



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
Laboratório de Separações Físicas**

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS
PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE
DIFUSÃO EFETIVO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS
ESSENCIAIS COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

SÓCRATES QUISPE CONDORI

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angela de A. Meireles

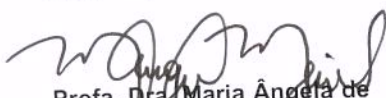
Co-orientador: Dr. Márcio Luis Lyra Paredes.

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Sócrates Quispe Condori**, aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de abril de 2002.

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**.

Campinas, 04 de abril de 2002


Profa. Dra. Maria Ângela de
Almeida Meireles
Presidente da Banca

Campinas – São Paulo

2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 82
Nº CHAMADA UNICAMP
C754a
V _____ EX _____
TOMBO BCI 49405
PROC 16-837102
C _____ D X
PREÇO R\$ 11,00
DATA _____
Nº CPD _____

CM00168277-4

BIB ID 242742

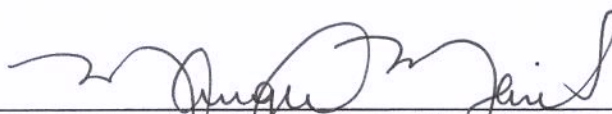
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

Q48a
C754a
Quispe Condori, Sócrates
Avaliação de metodologias experimentais para a
determinação do coeficiente de difusão efetivo na extração de
óleos essenciais com fluidos supercríticos / Sócrates Quispe
Condori. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meirelles
Co-orientador: Márcio Luis Lyra Paredes
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1.Extração com fluido supercrítico. 2.Essências e óleos
essenciais. 3.Cravo da índia. I.Meirelles, Maria Angela de
Almeida. II.Paredes, Márcio Luis Lyra. III.Universidade
Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.
IV.Título.

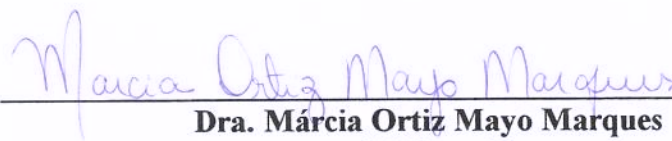
Membros da Banca Examinadora da Dissertação de Mestrado apresentado junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS.



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



Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa
FEA / UNICAMP



Dra. Márcia Ortiz Mayo Marques
IAC / Campinas

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
FEA / UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo cuidado e pela vida.

À Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles, pela aceitação em orientar-me, bem como pelo valioso incentivo e instrução na execução do presente trabalho.

Ao Dr. Márcio Luis Lyra Paredes pela co-orientação e valioso apoio na execução do presente trabalho.

Ao Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa pelas oportunas sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Alfredo Matos Chamorro, da Universidad Peruana Unión / Lima / Perú, pelo incentivo e amizade.

À CAPES/PEC-PG pela concessão da bolsa de estudos durante dois anos.

À FAPESP (1999/01962-1) pelo apoio financeiro que permitiram o desenvolvimento experimental do presente trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Sr. Ariovaldo Astini, técnico do LASEFI, por sua dedicada ajuda na manutenção do equipamento.

Aos colegas do LASEFI que direta ou indiretamente me auxiliaram com apoio e companheirismo.

À Line e sua família pela amizade e carinho.

Dedico este trabalho:

**Aos meus pais Flavio Sócrates e Lidia Marina e
aos meus irmãos Líber, Ruth e Noemi,
porque significam tudo para mim.**

À Deise por formar parte de mim.

“Só sei, que nada sei”

(Sócrates)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AUTOR : Sócrates Quispe Condori.
TÍTULO : Avaliação de metodologias experimentais para a determinação do coeficiente de difusão efetivo na extração de óleos essenciais com fluidos supercríticos.
ORIENTADOR : Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles.
CO-ORIENTADOR : Dr. Márcio Luis Lyra Paredes.
Depto. de Engenharia de alimentos – FEA – UNICAMP

RESUMO

Foram avaliadas duas metodologias experimentais para a determinação do coeficiente de difusão efetivo, através do: (i) perfil da concentração de óleo no sólido; e (ii) perfil da massa de óleo acumulada em função do tempo. Foi estabelecido um sistema experimental, no qual o mecanismo de transferência de massa fosse dominado pela difusão. O equipamento foi uma célula de extração (volume total de 123,70 cm³) composta por 15 módulos, e o leito densificado foi formado em cada um dos módulos, através da adição do produto moído e posterior compactação manual, até formação de um sólido pseudo-homogêneo. Para o ajuste do coeficiente de difusão efetivo, para a modelagem do perfil de concentração no sólido, foi elaborado um programa computacional; foi usado o método numérico dos Volumes Finitos para a discretização da equação diferencial do balanço de massa e a técnica da Máxima Verossimilhança para o ajuste. O coeficiente de difusão efetivo do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus* Spreng), foi determinado para a pressão de 100 bar e temperaturas de 288 K e 308 K. O tempo de processo foi de 12 horas. As duas metodologias mencionadas acima ((i) perfil da concentração no sólido e, (ii) massa de óleo acumulada em função do tempo) foram comparadas. A composição do óleo foi determinada por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que o perfil de concentração de óleo no sólido é fortemente alterado pelo processo de compressão e descompressão do leito. Portanto, o método que usa este perfil não é adequado para altas pressões. Logo, o coeficiente de difusão efetivo foi determinado usando a metodologia da massa acumulada em função do tempo. Os valores do coeficiente de difusão efetivo foram $(3,78 \pm 0,08) \times 10^{-8}$ m²/s para 100 bar e 308 K e $(1,98 \pm 0,01) \times 10^{-7}$ m²/s para 100 bar e 288 K. Os principais componentes do óleo essencial de cravo-da-índia foram: eugenol (308 K - 62,94 %; 288 K - 72,04 %), acetato de eugenila (308 K - 29,66 %; 288 K - 20,82%), β-cariofileno (308 K - 6,58 %; 288 K - 6,30 %) e α-humuleno (308 K - 0,82 %; 288 K - 0,84%).

Palavras chaves: extração supercrítica, óleos essenciais, coeficiente de difusão efetivo, cravo-da-índia.

MASTER THESIS

AUTHOR : Sócrates Quispe Condori.
TITLE : Evaluation of experimental methodologies to determine the effective diffusion coefficient in supercritical fluid extraction of essential oils
MAJOR PROFESSOR : Dr. Maria Angela de Almeida Meireles.
CO-MAJOR PROFESSOR : Dr. Márcio Luis Lyra Paredes.
Dept. Food Engineering – FEA – UNICAMP

ABSTRACT

Two experimental methodologies to the determination the effective diffusion coefficient were evaluated, from the (i) profile of the oil concentration in the solid; and (ii) profile of accumulated oil mass as a function of time. An experimental system was established, in which the major mass transfer mechanism was diffusion. The equipment was an extraction cell (total volume of 123,70 cm³) composed by 15 modules; the packed bed was formed inside of each module using the comminuted material. The solid particles were and manually compressed till the formation of a pseudo-homogeneous solid. A computational program was elaborated using the Finite Volumes numerical method for the discretization of the mass balance differential equation; Maximum Likelihood technique was used to adjust experimental data to the solid concentration profile. The clove buds (*Eugenia caryophyllus* Spreng) essential oil effective diffusion coefficient was determined at the pressure of 100 bar and temperatures of 288 K and 308 K. The period for each experiment was 12 hours. The two methodologies mentioned above ((i) profile of the oil concentration in the solid; and (ii) profile of accumulated oil mass as a function of time) were compared. The composition of the clove oil was determined by gas chromatography. The results have shown that oil concentration profile in the solid was strongly affected by the process of compression and decompression of the bed; Therefore, the method that employs the profile in the solid is not indicated for high-pressure measurements. For this reason, the determination of the effective diffusion coefficient was performed using the accumulated mass profile as a function of time. The clove buds (*Eugenia caryophyllus* Spreng) essential oil effective diffusion coefficient was determined at the pressure of 100 bar and temperatures of 288 K and 308 K. The period for each experiment was 12 hours. The values of the effective diffusion coefficient were $(3.78 \pm 0.08) \times 10^{-8}$ m²/s at 100 bar and 308 K and $(1.98 \pm 0.01) \times 10^{-7}$ m²/s at 100 bar and 288 K. The main compounds in the clove bud essential oil were: eugenol (308 K – 62.94 %; 288 K – 72.04 %), eugenyl acetate (308 K – 29.66 %; 288 K – 20.82%), β -caryophyllene (308 K – 6.58 %; 288 K – 6.30 %) and α -humulene (308 K – 0.82 %; 288 K – 0.84%).

Key words: supercritical extraction, essential oils, effective diffusion coefficient, clove bud.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS.	5
2.2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS.	6
2.3. EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (EFSC).	8
2.3.1. Fluido supercrítico.	9
2.3.1.1. Propriedades termo físicas e definições.	9
2.3.1.1.1. Coeficiente de difusão.	10
2.3.1.1.2. Densidade.	12
2.3.1.1.3. Viscosidade.	12
2.3.2. Generalidades do processo.	13
2.4. O CRAVO-DA-ÍNDIA.	15
2.4.1. Estudos realizados sobre extração supercrítica do óleo essencial de cravo-da-índia.	16
2.5. MODELAGEM MATEMÁTICA NA EFSC DE ÓLEOS ESSENCIAIS.	18
2.5.1. O coeficiente de difusão efetivo D_{ax} .	23
2.6. MODELOS E METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DO D_{ax} .	26
2.6.1. Modelo usado por Brunner (1994) para partículas esféricas.	26
2.6.2. Modelo de difusão radial (Del Valle e Aguilera, 1989).	26
2.6.3. Modelo de sólido homogêneo (Crank, 1975).	27
2.6.3.1. Modelo de Crank do perfil da concentração no sólido (1975), usado por Zapata-Noreña (1998).	31
2.6.3.2. Modelo de Crank do perfil da massa acumulada em função do tempo (1975), usada por Müller (2002).	32
CAPÍTULO 3	35
MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.	35
3.1.1. Matéria prima.	35
3.1.2. Moagem do material.	35
3.1.3. Granulometria do material.	36
3.1.4. Diâmetro médio geométrico das partículas.	37
3.1.5. Densidade real das partículas.	38
3.1.6. Umidade da matéria prima.	38
3.2. EQUIPAMENTO DE EXTRAÇÃO.	40
3.2.1. Célula de extração.	48
3.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	54
3.3.1. Detalhes da operação da unidade de extração.	54
3.3.2. Determinação da quantidade de óleo extraível com dióxido de carbono nas condições do processo.	55
3.3.3. Densidade do óleo essencial.	56
3.3.4. Formação do leito densificado para os experimentos de difusão.	56
3.3.5. Ensaios preliminares.	57

3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E FORMULAÇÃO DAS METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO.	59
3.4.1. Plano experimental.	59
3.4.2. Procedimento experimental.	60
3.4.3. Formulação das metodologias para a determinação coeficiente de difusão efetivo.	61
3.4.3.1. Metodologia do perfil da concentração no sólido.	62
3.4.3.2. Metodologia da massa acumulada em função do tempo.	63
3.5. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES.	63
CAPÍTULO 4	65
RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. ENSAIOS PRELIMINARES.	65
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.	68
4.2.1. Umidade da matéria prima.	68
4.2.2. Densidade real da matéria prima moída.	68
4.2.3. Distribuição granulométrica e diâmetro médio das partículas.	68
4.2.4. Teor de óleo essencial.	69
4.2.5. Componentes principais do óleo essencial.	69
4.2.6. Densidade do óleo essencial.	72
4.3. OBTENÇÃO DE DADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA.	72
4.3.1. Densidade aparente e porosidade do leito.	72
4.3.2. Vazão do solvente (CO ₂).	73
4.3.3. Metodologia do perfil da concentração no sólido.	73
4.3.4. Metodologia da massa acumulada em função do tempo.	76
4.4. ANÁLISE DOS EXTRATOS OBTIDOS NOS DIFERENTES EXPERIMENTOS.	85
4.5. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PSEUDO BINÁRIO.	86
CAPÍTULO 5	89
CONCLUSÕES	89
CAPÍTULO 6	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO A	99
O CRAVO-DA-ÍNDIA	99
A.1. DESCRIÇÃO BOTÂNICA (KÖHLER, 2001).	99
A.2. ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA.	99
A.2.1. Composição química do óleo de cravo-da-índia.	103
A.2.2. Propriedades físico-químicas.	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	109
ANEXO B	111
OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO DA MASSA ACUMULADA (M_T)	111

