	-0.009950	99.831654	0.020819

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	46.379874340	11.594968585
Residual	9	0.020818630	0.002313181
Uncorrected Total	13	46.400692970	
(Corrected Total)	12	9.732001517	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.01800000	0.0372546467	-0.066276583	0.10227658
B1	0.01742600	0.0007604573	0.015705711	0.01914629
B2	-0.00994975	0.0008461588	-0.011863910	-0.00803559
KNOT1	99.83165406	5.9458798575	86.381024905	113.28228321

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.816496581	0.7337993857	0.4180509761
B1	-0.816496581	1	-0.898717034	-0.769090663
B2	0.7337993857	-0.898717034	1	0.4981930388
KNOT1	0.4180509761	-0.769090663	0.4981930388	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade I

P = 300 bar; T =40°C; Q_{CO2} = 8,33 × 10⁻⁵ kg/s; H_B/D_B=8,4. 2ºEnsaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	-0.025048	0.016112	-0.008671	116.094800	0.015555
1	-0.025048	0.016112	-0.008671	116.094851	0.015555
2	-0.025048	0.016112	-0.008671	116.094851	0.015555

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	43.803300482	10.950825120
Residual	9	0.015555098	0.001728344
Uncorrected Total	13	43.818855580	
(Corrected Total)	12	10.119623552	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	-0.0250476	0.0300885888	-0.09311331	0.04301808
B1	0.0161123	0.0004968967	0.01498822	0.01723635
B2	-0.0086712	0.0006334215	-0.01010413	-0.00723830
KNOT1	116.0948513	5.4627472905	103.73715327	128.45254939

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.825722824	0.6477502756	0.3703927503
B1	-0.825722824	1	-0.784464541	-0.69333433
B2	0.6477502756	-0.784464541	1	0.2152230228
KNOT1	0.3703927503	-0.69333433	0.2152230228	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade II

P = 300 bar; T = 40°C; $Q_{CO_2} = 5,25 \times 10^{-5}$ kg/s; $H_B/D_B=0,67$. 1°Ensaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.044140	0.010322	-0.007994	66.921300	0.008147
1	0.044140	0.010322	-0.007994	66.921302	0.008147

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	8.9935478651	2.2483869663
Residual	9	0.0081465049	0.0009051672
Uncorrected Total	13	9.0016943700	
(Corrected Total)	12	1.3408928123	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.04414000	0.0251717510	-0.012802941	0.101082941
B1	0.01032200	0.0006727433	0.008800136	0.011843864
B2	-0.00799400	0.0007002135	-0.009578006	-0.006409994
KNOT1	66.92130209	4.4589796147	56.834303588	77.008300587

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.801783726	0.7703288865	0.306500682
B1	0.801783726	1	-0.960768923	-0.696829915
B2	0.7703288865	-0.960768923	1	0.5288431609
KNOT1	0.306500682	-0.696829915	0.5288431609	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade II

P = 300 bar; T =40°C; Q_{CO2} = 13,3 × 10⁻⁵ kg/s; H_B/D_B=0,67. 1°Ensaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.032267	0.014850	-0.010688	46.894300	0.006740
1	0.032267	0.014850	-0.010688	46.894347	0.006740
2	0.032267	0.014850	-0.010688	46.894347	0.006740

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	3.8347212483	0.9586803121
Residual	3	0.0067395617	0.0022465206
Uncorrected Total	7	3.8414608100	
(Corrected Total)	6	0.7921288086	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.03226667	0.0432677763	-0.105433031	0.169966365
B1	0.01485000	0.0016757538	0.009516914	0.020183086
B2	-0.01068750	0.0019827786	-0.016997693	-0.004377307
KNOT1	46.89434698	6.8940394069	24.954066566	68.834627391

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.774596669	0.6546536707	0.2389065703
B1	-0.774596669	1	-0.845154255	-0.611675829
B2	0.6546536707	-0.845154255	1	0.1855314207
KNOT1	0.2389065703	-0.611675829	0.1855314207	1

Saída do Programa de Ajuste Não Linear – SAS 6.12 - Unidade II

P = 300 bar; T =40°C; Q_{CO2} = 8,33 × 10⁻⁵ kg/s; H_B/D_B=1,34. 1°Ensaio

Non-Linear Least Squares Iterative Phase
Dependent Variable MEXT Method: Gauss-Newton

Iter	B0	B1	B2	KNOT1	Sum of Squares
0	0.001720	0.015414	-0.008292	74.036000	0.013367
1	0.001720	0.015414	-0.008292	74.036729	0.013367
2	0.001720	0.015414	-0.008292	74.036729	0.013367

NOTE: Convergence criterion met.