APÊNDICE A	113
CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPONENTES DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA.	113
A.1. EUGENOL.	113
A.2. β -CARIOFILENO.	114
A.3. α -HUMULENO.	115
APÊNDICE B	116
RESULTADOS DOS TESTES PRELIMINARES	116
B.1. EFEITOS DA PRESSURIZAÇÃO E DESPRESSURIZAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO INICIAL E FINAL DO SOLUTO.	116
B.2. PERFIL DA CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL EM DIFERENTES TEMPOS DE PROCESSO.	117
B.3. PERFIL DA MASSA ACUMULADA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA DIFERENTES TEMPOS DE PROCESSO.	118
APÊNDICE C	119
DADOS DO PERFIL DA CONCENTRAÇÃO NO SÓLIDO.	119
C.1. DADOS EXPERIMENTAIS PARA 100 BAR – 308 K.	119
C.2. DADOS EXPERIMENTAIS PARA 100 BAR – 288 K.	122
APÊNDICE D	125
DADOS DO PERFIL DA MASSA ACUMULADA EM FUNÇÃO DO TEMPO.	125
D.1. DADOS EXPERIMENTAIS PARA 100 BAR – 308 K.	125
D.2. DADOS EXPERIMENTAIS PARA 100 BAR – 288 K.	128
APÊNDICE E	131
ROTEIRO DE CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO.	131
APÊNDICE F	132
RESULTADOS PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO.	132
F.1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 100 BAR – 308 K.	132
F.2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 100 BAR – 288 K.	133
APÊNDICE G	134
CROMATOGRAMAS DOS ÓLEOS PARA OS DIFERENTES ENSAIOS.	134
G.1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 100 BAR – 308 K.	134
G.2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 100 BAR – 288 K.	135
APÊNDICE H	137
VOLUME MOLAR	137
APÊNDICE I	139
VISCOSIDADE E DENSIDADE DO SOLVENTE PURO	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Diagrama de fase de uma substância pura (Taylor, 1996).	9
Figura 2.2.	Leito fixo na extração com FSC.	23
Figura 2.3.	Esquema do modelo de difusão (..... Difusão, _____ Convecção).	29
Figura 3.1.	Moinho de laboratório Tecnal modelo TE631/1.	36
Figura 3.2.	Diagrama do equipamento utilizado na determinação da umidade.	39
Figura 3.3.	Unidade de extração supercrítica (Extrator 2).	41
Figura 3.4.	Diagrama da unidade experimental (Extrator 2).	45
Figura 3.5.	Representação esquemática da célula de extração.	49
Figura 3.6.	Célula de extração usada nos experimentos.	51
Figura 3.7.	Vista frontal e posterior do módulo (leito densificado).	56
Figura 4.1.	Efeitos da pressurização e despressurização sobre a distribuição inicial e final do soluto.	65
Figura 4.2.	Perfil da concentração adimensional em diferentes tempos de processo.	66
Figura 4.3.	Perfil da massa acumulada em função de tempo ^{0,5} .	67
Figura 4.4.	Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia (100 bar – 308 K).	70
Figura 4.5.	Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia (100 bar – 288 K).	70
Figura 4.6.	Valores da concentração adimensional (massa final/massa inicial) em função do comprimento do leito a 100 bar e 308 K.	74
Figura 4.7.	Valores da concentração adimensional (massa final/massa inicial) em função do comprimento do leito a 100 bar e 288 K.	74
Figura 4.8.	Perfil da massa acumulada em função do tempo (100 bar e 308 K)	76
Figura 4.9.	Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo (100 bar e 308 K).	77
Figura 4.10.	Perfil da massa acumulada em função do tempo (100 bar e 288 K)	77
Figura 4.11.	Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo (100 bar e 288 K).	78
Figura 4.12.	Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para o valor médio dos experimentos a 100 bar e 308K.	79
Figura 4.13.	Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para o valor médio dos experimentos a 100 bar e 288 K	79
Figura 4.14.	Gráfico dos resíduos para o experimento a 100 bar 308 K.	80
Figura 4.15.	Gráfico dos resíduos para o experimento 100 bar e 288 K.	80
Figura 4.16.	Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para 100 bar e 308 K.	81
Figura 4.17.	Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para 100 bar e 288 K.	82
Figura 4.18.	Gráfico dos resíduos da massa acumulada para 100 bar e 308 K.	84
Figura 4.19.	Gráfico dos resíduos da massa acumulada para 100 bar e 288 K.	84
Figura A.1.	O cravo-da-índia.	101
Figura A.2.	Fórmulas estruturais dos compostos encontrados no óleo essencial de cravo-da-índia (Rodrigues, 1996).	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Propriedades críticas de alguns solventes.	10
Tabela 3.1.	Medidas dos comprimentos e volumes dos módulos.	53
Tabela 3.2.	Resumo dos procedimentos para os ensaios preliminares	59
Tabela 3.3.	Plano experimental.	59
Tabela 4.1.	Distribuição granulométrica do cravo-da-índia moído usado nos experimentos.	68
Tabela 4.2.	Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração com CO ₂ (fração mássica).	71
Tabela 4.3.	Densidade aparente e porosidade do leito para os diferentes experimentos.	72
Tabela 4.4.	Vazão do solvente (CO ₂) na interface sólido-fluido.	73
Tabela 4.5.	Composição do óleo de cravo-da-índia (fração mássica).	85
Tabela 4.6.	Composição do óleo de cravo-da-índia (fração molar).	86
Tabela 4.7.	Valores preditos para o coeficiente de difusão pseudo-binário óleo essencial de cravo-da-índia – CO ₂ .	87
Tabela A.1.	Composição do óleo essencial de cravo-da-índia.	105
Tabela A.2.	Composição química* de cravo-da-índia a diferentes períodos de maturação.	106
Tabela A.3.	Componentes voláteis identificados na fração neutra do óleo do cravo-da-índia extraído por destilação por arraste a vapor.	107
Tabela A.4.	Características físico-químicas do óleo de cravo-da-índia para diferentes períodos de maturação.	108

NOMENCLATURA

b	Raio (m).
D_{2l}	Coeficiente de difusão binário (m^2/s).
D_{aY}	Coeficiente de dispersão axial (m^2/s).
D_{aX}	Coeficiente de difusão efetivo (m^2/s).
$D_{aX}(X)$	Coeficiente de difusão dependente da concentração (m^2/s).
$ Fo$	Número de Fourier (adimensional).
k_f	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida (m/s).
k_s	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida (m/s).
L	Comprimento (m).
L	Relação volume/superfície (m)
M	Massa molecular (kg/kmol).
m	Massa de soluto (kg).
N	Fluxo de massa ($kg/m^2.s$).
r	Coordenada radial.
R	Posição radial adimensional.
t	Tempo (s).
T	Temperatura (K).
P	Pressão (bar).
u	Velocidade intersticial do solvente (m/s).
X	Razão mássica do soluto na fase sólida (kg soluto / kg sólido inerte).
X^*	Concentração de soluto no equilíbrio (kg soluto / kg solvente).
Y	Razão mássica do soluto na fase fluida (kg soluto / kg solvente).
z	Coordenada axial.
Z	Fator de compressibilidade.

Gregas :

ϕ	Fator de associação.
ε	Porosidade (adimensional).
ρ	Densidade (kg/m^3).
ρ_{CS}	Densidade da estrutura celulósica (kg/m^3).
μ	Viscosidade (cP).
v_b	Volume molar do soluto no ponto normal de ebulição (cm^3/mol).
ϖ	Fator acêntrico.
Ψ	Razão mássica adimensional.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais sintetizam-se num grande número de plantas como subprodutos do metabolismo secundário e acumulam-se em certos tecidos (pêlos glandulares ou tricomas excretores e no tecido parenquimático) (Rocha, 1999). Tais compostos podem ser extraídos por diversos processos físicos (Saito & Scramin, 2000), mas durante as últimas décadas a extração com fluidos supercríticos (EFSC) tem sido aplicada satisfatoriamente como alternativa aos métodos convencionais na indústria química, de alimentos, farmacêutica, bioquímica e ambiental (Goodarznia & Eikani, 1998). A importância de utilizar fluidos supercríticos é devido às propriedades físicas e químicas que estes fluidos apresentam (Hauthal, 2001), pois as altas densidades estão associadas a um grande poder de solvatação, enquanto os altos valores de difusividade, as baixas viscosidades cinemáticas e a baixa tensão superficial facilitam a penetração na matriz sólida (Taylor, 1996).

Embora uma quantidade relativamente grande de estudos sobre termodinâmica e equilíbrio de fases tenha sido realizada, os estudos sobre transferência de massa ainda são escassos (Hauthal, 2001). Assim, para o desenvolvimento de processos de EFSC é importante uma modelagem apropriada dos mecanismos de transferência de massa (Del Valle *et al.*, 2000).

Em geral, na EFSC de matrizes vegetais é utilizado um extrator de leito fixo. Durante o processo de extração, o solvente escoar através do leito fixo, dissolvendo os

componentes a serem extraídos. Na transferência de massa podem acontecer mecanismos como: (i) difusão na matriz sólida; (ii) transferência de massa na interface sólido-fluido e (iii) convecção no fluido supercrítico (Brunner, 1994).

Para a realização de aumento de escala (scale-up), os modelos mais interessantes são aqueles baseados em equações de balanço de massa diferenciais (Del Valle *et al.*, 2000). Segundo Reverchon & Marrone (1997), a maioria dos modelos apresentados na literatura foram desenvolvidos mediante integração das equações diferenciais de balanço de massa, entretanto, diferentes abordagens e hipóteses sobre os mecanismos de transferência de massa têm sido formuladas por diferentes autores (Cabral & Meireles-Petenate, 1990; Goto *et al.*, 1993; Sovová, 1994; Sovová *et al.*, 1994; Poletto & Reverchon, 1996; Roy *et al.*, 1996; Reverchon & Marrone, 1997; Cardozo-Filho, 1999; Jaubert *et al.*, 2000; Del Valle *et al.*, 2000; Reverchon & Marrone, 2001).

Um dos modelos mais interessantes é aquele apresentado por Sovová (1994) e Sovová *et al.* (1994). Estes autores dividiram o processo em duas partes: a primeira dominada pela resistência externa à transferência de massa (fase fluida) e a segunda dominada pela resistência interna à transferência de massa (fase sólida). Para a fase sólida, estes autores definiram um coeficiente de transferência de massa que inclui o coeficiente de difusão efetivo de massa (D_{ax}) (Meireles, 2001), parâmetro que engloba os mecanismos interfaciais, difusão nos poros, no sólido, etc. e que deve ser determinado experimentalmente (Brunner, 1994). Para o caso de EFSC de óleos essenciais, onde o leito fixo é formado pelo próprio material vegetal, a determinação deste parâmetro é uma tarefa difícil de ser desempenhada com precisão devido à complexidade envolvendo estes sistemas (Meireles, 2001), sendo que os métodos tradicionais de determinação não são

facilmente adaptados para estes sistemas em altas pressões (Müller, 2002). Assim, só alguns trabalhos estão disponíveis sobre a determinação experimental do coeficiente de difusão efetivo em altas pressões (Zapata-Noreña, 1998; Müller, 2002).

Zapata-Noreña (1998) determinou o perfil de concentração do óleo essencial na fase sólida para um tempo pré-fixado pois o sistema por ele escolhido (cravo-da-índia/CO₂) permitiu a determinação gravimétrica do material solubilizado nas várias seções do sólido (leito compactado), determinando D_{ax} com os valores de concentração expressos em forma adimensional (Ψ) em função do comprimento do leito (z) (Meireles, 2001).

Müller (2002) mostrou que, para sistemas com baixo teor de sólidos solúveis (capim-limão/CO₂), o procedimento de Zapata-Noreña (1998) não é adequado e optou por determinar o teor de soluto que sai do leito como uma função do tempo (Meireles, 2001).

Por este motivo, é importante desenvolver metodologias que possibilitem a determinação experimental deste parâmetro (Brunner, 1994), importante no cálculo da transferência de massa e no dimensionamento das unidades de extração (Müller, 2002).

Portanto, o objetivo do presente trabalho é determinar experimentalmente o coeficiente de difusão efetivo de massa, comparando as duas metodologias experimentais: perfil de concentração no sólido e a massa acumulada em função do tempo, usando como sistema modelo o cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus* Spreng), cujo teor de óleo essencial está na faixa de 14 – 24 % em massa (Rosengarten, 1969; citado por Germer, 1989).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos essenciais.

Os óleos essenciais são líquidos voláteis, refringentes, de odor agradável e acentuado, insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos apolares. Formam-se num grande número de plantas como subprodutos do metabolismo secundário e acumulam-se em certos tecidos no interior das células ou nos espaços intracelulares (Reverchon, 1997; Saito & Scramin, 2000).

Do ponto de vista químico, tratam-se de misturas extremamente complexas de compostos orgânicos, na maioria hidrocarbonetos acíclicos, cíclicos, derivados oxigenados e alguns contendo nitrogênio ou enxofre na molécula e podem ser classificados em 4 grupos (Guenther, 1972, citado por Germer, 1989):

- Terpenos: hidrocarbonetos cíclicos, porém não aromáticos, e acíclicos. Podem ser mono, di, tri e politerpenos. Exemplos: *d*-limoneno (casca de laranja, limão), terpineno, canfeno, α -pineno
- Derivados do benzeno. Exemplos: eugenol (cravo-da-índia), vanilina (baunilha).
- Hidrocarbonetos de cadeias não ramificadas. Exemplo: *n*-heptano (pino)

- Miscelânea: compostos incidentais, contendo nitrogênio ou enxofre. Exemplos: alil tiocianato (mostarda), alil sulfito (alho), indol (composto derivado do aminoácido triptofano, na flor de laranja e jasmim).

Os óleos essenciais devem ser conservados, bem como as plantas que as contêm, em recipientes bem fechados, ao abrigo da luz, pois podem ser fotodegradáveis e polimerizarem-se ao ar, transformando-se em resinas e perdendo o odor e as propriedades funcionais que os caracterizam (Rocha, 1999).

O uso farmacêutico dos óleos essenciais fundamenta-se nas suas propriedades analgésicas, desinfetantes e bactericidas, na indústria dos alimentos, a maior parte das plantas com essências são usadas como aromatizantes e na indústria dos cosméticos, devido aos aromas, são usados como bases para sabonetes, cremes e perfumes (Saito & Scramin, 2000).

2.2. Métodos de extração de óleos essenciais.

A extração de solutos presentes em sólidos consiste na solubilização e posterior separação da mistura soluto/solvente.

Os óleos essenciais podem ser extraídos usando-se uma série de métodos, embora alguns não sejam comumente usados na atualidade. Alguns são apresentados a seguir (Saito & Scramin, 2000):

- a. **Prensagem a frio**; usada para extrair os óleos essenciais das cascas de frutas cítricas (limão, laranja). O processo consiste em prensar as cascas cortadas, para obter um produto que consiste de uma mistura aquosa de óleo essencial e água, que são

separados pela diferença de densidade. É, no entanto, uma técnica que proporciona baixo rendimento.

- b. ***Hidrodestilação ou destilação por arraste a vapor***; o vapor quente dilata as células que contém o óleo, arrastando glóbulos de óleo até um dispositivo de resfriamento, onde são condensados e separados por diferença de densidade.
- c. ***Extração com solventes orgânicos***; um solvente, normalmente um hidrocarboneto, é colocado em contato com o material para solubilizar o óleo essencial. A solução assim obtida é filtrada e separada por evaporação a vácuo. O produto é uma resina ou uma combinação de cera com óleo essencial (conhecido como concreto). O óleo é separado com álcool. Este método é empregado para compostos termossensíveis.
- d. ***Processo “enfleurage”***; usado para flores, onde as pétalas são colocadas em preparados gordurosos e deixadas por semanas. Depois a gordura é agitada com álcool e o extrato é evaporado a vácuo.
- e. ***Extração com fluidos pressurizados***. Este método usa um fluido supercrítico para extrair o óleo essencial da planta. Após a extração, o solvente volta ao estado gasoso, ficando o óleo essencial relativamente puro.

De todos estes métodos, um dos mais vantajosos é a extração com fluidos supercríticos, pois fornece produtos de relativamente alta pureza, sem resíduos de solvente e com excelentes propriedades sensoriais (sabor e aroma), conservando as qualidades terapêuticas e nutricionais (Saito & Scramin, 2000).

2.3. Extração com fluidos supercríticos (EFSC).

Os fluidos supercríticos (FSC) vêm sendo usados nas indústrias de polímeros, farmacêutica, no processamento de alimentos e com fins ambientais, devido às seguintes vantagens (Raynie, 1997):

- *Rapidez e eficiência.* A transferência de massa é favorecida pela rápida difusão do soluto no FSC e a penetração nos poros é melhorada pela baixa tensão superficial do fluido.
- *Ambiente livre de oxigênio.* A EFSC é realizada em dispositivos fechados que podem estar “livres” da presença do oxigênio, minimizando o potencial de oxidação da amostra. Outros tipos de degradação podem também ser evitados, por exemplo, na destilação com vapor pode acontecer uma hidrólise da amostra, reação que pode ser evitada com uma EFSC usando CO₂.
- *Manipulação pós extração.* Dependendo do fluido escolhido, a EFSC pode eliminar a necessidade de evaporação do solvente após a extração.
- *Temperaturas baixas.* Muitos dos fluidos comumente usados têm temperaturas críticas menores que 373,15 K e alguns (exemplo, dióxido de carbono, etano, etileno, trifluorometano) são menores que 323,15 K, permitindo a extração de compostos termicamente instáveis e materiais voláteis.

Embora as vantagens da EFSC sejam significativas, duas principais desvantagens têm detido o crescimento e aceitação dessa relativamente nova e moderna tecnologia: (i) o elevado custo de instalação (apesar do custo por extração ser favorável); e (ii) o fato de que a EFSC é ainda um campo em desenvolvimento. A EFSC vai tendo uma aceitação paralela

ao aumento do conhecimento nesta área, principalmente pelos resultados positivos obtidos nas pesquisas e também à exigência cada vez maior de produtos com elevada pureza (Raynie, 1997).

2.3.1. Fluido supercrítico.

2.3.1.1. Propriedades termo físicas e definições.

A Figura 2.1 representa o diagrama de fases P-T para uma substância pura. O ponto *C* é conhecido como ponto crítico (Taylor, 1996).

A região crítica tem sua origem no ponto crítico, e neste ponto podemos definir um fluido supercrítico como qualquer substância que está acima de sua temperatura (T_c) e pressão (P_c) críticas. A temperatura crítica é a máxima temperatura na qual um gás pode ser convertido para líquido por um incremento da pressão; e a pressão crítica é a máxima pressão na qual um líquido pode ser convertido para um gás por um incremento na temperatura do líquido (Taylor, 1996). A Tabela 2.1 mostra alguns solventes e seus correspondentes valores críticos.

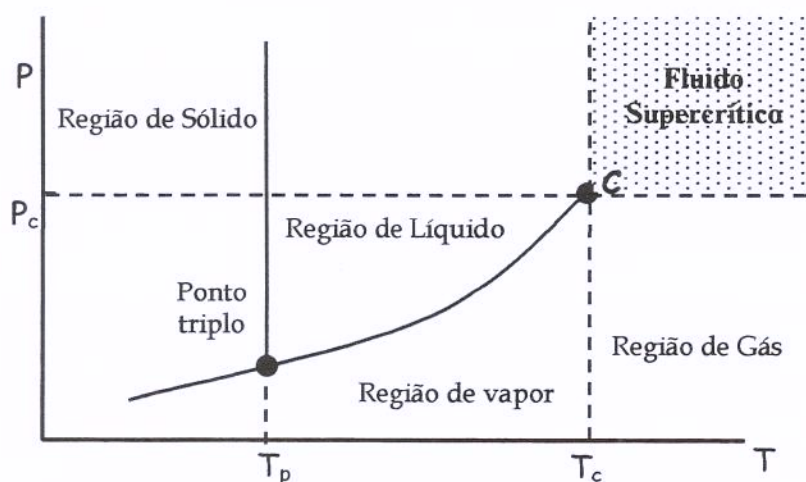


Figura 2.1. Diagrama de fase de uma substância pura (Taylor, 1996).

Tabela 2.1. Propriedades críticas de alguns solventes.

Substância	T_c (K)	P_c (bar)	Z_c	ω
Dióxido de carbono	304	74	0,274	0,239
Água	647	221	0,235	0,344
Etano	305	49	0,285	0,099
Etileno	282	50	0,280	0,089
Propano	370	43	0,281	0,153
Xenon	290	58	0,287	0
Amônia	406	114	0,244	0,250
Oxido nitroso	310	72	0,274	0,165
Fluorofórmio	299	49	0,259	0,260

Fonte: Clifford, 1999.

Algumas das propriedades termo físicas dos fluidos supercríticos serão discutidas a seguir:

2.3.1.1.1. Coeficiente de difusão.

Em geral, os gases pressurizados apresentam maiores coeficientes de difusão que os solventes convencionais (Debenedetti & Reid, 1986).

O coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura, sendo mais dramática em regiões próximas ao ponto crítico (McHugh & Krukonis, 1994) e diminui com o aumento da pressão (Taylor, 1996).

Existem várias correlações para o cálculo desse parâmetro, mas a maioria destas não representa bem o comportamento da difusão para sistemas em altas pressões (Debenedetti & Reid, 1986).

Higashi *et al.* (2001) mencionam que para prever coeficientes de difusão em fluidos supercríticos, a maioria dos modelos foram desenvolvidos baseados na equação de Stokes–Einstein e na teoria de esferas rígidas, para condições de diluição infinita, e em recentes trabalhos, novas expressões foram também propostas, baseadas na correlação do número de Schmidt e dinâmica molecular (para uma descrição mais detalhada recomenda-se ao leitor textos mais especializados, por exemplo: Funazukuri *et al.*, 2000; Zhou *et al.*, 2000).

Uma das correlações típicas baseadas na teoria de Stokes–Einstein é aquela de Wilke–Chang:

$$D_{21}^0 = 7,4 \times 10^{-12} \frac{T \sqrt{\phi M_1}}{\mu_1 \nu_{b2}^{0,6}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde: ϕ = fator de associação ($\phi = 1$ para dióxido de carbono), M_1 = peso molecular do solvente (g/mol), ν_{b2} = volume molar do soluto no ponto de ebulição normal (cm³/mol), μ_1 = viscosidade do solvente (cP), T = temperatura (K).

Debenedetti & Reid (1986), verificaram várias correlações para a determinação do coeficiente de difusão em sistema supercrítico e observaram que a maioria dos modelos superestima os valores dos coeficientes, exceto a equação de Wilke–Chang.

Os coeficientes de difusão binário de componentes de baixa volatilidade em fluidos supercríticos são da ordem de 10⁻⁸ m²/s, uma ordem de grandeza maior que para líquidos e duas ordens de grandeza menor que para gases. O coeficiente de difusão binária diminui com aumento da densidade (a temperatura constante) e com aumento do peso

molecular. Os coeficientes de difusão podem ser influenciados pela presença de um modificador, ou um terceiro componente (Brunner, 1994).

2.3.1.1.2. Densidade.

A densidade aumenta com o aumento da pressão, a temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura a pressão constante (King & Bott, 1993; Taylor, 1996; Clifford, 1999). Próxima à temperatura crítica, estas variações acontecem rapidamente em um pequeno intervalo de pressão, mas na medida em que a temperatura se afasta da crítica esta variação é menos dramática (Clifford, 1999). Nas condições supercríticas o fluido apresenta altas densidades (próximas aos líquidos), o que lhe confere grande poder de solvatação (Brunner, 1994).

2.3.1.1.3. Viscosidade.

O fluido supercrítico possui viscosidades baixas (características dos gases) (Taylor, 1996). Em geral, com o aumento da temperatura os fluidos supercríticos apresentam um decréscimo na viscosidade (Brunner, 1994; Taylor, 1996) e, como no caso do coeficiente de difusão, estas variações são mais pronunciadas em regiões próximas ao ponto crítico (Taylor, 1996). Esta propriedade de transporte influencia na eficiência da operação, na perda de carga e transferência de massa durante o processo de extração (Brunner, 1994).

Um resumo destes importantes pontos é descrito a seguir (Taylor, 1996):

- ❖ Densidade fixa, $\uparrow$ temperatura $\Rightarrow$ coeficiente de difusão $\uparrow$, viscosidade $\downarrow$.
- ❖ Temperatura fixa, $\uparrow$ densidade $\Rightarrow$ coeficiente de difusão $\downarrow$, viscosidade $\uparrow$.

As propriedades de viscosidade e coeficientes de difusão similares aos gases, acopladas com as densidades similares aos líquidos, combinado com a solubilidade dependente da pressão dos FSC têm proporcionado algumas das características para serem aplicados a problemas de separação (Taylor, 1996).

Além das propriedades mencionadas, para se ter uma vantagem diante dos processos convencionais, um fluido supercrítico deve ter uma temperatura e pressão crítica moderadas, uma pequena entalpia de vaporização, um custo moderado e uma alta volatilidade relativa, assim mesmo, deve ser inerte em relação à matéria prima e ao homem, não tóxico, não corrosivo e não inflamável quando comparada com os solventes orgânicos. Dos vários gases e líquidos utilizados no processo de extração, o CO_2 tem se tornado um solvente atrativo, devido a possuir estas características, com um ponto crítico acessível ($P_c = 73,4$ bar e $T_c = 304,21$ K) (Taylor, 1996).

2.3.2. Generalidades do processo.

Os processos de EFSC são, conceitualmente, muito simples e oferecem uma ampla versatilidade. De forma geral, a EFSC opera como segue: o leito (matriz sólida) é colocado num dispositivo fechado termostatizado, capaz de suportar as condições operacionais de elevada pressão. O fluido de extração, pressurizado, é bombeado através do dispositivo que contém a matriz sólida. A extração pode ser por escoamento contínuo, num processo dinâmico, ou mediante um processo estático, onde o fluido embebe a matriz vegetal. Após sair do dispositivo de extração, o fluido (contendo o soluto) passa por um redutor de pressão e entra num dispositivo de coleta. Na prática, controladores de pressão, monitores

de escoamento, válvulas, e outros dispositivos menores podem ser incluídos no sistema, e o fluido de extração pode ser reutilizado por meio de uma reciclagem (Raynie, 1997).

Segundo Brunner (1994), durante a extração dos componentes solúveis de um produto natural verifica-se:

- a. A distribuição do solvente supercrítico na entrada do extrator e posterior distribuição na matriz sólida de modo a entrar em contato com o soluto.
- b. A matriz do produto natural absorve o solvente supercrítico e outros fluidos (co-solventes) adicionados e como consequência ocorre a dilatação celular, com redução da resistência ao transporte de massa.
- c. Paralelamente, os componentes do extrato são dissolvidos pelo solvente. Reações químicas podem ocorrer antes da solvatação.
- d. Os componentes dissolvidos são transportados para a superfície da matriz, sendo que, nesta etapa, verifica-se a ocorrência do processo difusional.
- e. Os componentes dissolvidos passam através da superfície exterior.
- f. Estes componentes, agora dissolvidos, formam a fase fluida e escoam para a saída do extrator, mediante um processo de convecção.

Esta operação caracteriza-se como um processo em regime transiente (Cardozo-Filho, 1999), e o esgotamento do sólido ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de soluto aumenta na mesma direção (Brunner, 1994).

A quantidade de compostos extraídos num certo tempo é uma função das condições de operação (pressão, temperatura, vazão do solvente, tempo de extração) do mecanismo de transferência de massa predominante e do poder de solvatação do solvente

supercrítico. As características do sólido são importantes, uma vez que as substâncias extraíveis podem estar no citoplasma e vacúolos ou adsorvidas na parede celular, nas cavidades intracelulares, na membrana plasmática e no tonoplasto (Reverchon, 1997).

Reverchon & Marrone (1997) relatam que os fenômenos de transferência de massa que controlam os processos de extração supercrítica de óleos essenciais podem diferir de um material vegetal para outro (folhas, sementes, raízes, flores, etc.).

Em geral, as taxas de extração aumentam se o material é reduzido em tamanho, já que as células e a estrutura celular são destruídas e a resistência ao transporte, através das membranas, será de menor importância (Brunner, 1994).

Reverchon (1996), na extração de óleo de salva, testou a influência da geometria da matriz vegetal e concluiu que, levando-se em conta a influência da forma da partícula pode-se obter um melhor ajuste dos dados experimentais, sobretudo para partículas pequenas.

Desta forma, uma grande variedade de parâmetros podem ser considerados na modelagem de extração de solutos da matriz sólida, principalmente quando o extrato é de origem vegetal, uma vez que ele é constituído por uma mistura complexa de substâncias que possuem solubilidades diferentes, interagem entre si e podem estar distribuídas de formas diferentes no sólido (Brunner, 1994).

2.4. O cravo-da-índia.

O cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus* Spreng) é nativo da Ilha de Moluccas, Indonésia, e tem sido usado há muito tempo atrás, sendo uma das primeiras referências

dada pelos chineses (aproximadamente nos 400 AC). Os mercadores árabes também comercializavam cravo-da-índia aos romanos (McGee, 2000).

Os principais produtores são Tanzânia e Madagascar, seguida por Indonésia (Katzer, 1999). O Brasil é um dos principais produtores no oeste do hemisfério sul. No Brasil são plantados em regiões de clima quente e úmido. A Bahia é o principal produtor (Rodrigues, 1996).

Rosengarten (1969), citado por Germer (1989), menciona que o teor de óleo no cravo da índia está na faixa de 14 – 24 % em massa. O eugenol, acetato de eugenila, β -cariofileno e α -humuleno são os componentes que determinam o sabor característico do óleo essencial de cravo-da-índia (Richard, 1991; Gopalakrishnan *et al.*, 1982). O eugenol é um dos principais compostos, pois é usado pelos odontólogos como anti-séptico oral e antiinflamatório, na fabricação de cigarros como aromatizante do tabaco e na indústria alimentícia como uma das especiarias mas antigas (Rodrigues, 1996).

A determinação de condições que otimizem a extração em maior quantidade do óleo e principalmente do eugenol, justificaria o estudo dos processos de separação neste campo (Rodrigues, 1996).