Non-Linear Least Squares Summary Statistics Dependent Variable MEXT

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	4	20.108422041	5.027105510
Residual	7	0.013367339	0.001909620
Uncorrected Total	11	20.121789380	
(Corrected Total)	10	4.413992376	

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval	
			Lower	Upper
B0	0.00172000	0.0365613713	-0.084734599	0.088174599
B1	0.01541350	0.0009771437	0.013102904	0.017724096
B2	-0.00829243	0.0010608071	-0.010800859	-0.005783998
KNOT1	74.03672886	6.9731825204	57.547639986	90.525817729

Asymptotic Correlation Matrix

Corr	B0	B1	B2	KNOT1
B0	1	-0.801783726	0.7385489459	0.3708332843
B1	-0.801783726	1	-0.921132373	-0.744150431
B2	0.7385489459	-0.921132373	1	0.5021106405
KNOT1	0.3708332843	-0.744150431	0.5021106405	1

Anexo C

Manual Termodi

Manual do Programa

Termodi

1. Introdução

A determinação das propriedades termodinâmicas de substâncias puras, na indústria de alimentos, química e farmacêutica, é de muita importância para o desenvolvimento de projetos de equipamentos e controle de processos, porém suas determinações experimentais exigem um estudo específico de cada propriedade e isto representa tempo e custo.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um software em linguagem de programação Visual Basic 6, ambiente Windows 98/2000/XP, para calcular propriedades termodinâmicas de substâncias puras através da equação de estado cúbica de Peng Robinson, utilizando como dados de entrada as propriedades críticas e o fator acêntrico. As propriedades a serem calculadas são: pressão de vapor, volume, densidade, fator de compressibilidade, fugacidade, entalpia, entropia, capacidade calorífica a volume constante, capacidade calorífica a pressão constante e coeficiente de Joule-Thomson. O software também gera diagramas PVT e PHT.

2. O Software

O usuário poderá executar o Termodi 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 se verifica a presença de uma caixa com duas opções (CO₂ e Outras Substâncias) e três botões que disponibilizam ao usuário: o cálculo da Viscosidade do CO₂, o cálculo do Parâmetro Alfa, o cálculo de Propriedades Termodinâmicas e a opção de Sair do Programa.



Figura 1: Janela inicial do Software

O primeiro passo do usuário é escolher se quer fazer os cálculos com o CO₂ ou com outra substância. No caso do CO₂, os dados de entrada para os cálculos já estão presentes no programa. Para outras substâncias, o usuário terá que colocar os dados de entrada referente à substância que deseja trabalhar.

2.1. Viscosidade do CO₂

O botão “Viscosidade do CO₂” estará disponível apenas quando “CO₂” estiver selecionado. Clicando neste botão, abrirá uma janela (figura 2) que permite o cálculo da viscosidade do CO₂ para diversas temperaturas.

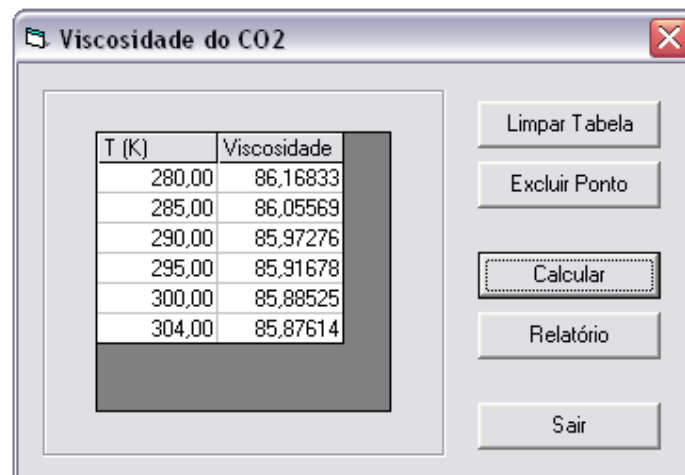
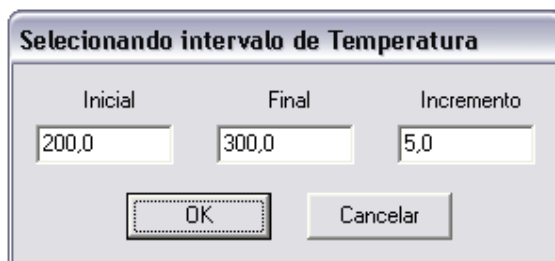


Figura 2: Cálculo da Viscosidade do CO₂

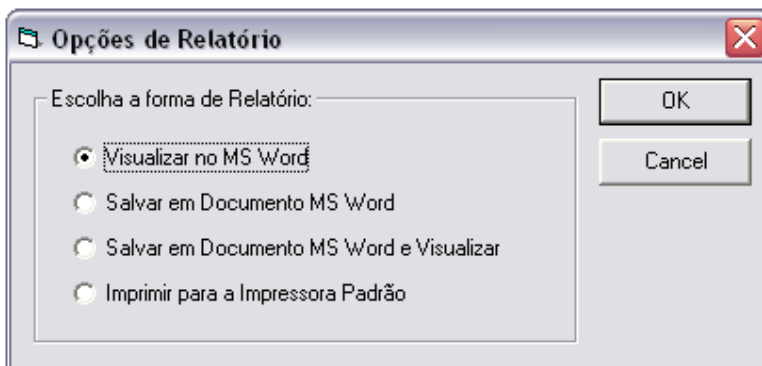
O botão Limpar Tabela exclui todos os valores da tabela, enquanto que o botão Excluir Ponto exclui as linhas selecionadas da tabela. Os valores de viscosidade são obtidos ao pressionar o botão Calcular e ao selecionar o intervalo de temperatura, assim como o incremento (Figura 3). É importante lembrar que se deve utilizar vírgula como separador de inteiro e decimal. Caso o usuário digite algum valor incoerente, surgirá uma mensagem avisando-o. Se o objetivo for calcular apenas para uma temperatura, deve-se colocar o valor inicial igual ao valor final e qualquer incremento maior que zero (por exemplo: 1).



A janela de diálogo intitulada "Selecionando intervalo de Temperatura" possui três campos de entrada de texto. O primeiro campo, rotulado "Inicial", contém o valor "200,0". O segundo campo, rotulado "Final", contém o valor "300,0". O terceiro campo, rotulado "Incremento", contém o valor "5,0". Abaixo dos campos, há dois botões: "OK" e "Cancelar".

Figura 3: Selecionando a temperatura

O botão Relatório abre a janela Opções de Relatório (Figura 4), o qual disponibiliza a tabela dos valores calculados no formato Word (para visualizar e/ou salvar) e no formato para impressão. Para imprimir, é necessário que uma impressora esteja instalada.



A janela de diálogo intitulada "Opções de Relatório" apresenta a seguinte configuração: no topo, o texto "Escolha a forma de Relatório:" precede quatro opções de radio buttons. A primeira opção, "Visualizar no MS Word", está selecionada. As outras opções são "Salvar em Documento MS Word", "Salvar em Documento MS Word e Visualizar" e "Imprimir para a Impressora Padrão". À direita das opções, há dois botões: "OK" e "Cancelar".

Figura 4: Opções de Relatório

Clicando no botão Sair da janela "Viscosidade do CO₂", o usuário retornará para a janela principal.

2.2. Parâmetro Alfa

Na janela principal, o botão "Parâmetro Alfa" abrirá a janela da figura 5. O usuário deverá entrar com o nome da substância, a temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o fator acêntrico (W). Esses dados podem ser salvos em um arquivo para posterior utilização. Apenas clique em "Salvar Arquivo" e escolha um nome. Caso queira entrar com os dados de um arquivo clique em "Abrir Arquivo". Para limpar os dados atuais e iniciar uma nova substância clique em "Novo Arquivo".

Adicione pontos clicando em “Adicionar Ponto”; entre com a temperatura e a pressão e em seguida clique em “Adicionar”. Para excluir algum ponto escolha as linhas que deseja e clique em “Excluir Ponto”.