2.4.1. Estudos realizados sobre extração supercrítica do óleo essencial de cravo-da-índia.

Germer (1989) estudou a influência de vários parâmetros na extração de óleo essencial de cravo-da-índia, com dióxido de carbono líquido, usando pressões de 66,3 a 71,4 bar e temperaturas na faixa de 283 a 298 K. Comparou os rendimentos obtidos na extração com CO₂ líquido subcrítico com os obtidos nos métodos de hidrodestilação e com

solvente orgânico. Determinou as curvas de extração, calculando o coeficiente volumétrico de transferência de massa considerando o período de taxa de extração constante, identificando as melhores condições para este processo. As análises cromatográficas e sensoriais mostraram que os melhores resultados foram aqueles fornecidos na extração com CO₂ líquido subcrítico.

Gopalakrishnan *et al.* (1990) estudaram a influência da pressão, temperatura, tempo de contato e umidade no processo de extração. Investigaram a composição do óleo extraído com CO₂ líquido e supercrítico, observando que existe diferença qualitativa e quantitativa do extrato, sendo o rendimento no estado líquido maior do que no estado supercrítico.

Rodrigues (1996) estudou o efeito da vazão do solvente na taxa de extração, para o período de taxa constante de extração, e na composição relativa de cada substância presente no óleo, em pressões entre 66 e 72 bar e temperatura de 289,15 K, e com partículas de 32 a 48 mesh. A autora observou que o óleo de cravo-da-índia é formado principalmente por: eugenol, β -cariofileno, acetato de eugenila, α -humuleno e metil-eugenol.

Reverchon & Marrone (1997) fracionaram o óleo essencial de cravo-da-índia extraído com CO₂ supercrítico a 90 bar e 323,15 K, utilizando dois separadores operando em série. Os experimentos foram realizados em três vazões de CO₂ e em quatro comprimentos de leito. O rendimento do óleo foi de 20,8 % em massa, consistindo principalmente de eugenol (65,9%), cariofileno (11,1%) e acetato de eugenila (19,0%). O melhor ajuste da taxa de extração foi obtido usando um modelo com um único parâmetro ajustável.

Zapata-Noreña (1998) determinou experimentalmente o coeficiente de difusão efetivo do óleo essencial de cravo da índia em CO₂. As condições operacionais foram pressões de 64,7 e 69,7 bar e temperaturas entre 283,15 e 293,15 K, usando partículas de 48 a 65 mesh. O coeficiente de difusão efetivo foi avaliado pelo ajuste da equação de transferência de massa em estado não estacionário ao perfil de concentração no sólido, considerando: (i) coeficiente de difusão constante e (ii) coeficiente de difusão dependente da concentração. A equação foi resolvida pelo método numérico das diferenças finitas e o melhor ajuste foi obtido para uma função potencial de dependência da concentração.

Rodrigues *et al.* (2001) estudaram a aplicação do método dinâmico para medir a solubilidade do óleo essencial de cravo-da-índia considerando um sistema ternário, formado pela matéria prima (estrutura celulósica + soluto) e o CO₂ supercrítico. A solubilidade para o sistema cravo-da-índia / CO₂ variou de 0,220 a 0,277 kg/kg para 288 K.

2.5. Modelagem matemática na EFSC de óleos essenciais.

A modelagem matemática de qualquer tipo de processo tem como objetivo descrever o fenômeno principal mediante uma equação ou conjunto de equações que envolvam poucos parâmetros com um estrito significado físico (Cardozo-Filho, 1999).

Três diferentes abordagens têm sido propostas para a modelagem na EFSC (Goordarznia & Eikani, 1998).

- a. A primeira aproximação é modelar o processo através de equações cinéticas empíricas que considerem apenas os valores médios das variáveis do processo em relação ao tempo (Cardozo-Filho, 1999). Naik *et al.* (1989) representaram as curvas de extração

em termos de uma equação empírica tipo Langmuir. Barton *et al.* (1992), citado por Reverchon (1997), consideraram a EFSC de oleoresina de baunilha como sendo um processo de reação química. Kandiah & Spiro (1990), na extração de óleo essencial de rizomas de gengibre e Nguyen *et al.* (1991), citado por Reverchon (1997), na extração de óleo essencial de baunilha descascada, modelaram a cinética de extração usando uma simples expressão de velocidade de primeira ordem.

A abordagem empírica pode ser útil quando as informações sobre os mecanismos de transferência de massa e as relações de equilíbrio são desconhecidas (Reverchon, 1996). Geralmente nesta abordagem os coeficientes desconhecidos, da equação empírica, são determinados através de um ajuste aos dados experimentais, descrevendo satisfatoriamente a cinética de extração do processo nas condições utilizadas e restringindo sua extrapolação ou utilização para outras condições operacionais. Desta forma, é importante obter-se um modelo que, além de satisfazer o princípio de conservação de massa, inclua os mecanismos de transferência de massa envolvidas no processo (Cardozo-Filho, 1999).

- b. A segunda aproximação é uma analogia entre a transferência de calor e massa. Neste caso, a EFSC é tratada como um fenômeno de transferência de calor, onde cada partícula vegetal é considerada como uma esfera quente resfriada num meio uniforme (Reverchon, 1997). Reverchon *et al.* (1993) aplicaram este modelo para descrever as curvas de extração das frações de ceras e óleos essenciais de várias matrizes vegetais (manjerição, alecrim e manjerona), extraídas mediante EFSC seguida de uma separação fracionada. Os resultados experimentais foram bem representados por este modelo.

- c. A terceira aproximação é baseada num balanço de massa diferencial ao longo do leito de extração para as fases envolvidas. Estes modelos requerem o conhecimento dos mecanismos de transferência de massa, da relação de equilíbrio termodinâmico e de uma relação de equilíbrio entre as concentrações dos solutos a serem extraídos das fases envolvidas. Portanto, são necessárias três equações bem definidas. A primeira descrevendo a concentração do soluto no fluido supercrítico, a segunda descrevendo o processo de difusão no interior da partícula e a terceira acoplando as duas primeiras equações em termos da película externa de resistência que envolve a partícula. Portanto, para obter informações da concentração do soluto em um determinado período de extração e em uma posição específica do leito é necessário integrar as equações diferenciais do balanço de massa em relação ao tempo e ao espaço (Cardozo-Filho, 1999).

A maioria dos modelos apresentados na literatura foram desenvolvidos mediante integração dos balanços de massa diferenciais; entretanto, diferentes abordagens e hipóteses sobre os mecanismos de transferência de massa e sobre o equilíbrio termodinâmico têm sido formuladas por diferentes autores (Cabral & Meireles-Petenate, 1990; Goto *et al.*, 1993; Sovová, 1994; Sovová *et al.*, 1994; Poletto & Reverchon, 1996; Roy *et al.*, 1996; Reverchon & Marrone, 1997; Cardozo-Filho, 1999; Jaubert *et al.*, 2000; Del Valle *et al.*, 2000; Reverchon & Marrone, 2001).

Na Figura 2.2 é ilustrado esquematicamente o sistema modelo de extração supercrítica com leito fixo de partículas, tal como descrito por Meireles (1999).

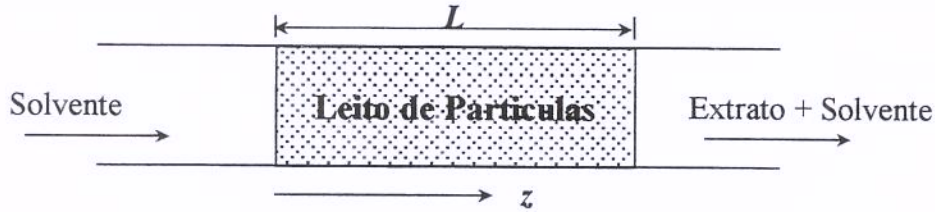


Figura 2.2. Leito fixo na extração com FSC.

As equações de balanço de massa nas duas fases do sistema mostrado na Figura 2.2, são as seguintes (Meireles, 1999):

$$\text{Fase Fluida:} \quad \frac{\partial Y}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla Y = \nabla \cdot (D_{ay} \nabla Y) + \frac{J(X, Y)}{\epsilon} \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\text{Fase Sólida:} \quad \frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ax} \nabla X) - \frac{J(X, Y) \rho_{CO_2}}{(1 - \epsilon) \rho_{CS}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde: X e Y são as razões mássicas, massa de soluto / massa de sólido livre de óleo para a fase sólida e massa soluto / massa de solvente para a fase fluida, respectivamente, $\vec{u} \cdot \nabla Y$ é o termo referente à convecção na fase fluida e D_{ay} é o coeficiente de dispersão axial na mesma fase. Na equação 2.3, o termo $\nabla \cdot (D_{ax} \nabla X)$ representa a difusão do soluto no interior da matriz sólida. $J(X, Y)$, em ambas as equações, é o termo da equação de balanço de massa referente à transferência de massa na interface sólido - fluido.

Se a dispersão axial na fase fluida e o coeficiente de difusão na fase sólida são considerados desprezíveis frente ao fluxo convectivo, ambos termos podem ser desprezados nas Eqs. 2.2 e 2.3 (Sovová, 1994), e desprezando-se a componente radial e angular por considerar-se escoamento pistonado e sólido homogêneo (Cabral & Meireles-Petenate, 1990), as Eqs. 2.2 e 2.3 podem ser descritas como se segue, onde as variações das razões

mássicas de soluto em ambas as fases passam a ser função apenas do tempo de processo e da direção axial.

$$\text{Fase Fluida:} \quad \frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\text{Fase Sólida:} \quad \frac{\partial X}{\partial t} = - \frac{J(X, Y) \rho_{CO_2}}{(1 - \varepsilon) \rho_{CS}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

A resolução das equações de balanço de massa permite a obtenção das curvas globais de extração (massa cumulativa de óleo extraída como função do tempo de extração).

As curvas típicas de extração apresentam três etapas (Rodrigues, 1996):

- a. *Taxa de extração constante*, onde a superfície externa da partícula está recoberta por uma camada de óleo e o solvente promove a retirada desta camada superficial por convecção.
- b. *Taxa de extração decrescente*, onde começam a aparecer falhas na camada superficial do óleo.
- c. *Taxa de extração lenta*, caracterizada pela remoção do óleo que está no interior da partícula. A retirada destas substâncias ocorre por difusão.

Sovová (1994) e Sovová *et al.* (1994) dividiram o processo em duas etapas: a primeira dominada pela resistência externa à transferência de massa (convecção na fase fluida) e a segunda dominada pela resistência interna à transferência de massa (difusão na fase sólida). Para a etapa onde a transferência de massa é dominada pela resistência interna (taxa de extração lenta), onde o soluto é considerado de difícil acesso, o termo $J(X, Y)$ foi

definido como sendo uma função do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_s) e que segundo (Meireles, 2001) necessariamente inclui o coeficiente de difusão efetivo.

2.5.1. O coeficiente de difusão efetivo D_{ax} .

Poletto & Reverchon (1996), definiram o termo $J(X,Y)$, para a fase sólida, da mesma forma que Sovová (1994) e Sovová *et al.* (1994), e baseado num análise dimensional, concluíram que o coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_s) é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão efetivo, mediante a seguinte relação:

$$k_s = \frac{D_{ax}}{L} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Onde: D_{ax} = coeficiente de difusão efetivo e L = relação volume/superfície da partícula.

O D_{ax} engloba os mecanismos interfaciais, difusão nos poros, difusão no sólido, etc. (Brunner, 1994) e deve ser determinado experimentalmente, pois a difusividade de solutos em matrizes sólidas é de especial interesse em processos de engenharia (Saravacos, 1994) e porque este parâmetro de transporte é importante no cálculo da taxa de transferência de massa, e a precisão na sua determinação influi no dimensionamento das unidades de extração (Müller, 2002).

Entre os estudos sobre estimativa do coeficiente de difusão efetivo de óleos essenciais contidos em produtos naturais usando CO_2 pressurizado, está o de Goto *et al.* (1993). Os autores propuseram um modelo matemático para avaliar a velocidade de extração, considerando equilíbrio local do óleo essencial de hortelã, mediante um balanço diferencial de massa. O coeficiente de difusão intrapartícula de *l*-mentol, o principal

constituente do óleo de hortelã, variou entre $(0,17 \text{ e } 1,46) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, nas condições de temperatura na faixa de 313 a 353 K e pressão de 88 a 196 bar.

Reverchon *et al.* (1993), na modelagem das curvas de extração de óleos essenciais de manjerição, manjerona e alecrim, indicaram que a resistência interna no material herbáceo controla o processo de transferência de massa e usaram o coeficiente de difusão efetivo como único parâmetro ajustável. Segundo os autores, o coeficiente de difusão efetivo do óleo varia entre $(1,4 \text{ e } 2,8) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, para 100 bar e 313 K.

Roy *et al.* (1996), na extração do óleo do gengibre, empregaram o modelo de encolhimento do núcleo central das partículas considerando a difusão intra partícula e a dispersão axial na fase fluida como parâmetros de ajuste na modelagem das curvas de extração. Segundo os autores, o valor do coeficiente de difusão efetivo é de $2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Zapata-Noreña (1998) determinou experimentalmente o coeficiente de difusão de massa efetivo do óleo essencial de cravo da índia em CO_2 líquido usando leito compactado. As condições operacionais foram pressões de 64,7 e 69,7 bar e temperaturas entre 283 e 293 K, com partículas de 48 a 65 mesh. O coeficiente de difusão efetivo foi avaliado pelo ajuste da equação de transferência de massa em estado não estacionário ao perfil de concentração no sólido, considerando: coeficiente de difusão constante e dependente da concentração. A equação foi resolvida pelo método numérico das diferenças finitas. Os valores do coeficiente de difusão efetivo estiveram na ordem de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Müller (2002), na determinação do coeficiente de difusão efetivo do sistema capim-limão / CO_2 , determinou o teor médio de soluto que deixa o leito em função do tempo. A partir desses dados foram obtidos coeficientes de difusão na ordem de $(1,8 \text{ a } 2,5) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a pressão de 180 bar e temperaturas entre 288 K e 308 K.

Assim, dados sobre o coeficiente de difusão efetivo são limitados e eles variam consideravelmente devido à estrutura complexa dos alimentos e à falta de métodos padrões para a determinação deste parâmetro (Saravacos, 1994).