T (K)	P (bar)	Alfa
294,00	0,03300	1,5493064
299,40	0,04310	1,5393326
304,80	0,05560	1,5297594

Figura 5: Janela do Parâmetro Alfa

Após ter concluído a entrada de dados, clique em “Calcular” para calcular os valores do parâmetro alfa para cada ponto. Os valores serão inseridos na tabela automaticamente.

Haverá a possibilidade do usuário gerar um relatório clicando em “Relatório”. Abrirá uma janela igual ao da figura 4, tendo as mesmas opções já explicadas.

Clique em “Sair” para retornar à Janela Principal.

2.3. Propriedades Termodinâmicas

Na janela principal, o botão “Propriedades Termodinâmicas” abrirá a janela da figura 6. Quando a opção “CO₂” estiver selecionada na janela principal, a janela da figura 6 iniciará com os dados de entrada do CO₂ já presentes, como mostrado na figura. Entretanto, quando estiver selecionada a opção “Outras Substâncias” na janela principal, os dados de entrada estarão em branco, esperando que o usuário os coloque ou abra um arquivo.

Os dados de entrada são: Temperatura de Ebulição (T_b), Temperatura Crítica (T_c), Pressão Crítica (P_c), Fator Acêntrico (W) e as constantes A, B, C e D da expressão: $CP = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$ [J/K · mol].

O usuário tem a opção de calcular as propriedades termodinâmicas da substância na curva de saturação e/ou na região de uma Fase.

Propriedades Termodinâmicas

Nome: CO2

Tb: 194,70 [K] A: 2,22430E+01

Tc: 304,21 [bar] B: 5,97700E-02

Pc: 73,825 [bar] C: -3,49900E-05

W: 2,25000E-01 D: 7,46400E-09

$CP = A + B.T + C.T^2 + D.T^3$ [J/K.mol]

Novo Arquivo
Abrir Arquivo
Salvar Arquivo
Gráfico
Relatório
Sair

Curva de Saturação | Região de uma Fase

Fase	T [K]	P [bar]	V [m³/mol]	DENSI [mol/m³]	DH [J/mol]
Vapor	268,26	3,00000E+01	5,37741E-04	8,18237E+04	-1,89172E
Vapor	269,43	3,10000E+01	5,17538E-04	8,50179E+04	-1,95587E
Vapor	270,57	3,20000E+01	4,98520E-04	8,82612E+04	-2,02052E
Vapor	271,69	3,30000E+01	4,80582E-04	9,15557E+04	-2,08570E
Vapor	272,78	3,40000E+01	4,63629E-04	9,49036E+04	-2,15144E
Vapor	273,85	3,50000E+01	4,47578E-04	9,83069E+04	-2,21777E

Calcular Excluir Tudo

Figura 6: Janela Propriedades Termodinâmicas

Tendo selecionado a tabela da Curva de Saturação, o usuário poderá clicar no botão “Calcular” para abrir a janela da Figura 7. Terá que ser especificado se o intervalo de entrada é de temperatura ou pressão. Em seguida, colocar o valor inicial, o valor final e o incremento. Clicando no botão “OK”, será gerada a tabela da Curva de Saturação.

Selecionando Intervalo

Temperatura [K] Pressão [bar]

Inicial Final Incremento

30 73,825 1

OK Cancelar

Figura 7: Intervalo para Cálculo na Curva de Saturação

Caso queira especificar outro intervalo de temperatura ou pressão, clique em “Excluir Tudo” e repita o procedimento para calcular.

Agora, para gerar uma Isoterma, o usuário deve clicar em “Região de uma Fase”. Conforme pode ser visto na figura 8, aparecerá outra tabela, uma lista de opções e o botão Excluir, além dos botões Calcular e Excluir Tudo.