Nas extrações que utilizam FSC como solvente, a determinação experimental deste parâmetro é mais complexa ainda, devido ao fato dos métodos tradicionais de medida não serem facilmente adaptados para estes sistemas em altas pressões (Müller, 2002). Dessa forma, é interessante estabelecer procedimentos experimentais que permitam a obtenção de coeficientes de difusão efetivo de forma reprodutiva e precisa (Meireles, 2001).

Segundo Cardozo-Filho (1999), os métodos experimentais devem ser selecionados de uma forma tal que um modelo de difusão, conseguido com um arranjo experimental especialmente desenhado, possa ser empregado para a determinação do coeficiente de difusão efetivo na matriz sólida.

Assim, se não existe fluxo convectivo e o regime pseudo-estacionário já está estabelecido, obtemos das Eq. 2.2 e 2.3:

$$\text{Fase Fluida: } \frac{\partial Y}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$\text{Fase Sólida: } \frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ax} \nabla X) \quad \text{Eq. 2.8}$$

Desta forma, o coeficiente de difusão efetivo, que engloba os efeitos interfaciais na ausência de convecção axial, é obtido pelo ajuste do modelo, representado pela Eq. 2.8, aos dados experimentais.

2.6. Modelos e metodologias para a determinação do D_{ax} .

2.6.1. Modelo usado por Brunner (1994) para partículas esféricas.

A distribuição de concentração transiente de uma substância durante o processo de extração em um substrato sólido pode ser expressa pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ax} \left[\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad \text{Eq. 2.9}$$

As condições de contorno foram dadas por:

$$\text{c.i. } t = 0 \quad X = X_o \quad 0 \leq r \leq b \quad \text{Eq. 2.10}$$

$$\text{c.c.1. } r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad t > 0 \quad \text{Eq. 2.11}$$

$$\text{c.c.2. } r = b \quad k_f \cdot (X - Y) = -D_{ax} \frac{\partial X}{\partial r} \quad t > 0 \quad \text{Eq. 2.12}$$

2.6.2. Modelo de difusão radial (Del Valle e Aguilera, 1989).

No estudo do efeito da densificação do substrato na extração supercrítica de oleoresina de cogumelo, Del Valle e Aguilera (1989) consideraram que a difusão radial transiente de um soluto, através de um meio isotrópico com geometria cilíndrica, é governada pela segunda lei de Fick, que expressa em sua forma adimensional, é dada por:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial Fo} = \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Onde:

$$\Psi = \frac{X - X^*}{X_o - X^*} \quad R = \frac{r}{b} \quad Fo = \frac{D_{ax} \cdot t}{b^2}$$

Com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{c.i.} \quad Fo = 0 \quad \Psi = 1 \quad \forall R \quad \text{Eq. 2.14}$$

$$\text{c.c.1.} \quad R = 0 \quad \frac{\partial \Psi}{\partial R} = 0 \quad Fo > 0 \quad \text{Eq. 2.15}$$

$$\text{c.c.2.} \quad R = 1 \quad \Psi = 0 \quad Fo > 0 \quad \text{Eq. 2.16}$$

A solução da equação diferencial foi resolvida pelo método das Diferenças finitas, tendo como parâmetro ajustável o D_{ax} .

2.6.3. Modelo de sólido homogêneo (Crank, 1975).

Para o sistema descrito na Figura 2.3, a equação de balanço de massa no sólido, em estado não estacionário, será dada por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{de óleo essencial que} \\ \text{entra no sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{de óleo essencial que} \\ \text{sai do sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{de óleo essencial que} \\ \text{acumula - se no sistema} \end{array} \right\} \quad \text{Eq. 2.17}$$

Considerando um volume de controle no sistema fixo (coordenadas estacionárias), cujo volume é $2\pi r \Delta r \Delta z$, através do qual flui óleo essencial, realiza-se um balanço de massa:

$$N_z|_z 2\pi r \Delta r - N_z|_{z+\Delta z} 2\pi r \Delta r + N_r|_r 2\pi r \Delta z - N_r|_{r+\Delta r} 2\pi r \Delta z = \frac{\partial X}{\partial t} \rho_s 2\pi r \Delta r \Delta z \quad \text{Eq. 2.18}$$

Onde: N_z e N_r : fluxos de massa ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$), nas direções axial e radial, respectivamente; ρ_s : densidade do material sólido, X : razão mássica do soluto na matriz sólida ($\text{kg óleo/kg base livre de óleo}$), t : tempo (s), z e r : coordenadas do sistema.

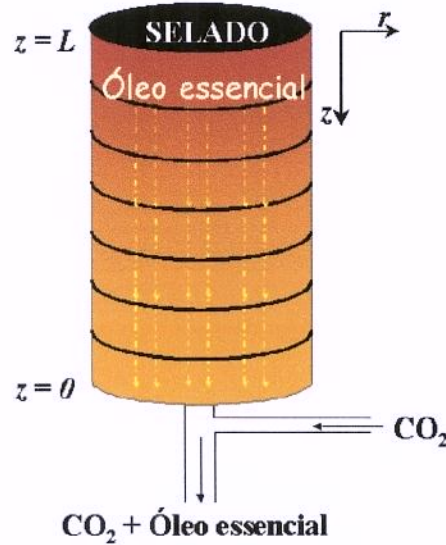


Figura 2.3. Esquema do modelo de difusão (..... Difusão, ___ Convecção).

Bird *et al.* (1960), definem esses termos como:

$$N_z = -D_{ax}(X) \frac{\partial X}{\partial z} \rho_s \quad \text{Eq. 2.19}$$

$$N_r = -D_{ax}(X) \frac{\partial X}{\partial r} \rho_s \quad \text{Eq. 2.20}$$

Substituindo as equações 2.19 e 2.20 na equação 2.18 e dividindo por $2\pi r \Delta r \Delta z$, tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_z}{\Delta z} + \frac{r D(X) \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} - r D(X) \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_r}{\Delta r} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Quando Δz e Δr tendem a zero, podemos expressar a equação como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(X) \frac{\partial X}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D(X) \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad \text{Eq. 2.22}$$

Considerando fluxo pistonado, sólido homogêneo e também porque a transferência de massa é predominante na direção axial, a direção radial pode ser desprezada, obtendo:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax}(X) \frac{\partial X}{\partial z} \right] \quad \text{Eq. 2.23}$$

2.6.3.1. Modelo de Crank do perfil da concentração no sólido (1975), usado por Zapata-Noreña (1998).

Zapata-Noreña (1998) fez um arranjo experimental para que o mecanismo de transferência de massa seja predominantemente difusional e só na direção axial, explicando tal fenômeno pela Eq. 2.23.

O autor determinou o perfil na fase sólida pois o sistema por ele escolhido (cravoda-índia/ CO_2) permitiu a determinação gravimétrica do material nas várias seções do sólido (leito compactado). Para obter o perfil de concentração, os valores de concentração adimensional (Ψ) foram plotados em função da profundidade do leito (z).

Com o arranjo experimental foram estabelecidas as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{c.i. } t = 0 \quad X = X_o \quad 0 < z < L \quad \text{Eq. 2.24}$$

$$\text{c.c.1. } z = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$\text{c.c.2. } z = L \quad X = X_s \quad t > 0 \quad \text{Eq. 2.26}$$

O autor testou dois modelos:

(i) Para o caso em que $D_{ax}(X)$ independa da concentração. A equação 2.23 se reduz a:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad \text{Eq. 2.27}$$

(ii) Quando $D_{ax}(X)$ dependa da concentração. Neste caso, o autor assumiu funções de dependência do tipo potencial e exponencial.

Os parâmetros ajustáveis foram D_{ax} , X_s e os parâmetros de cada modelo.

2.6.3.2. Modelo de Crank do perfil da massa acumulada em função do tempo (1975), usada por Müller (2002).

Müller (2002) mostrou que para sistemas com baixo teor de sólidos solúveis, como por exemplo para o sistema capim-limão / CO₂, o procedimento de Zapata-Noreña (1998) não é adequado (Meireles, 2001). Por este motivo a autora optou por determinar o total solubilizado como uma função do tempo.

Partindo da Eq. 2.27 e para Fourier ($Fo = \frac{D_{ax} \cdot t}{L^2}$) menor que 0,05 (considerando o sistema como um sólido semi-infinito) foram estabelecidas as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{c.i. } t = 0 \quad X = X_o \quad \forall z \quad \text{Eq. 2.28}$$

$$\text{c.c.1. } z = 0 \quad X = X_s \quad t > 0 \quad \text{Eq. 2.29}$$

$$\text{c.c.2. } z = \infty \quad X = X_o \quad t > 0 \quad \text{Eq. 2.30}$$

A quantidade de soluto que sai da matriz sólida, considerando $X_s = 0$, durante o tempo t é dada por:

$$X_{residual} = 2 \cdot X_o \cdot \sqrt{\frac{D_{aX} \cdot t}{\pi}} \quad \text{Eq. 2.31}$$

e desta forma determinou experimentalmente a quantidade de soluto no sólido para diferentes tempos de extração.

A Eq. 2.31 foi ajustada aos dados da massa cumulativa de soluto que sai do leite, tendo como parâmetro ajustável D_{aX} .

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Preparação e caracterização da matéria prima.

3.1.1. Matéria prima.

O material usado foi o cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus* Spreng) comprado no mercado municipal de Campinas e que provem da Bahia (segundo informação do fornecedor). Foi feito um acondicionamento do material, mediante limpeza manual e mecânica com ajuda de peneiras de 8 e 10 mesh (Série Tyler, marca Granutest, USA) para retirar materiais estranhos (pedras, galhos, pó, etc) e posterior seleção para retirar matéria prima deteriorada. O cravo-da-índia limpo e selecionado foi colocado em balde de plástico e fechado para posterior estocagem em freezer (Metalfrio mod. HC-4, Brasil) com temperatura de 255 K.

3.1.2. Moagem do material.

O cravo-da-índia frio (255 K) era retirado do freezer para moagem antes de cada três experimentos, correspondentes a uma semana de processo. Uma quantidade de aproximadamente 1 quilograma de matéria prima permitia obter uma quantidade suficiente de material moído para tais experimentos.

O equipamento utilizado foi um moinho para laboratório (Tecnal mod. TE-631/1, Brasil) (Figura 3.1). A moagem foi realizada por batelada a uma frequência de 20500 rpm, utilizando-se aproximadamente $14,7 \pm 0,5$ gramas de material. Para evitar o aquecimento do material e possível perda de componentes voláteis, a moagem foi realizada por um tempo de 15 segundos. Após, o material moído foi passado por peneira de 10 mesh. A fração retida foi reprocessada uma vez no moinho conforme descrito anteriormente, pois ainda havia material não moído; a fração decorrente foi colocada em sacos de plástico, e armazenada novamente em freezer (Metalfrio mod. HC - 4, Brasil) com temperatura de 255 K, para posterior peneiragem.



Figura 3.1. Moinho de laboratório Tecnal modelo TE631/1.

3.1.3. Granulometria do material.

O material moído foi peneirado usando uma série de peneiras Série Tyler (W.S. Tyler, USA), com mesh progressivamente ascendente: 16, 24, 32, 48, 60 e 80 e colocadas num agitador mecânico (Produtest – mod. 3580, USA), até separação completa das partículas. Devido ao elevado teor de óleo essencial do cravo-da-índia, este procedimento foi realizado da seguinte forma:

- Aproximadamente 100 gramas de cravo-da-índia moído foram colocadas na peneira de 16 mesh.
- A série de peneiras foi colocada no agitador mecânico na máxima potencia por um tempo de aproximadamente 10 minutos.
- Com ajuda de um pincel, foram limpas as superfícies de cada peneira a fim de evitar o acúmulo de material.
- O processo anterior foi repetido até que as massas em cada peneira ficassem constantes.
- Finalmente, a quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada numa balança semi-analítica (Marte, série AS2000, $\pm 0,01\text{g}$, ARTLAB, Brasil).

Para poder formar o leito foram utilizadas somente partículas de cravo-da-índia que passam pela abertura da malha 32 mesh, e ficam na de 80 mesh (+48 até +80 mesh). Este tamanho de partícula foi escolhido para obter uma melhor compactação do leito e portanto poder-se assemelhar com um sólido homogêneo. Entretanto, a utilização de partículas muito menores que as utilizadas não ficariam retidas no leito, sendo arrastadas para a linha de escoamento do CO_2 e do óleo.

3.1.4. Diâmetro médio geométrico das partículas.

O diâmetro médio geométrico (d_{mg}) foi calculado de acordo com o método recomendado pela ASAE Standard (ANSI / ASAE, 1997):

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

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

3.1.5. Densidade real das partículas.

A densidade real do material moído, usado para as extrações, foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química – UNICAMP (Campinas, Brasil) utilizando-se a técnica de picnometria em gás Hélio, com auxílio de um densímetro (Micrometrics, mod. Multivolume pycnometer 1305, USA) e de uma balança analítica (Quimis, mod. CI-AS, $\pm 0,0001$ g, USA).

3.1.6. Umidade da matéria prima.

A umidade da matéria prima foi determinada pelo método de destilação com solvente imiscível (Jacobs, 1973), usado quando se deseja distinguir entre a água e o material volátil (óleos essenciais). O diagrama do equipamento é mostrado na Figura 3.2.

O mesmo está constituído por:

1. Manta de aquecimento (Fisaton, mod 102, São Paulo, Brasil), com controlador de voltagem.

2. Balão de fundo redondo (onde é colocada a amostra).
3. Condensador (para condensar a água evaporada da amostra).
4. Tubo coletor graduado (para coletar a água condensada da amostra).

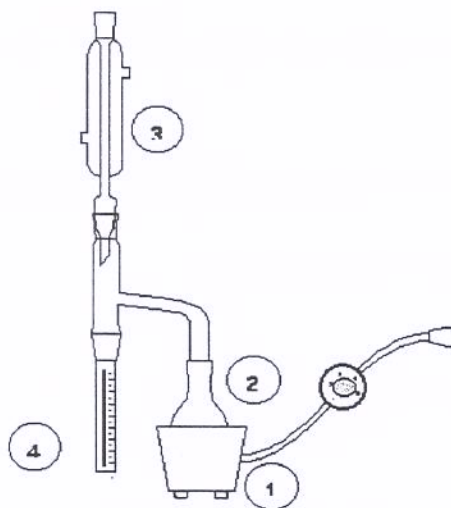


Figura 3.2. Diagrama do equipamento utilizado na determinação da umidade.