Propriedades Termodinâmicas

Nome: CO2

Tb: 194,70 [K] A: 2,22430E+01

Tc: 304,21 [bar] B: 5,97700E-02

Pc: 73,825 [bar] C: -3,49900E-05

w: 2,25000E-01 D: 7,46400E-09

CP = A + B.T + C.T² + D.T³ [J/K.mol]

Curva de Saturação **Região de uma Fase**

Fase	T [K]	P [bar]	V [m³/mol]	DENSI [mol/m³]	DH [J/mol]
Líquida	285,00	3,00000E+01	6,19740E-04	7,09975E+04	-1,58214E
Líquida	285,00	3,10000E+01	5,93145E-04	7,41808E+04	-1,64872E
Líquida	285,00	3,20000E+01	5,68098E-04	7,74514E+04	-1,71676E
Líquida	285,00	3,30000E+01	5,44451E-04	8,08154E+04	-1,78637E
Líquida	285,00	3,40000E+01	5,22071E-04	8,42797E+04	-1,85766E
Líquida	285,00	3,50000E+01	5,00842E-04	8,78521E+04	-1,93077E

Calcular Isoterma 285 K Excluir Excluir Tudo

Figura 8: Janela Propriedades Termodinâmicas (Região de uma Fase)

Clicando em Calcular, a janela da figura 9 irá surgir. Nas caixas de texto Inicial, Final e Incremento deve-se colocar o intervalo de pressão a ser calculado. A temperatura da isoterma deve ser colocada em T, e a respectiva pressão de saturação em Psat. Clique em OK para que a isoterma seja calculada.

Intervalo de Pressão para Isoterma

Inicial Final Incremento

30 100 1

T: 304,21 [K] Psat: 73,825 [bar]

OK Cancelar

Figura 9: Criando uma Isoterma

Na figura 10, pode-se ver a lista de isotermas que vai sendo criada. Selecionando a isoterma desejada, irão aparecer na tabela as respectivas propriedades termodinâmicas calculadas. Caso queira excluir uma isoterma, clique em “Excluir”. Caso queira excluir todas as isotermas clique em “Excluir Tudo”.

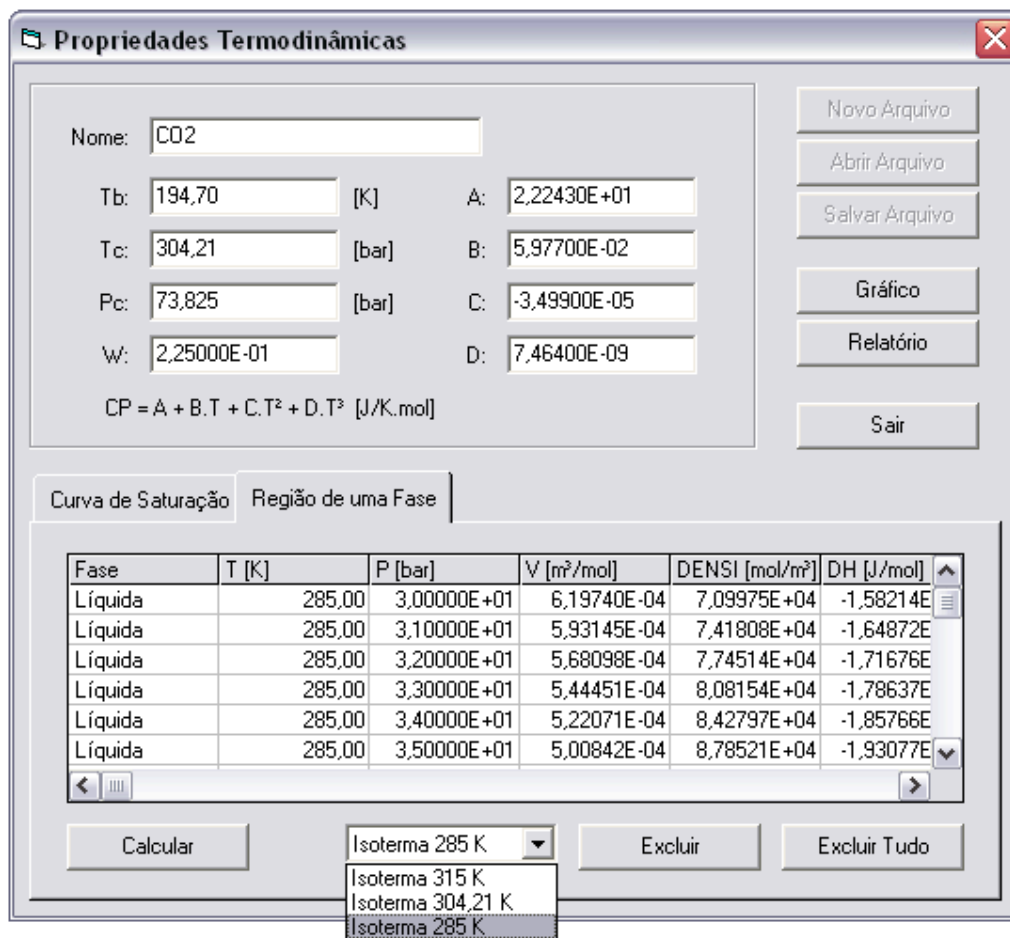


Figura 10: Selecionando as isotermas

Depois de ter criado a curva de saturação e as isotermas, o próximo passo é visualizar o Diagrama das Propriedades Termodinâmicas clicando no botão “Gráfico”. A janela, mostrada na figura 11, será aberta mostrando o diagrama. O usuário poderá fazer a combinação desejada entre os eixos do gráfico e as propriedades. Por exemplo, como na figura 11, o eixo Y é a pressão e o eixo X é o volume.

O diagrama pode ser salvo como figura nos formatos gif, jpeg e bmp. Além disso, pode-se fazer uma cópia da figura para a área de transferência, para posteriormente ser colada em algum editor de texto.