A umidade foi determinada em triplicata e o procedimento é descrito a seguir:

- Cravo-da-índia moído (10 mesh) foi retirado do freezer (255 K) e deixado estabilizar com a temperatura ambiente na bancada do laboratório antes da embalagem ser aberta. Este procedimento foi realizado considerando-se que a alteração da umidade não é significativa durante o processo de congelamento (Rodrigues, 1996).
- Aproximadamente 15 gramas de cravo-da-índia foram inseridos em um balão volumétrico de 1000 mL. Adicionou-se 85 mL de xilol (PA-ACS-Ecibra 99,945%, lote 14.547, São Paulo - Brasil).
- O balão foi colocado na manta de aquecimento e, na escala 2,5 do controlador de voltagem, foi levada a ebulição deixando-se em refluxo por 7 horas.

- Mediu-se o volume de água condensada e sua correspondente temperatura.

A umidade do material expressa em percentagem (% base úmida), foi calculada pela seguinte relação:

$$\% \text{ Umidade (base úmida)} = \frac{V \cdot \rho_{H_2O}}{m} \times 100 \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde: V : volume de água condensada (cm^3); ρ_{H_2O} : densidade da água na correspondente temperatura; m : massa inicial da amostra (g).

3.2. Equipamento de extração.

A Figura 3.3 mostra a unidade de extração que foi utilizada no desenvolvimento experimental deste trabalho e que se encontra instalada no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI / DEA / FEA / UNICAMP).

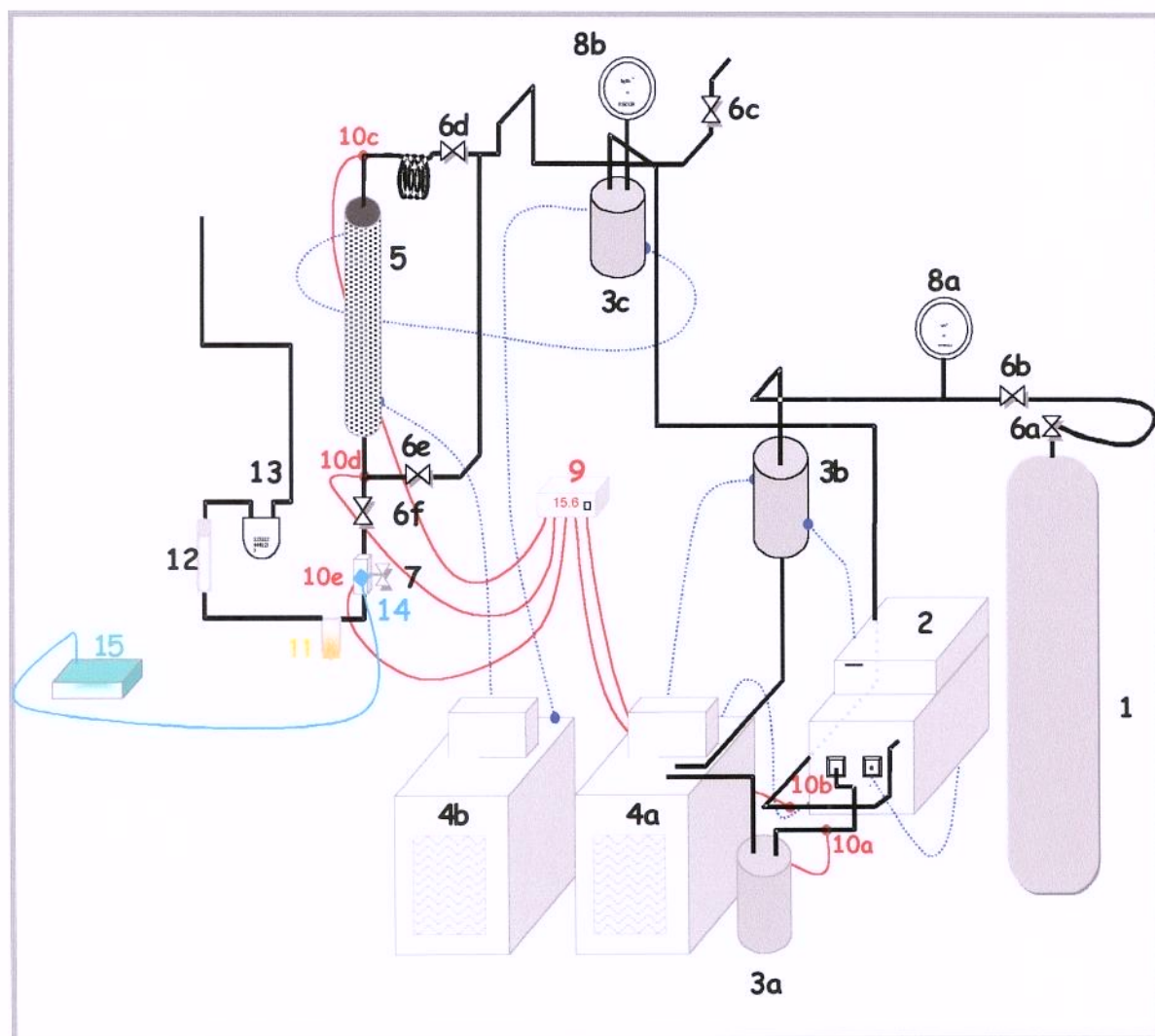
A linha de extração encontra-se montada sobre uma estrutura móvel de alumínio que possui bancada para acomodação dos banhos, da bomba e do cilindro, e consta dos seguintes componentes (ver Figura 3.4):

1. Um cilindro sifonado para o CO_2 , com capacidade de 25 kg (fornecido pela White-Martins Gases Industriais, Brasil).
2. Uma bomba de CLAE (Thermoseparation Products, mod. ConstaMetric 3200 P/F, USA) usada no modo pressão, para controlar a pressão do sistema.



Figura 3.3. Unidade de extração supercrítica (Extractor 2).

3. Dois tanques pulmão encamisados (3a e 3b), que são cilindros sifonados de 200 cm^3 , e uma serpentina encamisada (3c). As finalidades destes são garantir que o solvente entre líquido na bomba de CO_2 (3a e 3b) e manter o solvente na temperatura de operação (3c).
4. Dois banhos termostatizados (4a-4b) com controladores digitais de temperatura (PolyScience, mod. 9510, USA). O banho 4b resfria os tanques pulmões 3a e 3b, usando como fluido refrigerante uma solução de etileno glicol (90 %) a 263 K. O banho 4a resfria ou aquece a coluna de extração e o tanque pulmão 3c, dependendo da temperatura do ambiente.
5. A coluna de extração construída em aço inoxidável, com diâmetro de $2,83 \times 10^{-2}\text{ m}$ e comprimento de 0,375 m. É encamisada de forma a permitir o controle de temperatura no extrator. No interior é acondicionada a célula de extração, a ser descrita no item 3.2.1.
6. Válvulas 6a e 6b, na saída do cilindro de CO_2 . Válvulas sanitárias (6c, 6d, 6e, 6f) (Autoclave Engineers Mod. 316SS, USA), a válvula (6c) é utilizada para realização da purga do sistema quando necessário.
7. Válvula micrométrica graduada (Autoclave Engineers, mod. 10VRM2812 USA), para o controle do escoamento do solvente, e permitir ajuste fino da vazão.
8. Manômetros 8a (Terbrasma, $\pm 0,5\%$, Brasil) e 8b (Record serie 1891, $\pm 0,5\%$, Brasil).



- | | |
|---|--|
| 1. Cilindro de CO ₂ . | 9. Indicador de temperatura. |
| 2. Bomba de CO ₂ . | 10. Termopar (10a até 10b) |
| 3. Tanque pulmão encamisado (3a, 3b, 3c). | 11. Frasco coletor do extrato. |
| 4. Banhos termostatizados (4a e 4b). | 12. Coluna de adsorção com carvão ativado. |
| 5. Extrator encamisado. | 13. Medidor de fluxo. |
| 6. Válvulas (6a até 6f). | 14. Fita de aquecimento. |
| 7. Válvula micrométrica. | 15. Sensor de temperatura. |
| 8. Manômetros (8a e 8b). | |

Figura 3.4. Diagrama da unidade experimental (Extrator 2).

9. Indicador de temperatura (Robertshaw, mod. T5WM, USA) onde estão conectados os termopares.
10. Termopares 10a até 10e para a medida das temperaturas.
11. Separador e coletor de amostra, à saída da válvula micrométrica (7) encontra-se um capilar de aço inoxidável conectada na extremidade a uma rolha de borracha (recoberta de teflon), onde se encaixa a boca de um frasco de vidro de 25 mL de capacidade, para recuperar o óleo em estado líquido. A mesma rolha também se comunica ao totalizador de escoamento (13), por uma tubulação de borracha, por onde escoar o CO₂ em estado gasoso.
12. Coluna de adsorção com carvão ativo.
13. Totalizador de escoamento (LAO, mod. G-1, $\pm 0,02$ L, Brasil), para determinar a vazão de CO₂.
14. Fita de aquecimento de 0,013 x 1,2 m (Fisaton, mod. 5, Brasil) ligada à válvula micrométrica para evitar congelamento da mesma durante a expansão do gás.
15. Sensor de temperatura (Cole Palmer, mod. 0601-11, USA) com um controlador de temperatura (Dyna-Sense, mod. 2156-40, USA) para a fita de aquecimento.

3.2.1. Célula de extração.

Um dos primeiros objetivos foi desenhar uma célula de extração que permitisse obter uma maior definição do perfil axial da concentração ao longo do comprimento do leito a fim de diminuir os erros que surgem de se considerar um valor médio da concentração para cada ponto no sólido. Outro objetivo foi determinar experimentalmente a concentração na interface sólido-fluido, visto que Zapata-Noreña (1998), na estimativa da difusividade efetiva de óleo essencial de cravo-da-índia, considerou este valor como um parâmetro ajustável. Assim, foi considerado que uma célula de extração com 15 divisões e com o primeiro módulo com um volume menor permitiria diminuir os erros experimentais, obtendo uma maior definição do perfil axial e facilitando a determinação experimental do valor da concentração na interface sólido-fluido (Figura 3.5).

A célula de extração foi construída em teflon com comprimento de 0,3629 m e diâmetro interno de $2,07 \times 10^{-2}$ m. Mediu-se a altura e o diâmetro dos módulos com um paquímetro (Mitutoyo, escala 0 – 200 mm, sub: 0,05 mm, Brasil) e foi calculado seu volume (Tabela 3.1). Uma malha de 80 mesh foi colocada entre os módulos para evitar a passagem de material moído (Figura 3.6). Zapata-Noreña (1998) usou seringas hipodérmicas com diâmetro de $2,17 \times 10^{-2}$ m e comprimentos variando de 6,2 e 7,2 cm, num total de 6 a 8, para formar o leito densificado. Müller (2002) usou uma célula com o mesmo comprimento usado neste trabalho, mas formado por apenas 1 módulo.

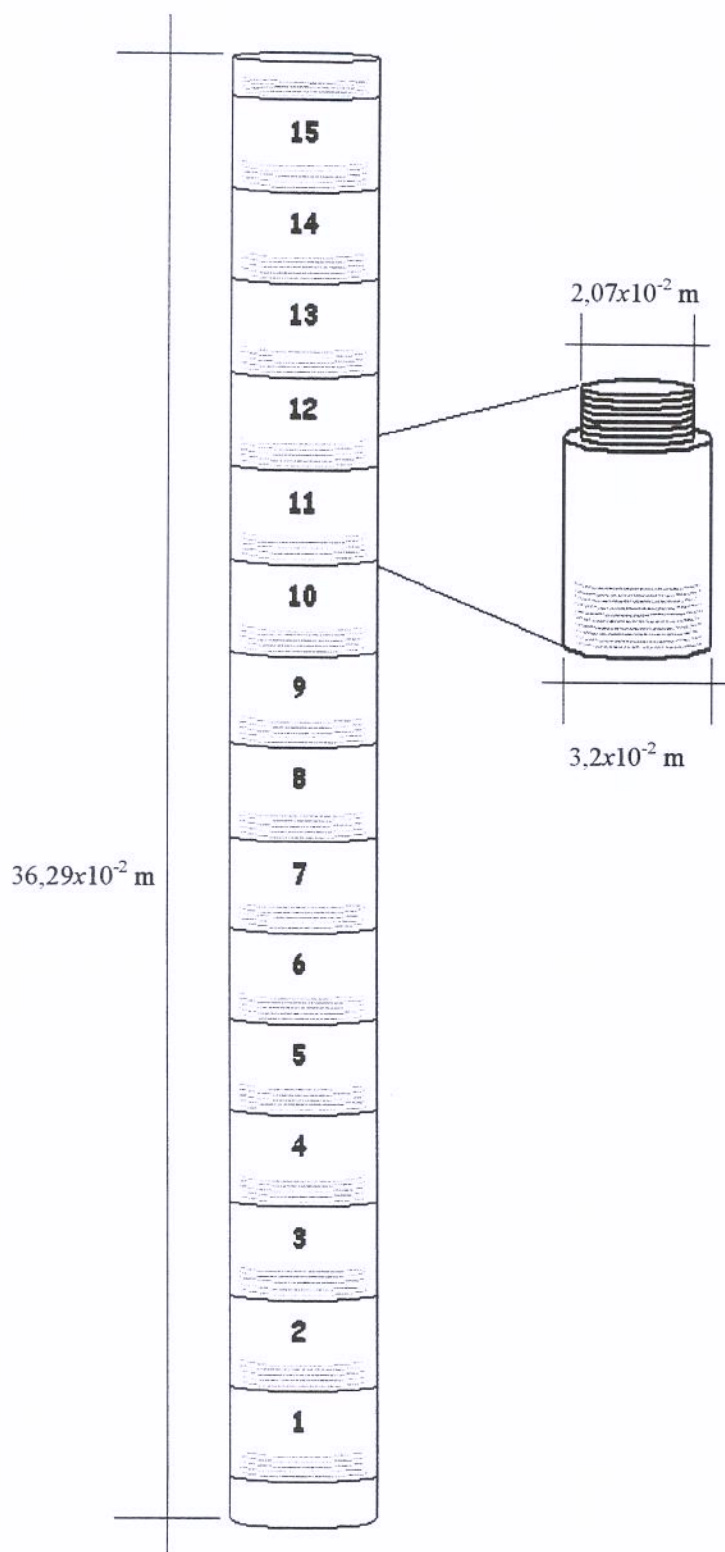


Figura 3.5. Representação esquemática da célula de extração.