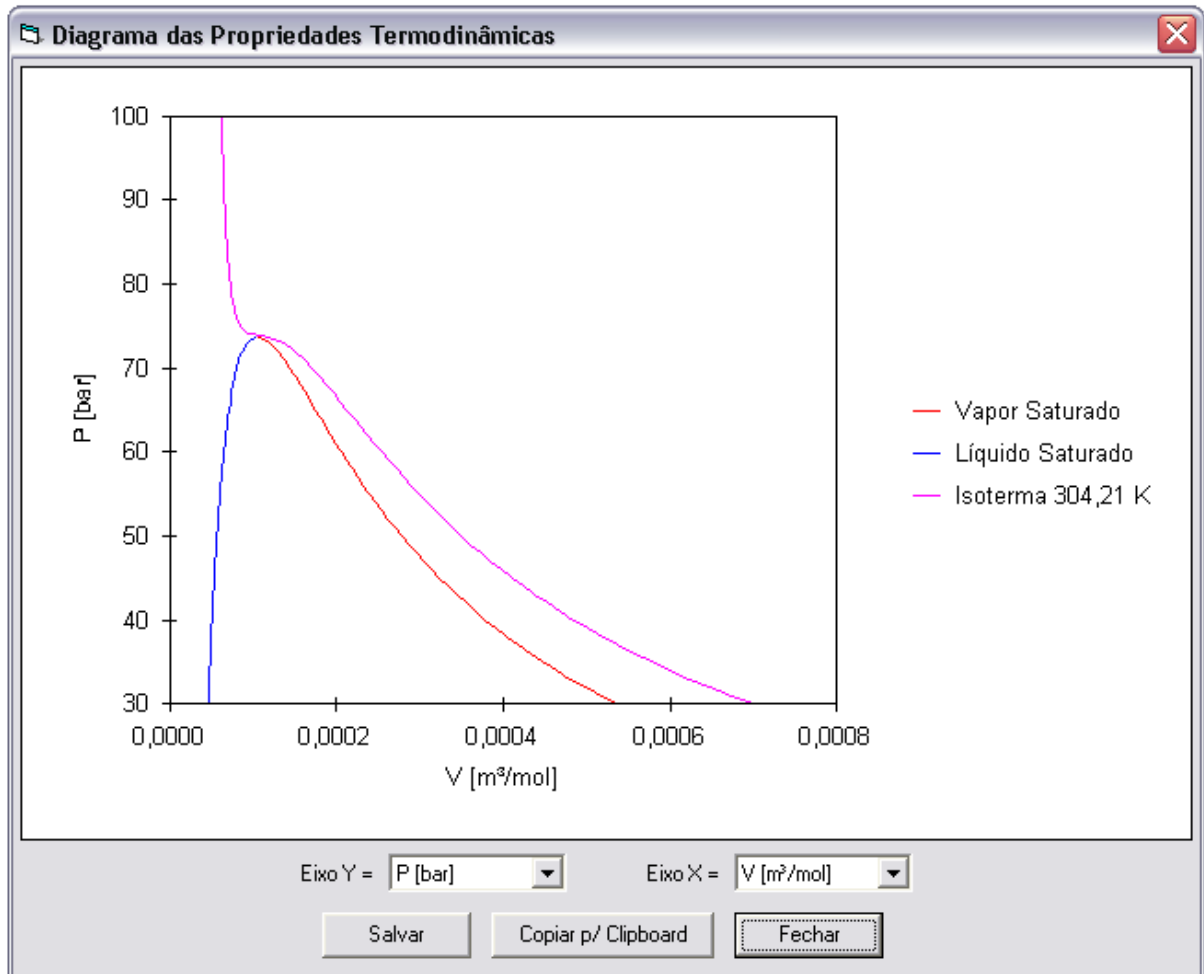


Figura 11: Diagrama da curva de saturação e Isoterma

O usuário tem a opção de criar um relatório com os dados calculados na janela de Propriedades Termodinâmicas. Clicando em "Relatório" a janela de opções de relatório (figura 12) abre e fica disponível ao usuário para escolher as várias formas de relatório.

A figura 13 é um exemplo de relatório visualizado no Ms Word.

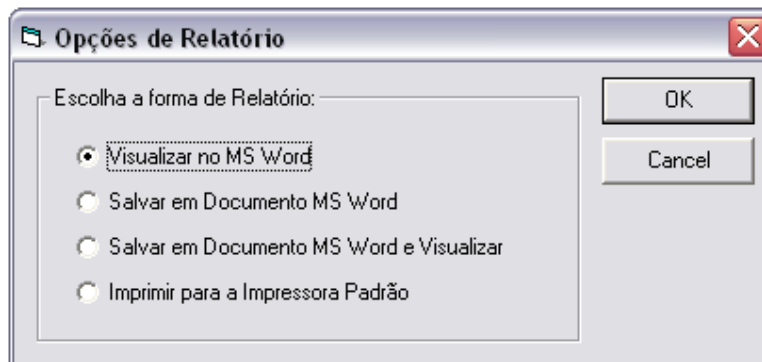


Figura 12: Opções de Relatório

Nome = CO2
 Tb = 194,70 K
 Tc = 304,21 K
 Pc = 73,825 bar
 W = 2,25000E-01
 A = 2,22430E+01
 B = 5,97700E-02
 C = -3,49900E-05
 D = 7,46400E-09

Fase	T (K)	P (bar)	V (m³/mol)	DE (kJ/mol)	DI (J/mol)	H (J/mol)	OS (J/Kmol)	S (J/Kmol)	CV (J/Kmol)	C
Vapor	269,26	3,00000E+01	5,37741E-04	8,18220E+04	-	3,26342E+04	-	1,76955E+02	2,91500E+01	T
Vapor	269,43	3,10000E+01	5,17538E-04	8,58179E+04	1,89172E+03	3,28120E+04	5,00627E+00	1,76287E+02	2,92638E+01	T
Vapor	270,57	3,20000E+01	4,98529E-04	8,92812E+04	1,95567E+03	3,29689E+04	5,16890E+00	1,76012E+02	2,93678E+01	T
Vapor	271,68	3,30000E+01	4,80582E-04	9,15557E+04	2,02052E+03	3,29689E+04	5,33290E+00	1,77739E+02	2,94713E+01	T
Vapor	272,78	3,40000E+01	4,63629E-04	9,40038E+04	2,08570E+03	3,29689E+04	5,49719E+00	1,77469E+02	2,95742E+01	T
Vapor	273,88	3,50000E+01	4,47679E-04	9,63068E+04	2,15144E+03	3,29689E+04	5,66095E+00	1,77200E+02	2,96767E+01	T
Vapor	274,99	3,60000E+01	4,32559E-04	9,87699E+04	2,21777E+03	3,29689E+04	5,82221E+00	1,76934E+02	2,97788E+01	T
Vapor	275,91	3,70000E+01	4,17692E-04	1,01299E+05	2,28472E+03	3,24498E+04	6,00237E+00	1,76669E+02	2,98808E+01	T
Vapor	276,90	3,80000E+01	4,04129E-04	1,08079E+05	2,35234E+03	3,24498E+04	6,17449E+00	1,76404E+02	2,99829E+01	T
					2,42067E+03	3,24177E+04	6,34857E+00	1,76134E+02	2,99829E+01	T

Figura 13: Exemplo de Relatório no Ms Word

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 Raul Nunes de Carvalho Júnior e Lucinewton Silva de Moura.

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.