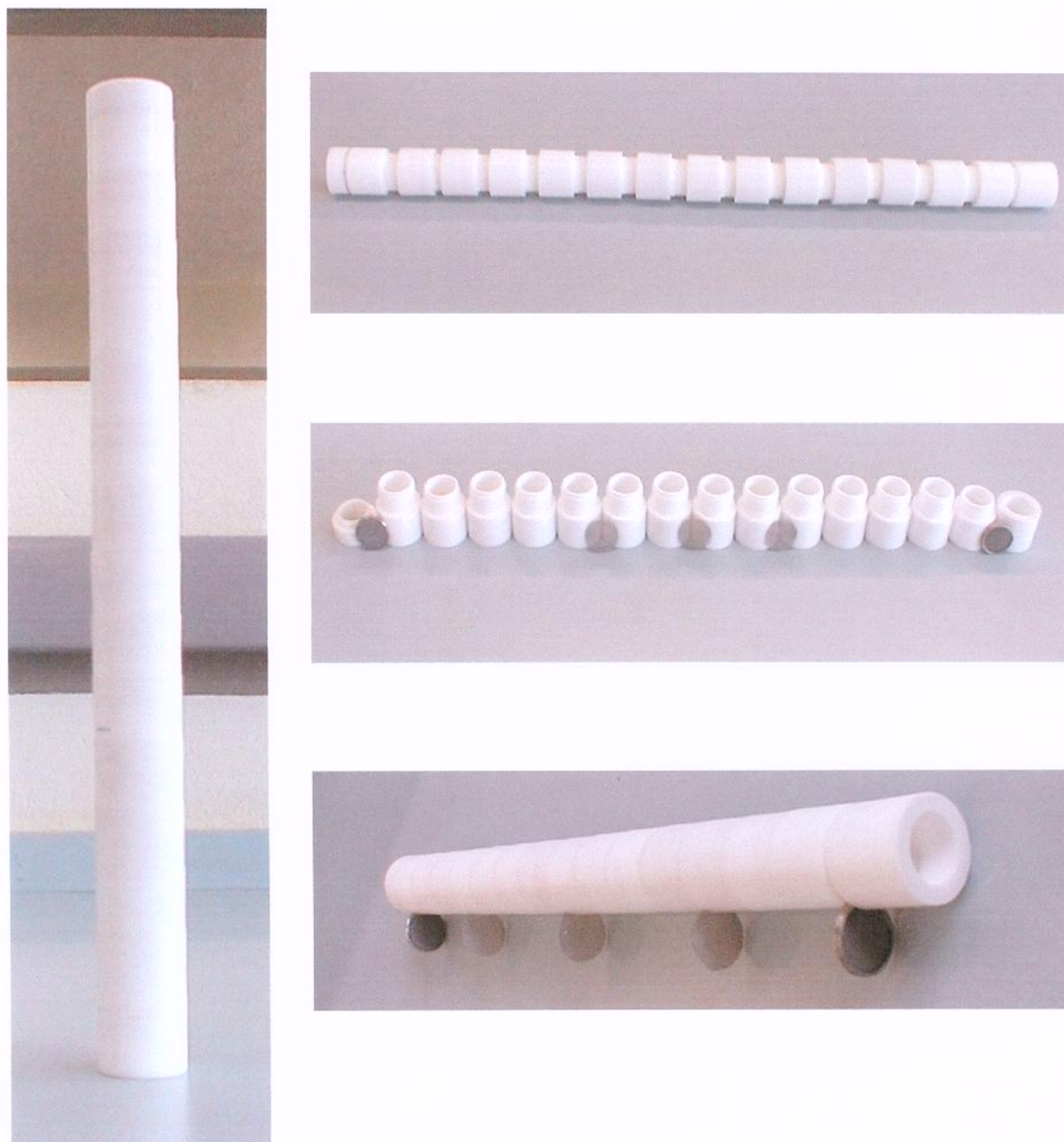


Figura 3.6. Célula de extração usada nos experimentos.

Tabela 3.1. Medidas dos comprimentos e volumes dos módulos.

Módulo	Comprimento $\times 10^2$ (m)	Volume $\times 10^6$ (m³)
1	1,790	6,036
2	2,415	8,143
3	2,425	8,177
4	2,380	8,025
5	2,410	8,126
6	2,410	8,126
7	2,285	7,705
8	2,500	8,430
9	2,400	8,092
10	2,400	8,092
11	2,385	8,042
12	2,375	8,008
13	2,680	9,037
14	2,190	7,384
15	3,245	12,279
Total	36,290	123,70

3.3. Metodologia experimental.

3.3.1. Detalhes da operação da unidade de extração.

Os detalhes sobre a operação da unidade de extração (ver Figura 3.4) são descritos a seguir. Cabe mencionar que estes procedimentos foram prévios a cada ensaio.

- a. Limpeza do extrator com etanol e CO_2 (para garantir que o sistema fique livre de resíduos e contaminantes).
- b. Verificação da pressão do cilindro de CO_2 através do manômetro 8a (operacionalmente esta pressão deve ser maior que 40 bar, para garantir a culminação do experimento. O limite inferior da pressão tem que garantir a coleta de CO_2 líquido do tanque).
- c. Acionamento do banho termostático (4a), aproximadamente 5 horas antes do experimento (a temperatura do banho deve ser 263 K para garantir de que o CO_2 entre líquido na bomba) e acionamento do banho termostático (4b), digitando-se a temperatura de processo.
- d. Acionamento do sensor de temperatura (15) e da fita de aquecimento (14).
- e. Verificação do estado físico e da posição dos o-rings, colocados nos extremo superior e inferior da célula de extração. A função destes é garantir o adequado escoamento do CO_2 ao interior da célula de extração.
- f. Adaptação da célula de extração (Figura 3.6) ao interior do extrator (5), fechamento do mesmo e das válvulas 6d e 6e.
- g. Purga do sistema através da válvula (6c).

Uma vez realizados estes procedimentos prévios, o equipamento fica pronto para o desenvolvimento dos ensaios.

3.3.2. Determinação da quantidade de óleo extraível com dióxido de carbono nas condições do processo.

Para obter o rendimento de óleo total extraível operacionalmente com CO₂ foi usado o equipamento descrito no item 3.2, e as determinações foram realizadas em triplicata: aproximadamente 5 gramas de material moído foram empacotados no módulo 1 da célula de extração, descrita no item 3.2.1 e pesadas numa balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001$ g, Alemanha), deixando os demais módulos preenchidos com esferas de vidro de $(0,31 \pm 0,04) \times 10^{-3}$ m de diâmetro, previamente lavadas e passadas por etanol; ficando a célula pronta para ser adaptada no extrator.

Nas condições de processo (pressão e temperatura), foi aberta a válvula 6d até que o sistema ficasse completamente pressurizado (aproximadamente 15 minutos). Logo após, foram abertas as válvulas 6f e micrométrica, deixando escoar o dióxido de carbono numa vazão de 5×10^{-5} kg/s, até completo esgotamento do material (num tempo de aproximadamente 2 horas).

O óleo essencial foi coletado em frascos de vidro de 25 mL, pesados antes e depois do processo numa balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001$ g, Alemanha).

3.3.3. Densidade do óleo essencial.

A densidade do óleo essencial de cravo-da-índia foi medida a uma temperatura de 298 K, no densímetro DensyMeter DMA 58 (Paar Áustria) instalado no Laboratório de Separações Físicas (FEA-UNICAMP).

3.3.4. Formação do leito densificado para os experimentos de difusão.

O leito densificado foi formado em cada um dos 15 módulos da célula de extração, através da adição do produto moído e mediante compactação manual com ajuda de uma vareta de aço de $1,4 \times 10^{-2}$ m de diâmetro e um haste de aço de $2,25 \times 10^{-2}$ m de diâmetro, até formação de um sólido pseudo-homogêneo (Figura 3.7). A massa foi tal que o módulo foi totalmente preenchido. As pesagens foram realizadas em balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001$ g, Alemanha).

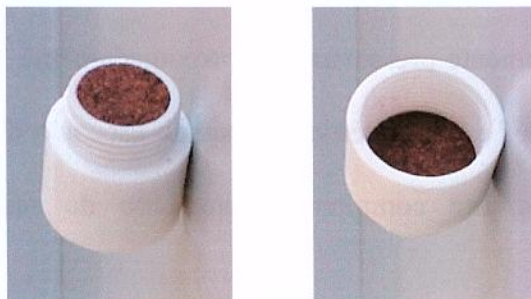


Figura 3.7. Vista frontal e posterior do módulo (leito densificado).

Uma vez completada a operação para cada módulo, estes foram conectados um após os outros, divididos por malhas de 80 mesh, para formar a célula de extração, sem deixar espaço entre eles, ficando pronta para ser adaptada no extrator.

Esta etapa de formação do leito densificado teve uma duração de aproximadamente 2 – 3 horas, considerando que o tempo médio para empacotar cada célula foi de 15 minutos aproximadamente.

Após terminar o empacotamento para cada módulo, anotou-se a massa de cravo, e a densidade aparente para cada módulo (i) foi calculada por: $d_{a_i} = \frac{m_i}{V_i}$, onde m = massa de cravo (kg) e V = volume de cada modulo (m^3). Das densidades aparentes para cada módulo, foi obtido a densidade média aparente do leito ($d_a = \frac{\sum_{i=1}^n d_{a_i}}{n}$), onde n = número de módulos.

3.3.5. Ensaios preliminares.

Foram realizados ensaios preliminares, com o intuito de se estudar o efeito de algumas variáveis de processo.

Nas primeiras tentativas da determinação experimental do perfil da concentração de óleo no sólido, a 65 bar e 291 K e para um tempo prefixado de 7 horas (tal como Zapata-Noreña, 1998), foi observado que ao final do processo a distribuição do soluto no leito não era da forma esperada, surgindo a hipótese de que os efeitos causados pelos procedimentos de pressurizar e despressurizar o sistema alteravam a distribuição do soluto no leito e que o perfil final não era só um efeito de difusão, mas também de outros mecanismos. Uma outra observação foi que a concentração no topo da célula (módulo 15) diminuía significativamente, situação não esperada, e que talvez poderia ser explicada pelo efeito da despressurização. Portanto foi necessário realizar alguns ensaios para estimar qualitativamente o efeito de cada um destes procedimentos.

Assim, foram realizados três ensaios para comparar os efeitos de pressurização e despressurização no sistema com o objetivo de encontrar os melhores procedimentos e manter válidas as hipóteses de que no início do processo a distribuição do soluto é homogênea e que o leito pode ser considerado como um sólido semi-infinito. Os experimentos foram realizados para as condições de 100 bar e 308 K. As descrições dos ensaios estão apresentadas a seguir:

Ensaio A: Com a bomba ligada e operando com a pressão de trabalho (100 bar) foram abertas as válvulas 6d e 6e para pressurizar o extrator até atingir-se esta pressão. A abertura das válvulas para todos os experimentos foi realizada mediante os seguintes procedimentos: a válvula 6d só foi aberta no começo por 15 segundos e depois foi mantida fechada, a válvula 6e foi aberta e fechada, por 3 segundos, aos 6, 4 e 2 minutos, logo após foi deixada completamente aberta para pressurização do sistema. Atingidas as condições do ensaio foram fechadas as respectivas válvulas e foram abertas as válvulas 6f e micrométrica para realizar-se a despressurização, mantendo-se uma vazão de CO₂ muito baixa (inferior a $2,8 \times 10^{-5}$ kg/s).

Ensaio B: Com a bomba desligada e operando com a pressão do cilindro (aproximadamente 67 bar) foram abertas as válvulas 6d e 6e. Uma vez que o leito atingia esta pressão (aproximadamente 10 minutos), foi ligada a bomba de CO₂ (2) para atingir-se a pressão de trabalho (100 bar). Atingida esta última pressão foram fechadas as válvulas 6d e 6e e abertas as válvulas 6f e micrométrica para despressurização idem ao ensaio A.

Ensaio C: A pressurização foi realizada da mesma forma que para o ensaio B, mas a forma de despressurizar foi realizada a uma vazão de CO₂ relativamente elevada.

A Tabela 3.2 mostra um resumo destes procedimentos.

Tabela 3.2. Resumo dos procedimentos para os ensaios preliminares

Ensaio	Pressurização	Despressurização
A	Rápida	Lenta
B	Lenta	Lenta
C	Lenta	Rápida

3.4. Procedimento experimental e formulação das metodologias para a determinação do coeficiente de difusão efetivo.

3.4.1. Plano experimental.

As condições dos ensaios foram selecionadas de Rodrigues *et al.* (2001), onde para cada condição de pressão e temperatura os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 3.3. Plano experimental.

Pressão (bar)	Temperatura (K)
100	308
	288

3.4.2. Procedimento experimental.

Para a realização destes experimentos, foi utilizado o equipamento descrito no item 3.2, com os procedimentos discutidos anteriormente para garantir que o transporte de massa fosse unicamente difusional:

- Após o empacotamento do leito, a célula de extração foi acomodada no extrator.
- Com a bomba desligada e o sistema operando com a pressão do cilindro foram abertas as válvulas 6d e 6e (a abertura destas válvulas foi tal como descrito no item 3.3.5), iniciando-se o escoamento do CO₂ através do leito. Após o leito atingir a pressão do cilindro (10 minutos aproximadamente), ligava-se a bomba de CO₂ para atingir a pressão de trabalho, fato que acontecia após meia hora aproximadamente. Em seguida, foram abertas as válvulas 6f e 7 (válvula micrométrica), permitindo o escoamento do CO₂, mas só pela parte inferior do extrator.
- O óleo foi coletado na saída, em frascos de vidro de 25 mL, previamente pesados em balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001$ g, Alemanha), em intervalos de 1 hora. Após cada período, o frasco era retirado e pesado novamente em balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001$ g, Alemanha). O frasco foi fechado hermeticamente com rolha de borracha, recoberto com fita de teflon, lacrado com lacre de alumínio, e depois, colocado em freezer (Metalfrio, mod. DA420, Brasil) para posterior análise.
- O tempo de escoamento do CO₂ foi de doze horas, e após esse período foi fechada a válvula 6e para lenta descompressão do extrator. Ressalta-se que em todos os

experimentos, a massa obtida na descompressão foi coletada em frascos de vidro de 25 mL e pesados em balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001\text{g}$, Alemanha), sendo armazenados seguindo-se o padrão acima descrito.

- Logo após a completa despressurização (aproximadamente 5-6 horas), a célula de extração foi retirada do extrator e os módulos foram separados e colocados ao ambiente por um período de 2 horas para saída de CO_2 . Este procedimento foi adotado pela dificuldade de colocar-se os módulos de forma individual dentro de dessecadores. Considera-se que neste período a umidade não é alterada. Finalmente, cada módulo foi pesado em balança analítica (Sartorius, mod. A200S, $\pm 0,0001\text{g}$, Alemanha) para determinação da massa perdida, que corresponde à quantidade de óleo extraído e assim poder determinar o perfil da concentração no sólido.

3.4.3. Formulação das metodologias para a determinação do coeficiente de difusão efetivo.

As hipóteses usadas foram: o material moído e compactado é considerado como um sólido homogêneo (Item 2.6.3), o sistema é isotérmico, o mecanismo de transferência de massa é dominado pela difusão, o fluxo difusivo é unidirecional, só na direção axial, e as propriedades das fases são constantes.

A determinação do coeficiente de difusão efetivo foi feita usando o modelo difusional mostrado na Figura 2.3. Nesta figura, o sólido compactado em forma cilíndrica é exposto apenas em uma das faces à ação convectiva do solvente. O soluto desloca-se no

sólido (leito compactado) por difusão e deixa o sólido na face exposta por arraste (convecção) da corrente de solvente.

Dois procedimentos foram utilizados na determinação do coeficiente de difusão efetivo, para um tempo pré-fixado de 12 horas: (i) usando o perfil da concentração de óleo na fase sólida; e (ii) usando o perfil da massa acumulada em função do tempo.

3.4.3.1. Metodologia do perfil da concentração no sólido.

Se a transferência de massa, ocorre com coeficiente de difusão constante, temos da Eq. 2.23:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{aX} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Que resolvida com as condições inicial e de contorno (Eq. 2.28; 2.29 e 2.30) permite obter a seguinte solução analítica:

$$\Psi = \frac{X_{(z=z_i, t=12 \text{ horas})} - X_{(z=0, t=12 \text{ horas})}}{X_{(\forall z, t=0)} - X_{(z=0, t=12 \text{ horas})}} = \text{erf} \left[\frac{z}{\sqrt{4D_{aX}t}} \right] \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde *erf* é a função erro.

Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo foi escrito um programa em linguagem Fortran. Para a estimativa dos parâmetros, foi empregada a técnica de ajuste por Máxima Verossimilhança (Programa desenvolvido por Pinto, 1987, COPPE/UFRJ)

O coeficiente de difusão efetivo foi estimado para que o modelo reproduzisse os dados experimentais, de forma a minimizar a função objetivo (FO):

$$FO = \sum \left(\frac{\psi_{Pred} - \psi_{Exp}}{\psi_{Exp}} \right)^2 \quad \text{Eq. 3.5}$$

3.4.3.2. Metodologia da massa acumulada em função do tempo.

Uma solução analítica para o perfil da massa acumulada foi obtida a partir da Eq. 3.4, considerando $X_s = 0$ (Anexo B):

$$m_{acum} = \frac{2 \cdot m_o}{L} \sqrt{\frac{D_{ax}}{\pi}} \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde m_{acum} : massa acumulada que sai do sistema (kg) num tempo t (s); m_o : teor inicial de soluto (kg); L : comprimento do leito (m).

3.5. Identificação e quantificação dos componentes.

A identificação dos principais componentes do óleo essencial foi feita por cromatografia gasosa, num cromatógrafo Shimadzu, mod. GC-17AF CBM101, Japão, instalado no Laboratório de Separações Físicas (DEA-FEA), utilizando-se uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm , J&W Scientific, Folsom, USA) com hélio como gás de arraste (White Martins, 99,9 % pureza). A temperatura do injetor e detector foi de 513 K e 553 K, respectivamente, e com programação de temperatura de 323 (5 min.); 323 – 553; 5 K/min; 553 (5min). A razão de split foi 1/30 e a vazão de 2,0

mL/min. A amostra injetada foi de 1 μ L de extrato diluído em acetato de etila (0,005 g de extrato diluído em 1 mL de acetato de etila, P. A. grau cromatográfico, EM Science, lote 842).

A quantificação foi feita usando uma curva de calibração para cada substância identificada no extrato: Eugenol (P.A., Sigma, Lote: 17H0239), β -cariofileno (P.A., Sigma, lote: 38H2503) e α -humuleno (P.A., Sigma, Lote: 97H2505).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaios preliminares.

Os resultados dos ensaios preliminares estão apresentados na Figura 4.1.

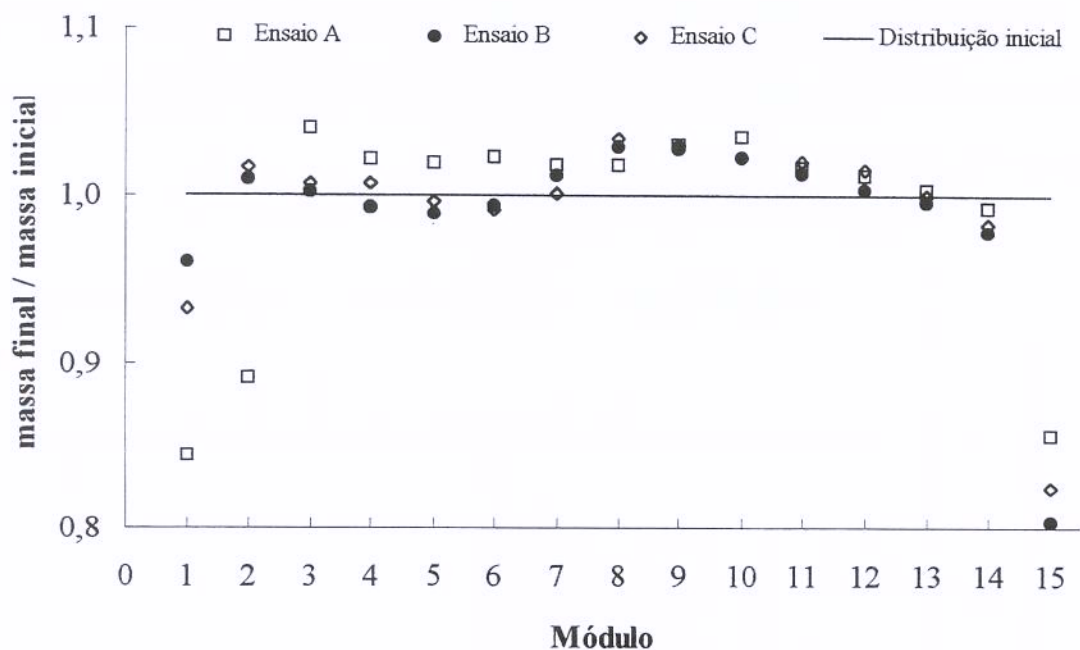


Figura 4.1. Efeitos da pressurização e despressurização sobre a distribuição inicial e final do soluto.

Dos resultados, pode-se observar que de qualquer forma a distribuição inicial e final do soluto é alterada, mas comparando os três ensaios fica claro que o ensaio A tem, relativamente, um maior efeito sobre a distribuição do soluto.

Portanto, foi estabelecido que os procedimentos que não alteram tão significativamente a distribuição inicial do soluto são a pressurização lenta, pressurizando-se inicialmente com a pressão do cilindro e seguidamente ligando-se a bomba para atingir-se a pressão de trabalho, e após o processo, uma despressurização lenta. Todos os experimentos posteriormente foram realizados mediante este procedimento.

Com o objetivo de estabelecer o tempo de processo, foram realizados ensaios para um tempo pré-fixado de 7 horas, tal como estabelecido por Zapata-Noreña (1998), e outro de 12 horas. Os resultados, tanto para o perfil da concentração de óleo no sólido quanto para o perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, são apresentados Figuras 4.2 e 4.3.

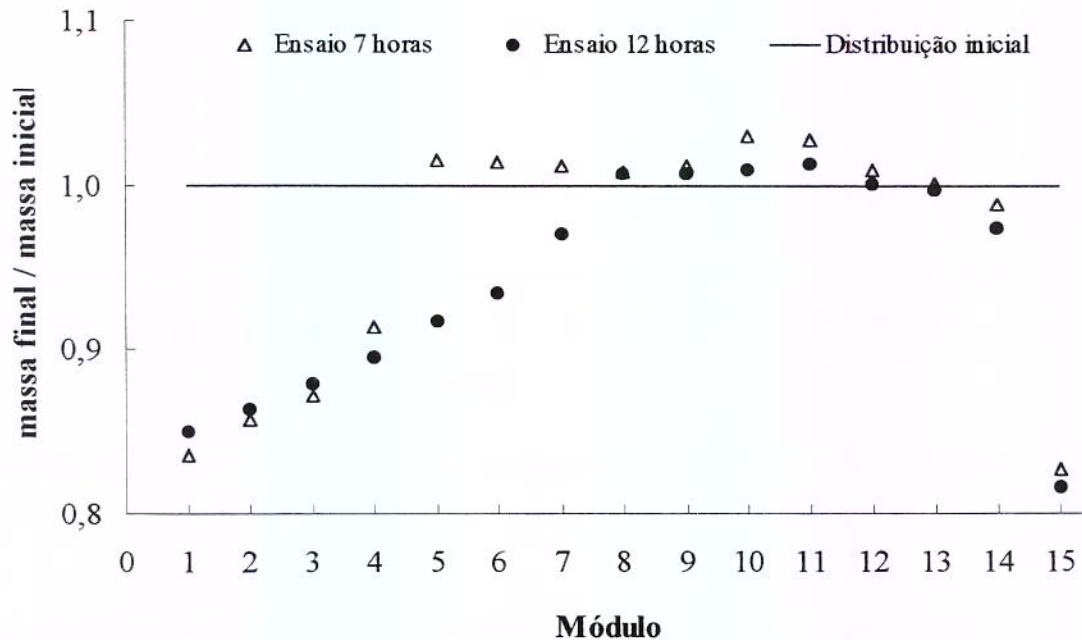


Figura 4.2. Perfil da concentração adimensional em diferentes tempos de processo.

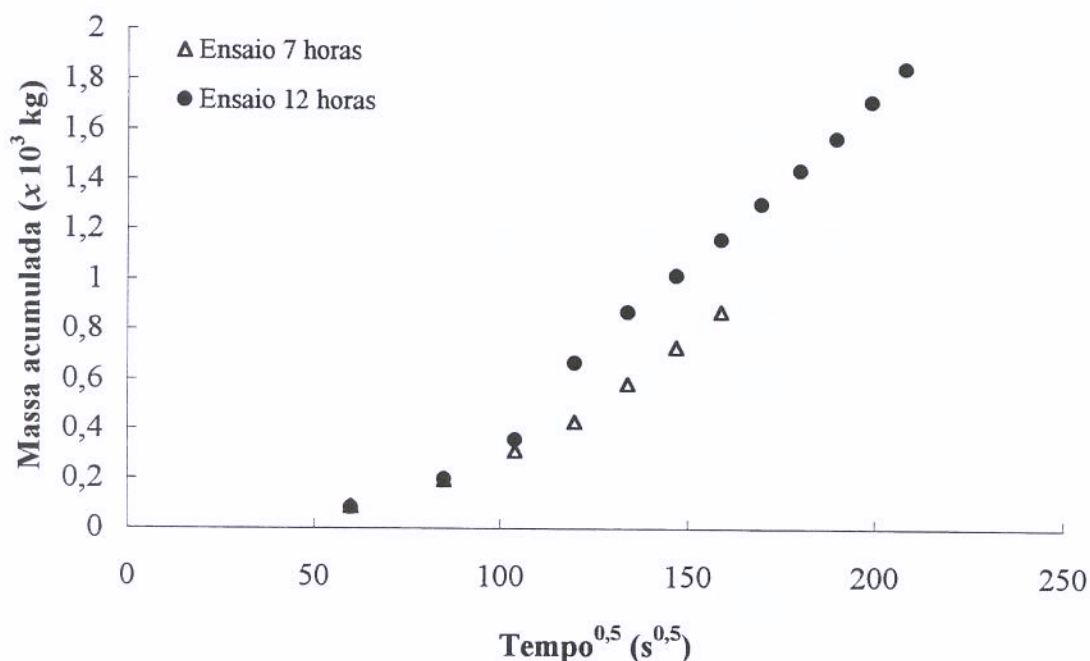


Figura 4.3. Perfil da massa acumulada em função de tempo^{0,5}.

Para o caso do perfil da concentração do óleo no sólido (Figura 4.2) observou-se, para um tempo de 12 horas, um comportamento aproximadamente similar ao reportado por Zapata-Noreña (1998).

No caso do perfil da massa acumulada em função do tempo (Figura 4.3), verificou-se que ambos os ensaios têm o mesmo comportamento. Teoricamente o perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo é representado por uma reta, considerando difusividade constante e desde que a massa coletada seja a massa que deixa a célula de extração (sem acúmulo na interface sólido-fluido), mas como visto na Figura 4.3 isso acontece após um período de aproximadamente 5 – 6 horas.

Portanto, para assegurar que o sistema tenha atingido um regime difusional pseudo-permanente foi decidido realizar os ensaios por um período de 12 horas.

4.2. Caracterização do material.

4.2.1. Umidade da matéria prima.

A umidade média do cravo-da-índia foi de $9,6 \pm 0,7$ % (em base úmida). Simões *et al.* (2001) mencionam que o teor de umidade do cravo-da-índia nas diferentes farmacopeias varia entre 8 e 14 %.

4.2.2. Densidade real da matéria prima moída.

A densidade real do cravo-da-índia moído foi de 1345 kg/m^3 . Santa'na (1996) determinou que a densidade da partícula do cravo-da-índia moído foi de 1310 kg/m^3 .

4.2.3. Distribuição granulométrica e diâmetro médio das partículas.

Determinou-se a distribuição granulométrica de partículas presentes no cravo-da-índia moído e peneirado. A Tabela 4.1 apresenta a percentagem de massa retida em cada uma das peneiras usadas nos experimentos.

Tabela 4.1. Distribuição granulométrica do cravo-da-índia moído usado nos experimentos.

	Percentagem de massa retida em cada peneira		
	48 mesh	60 mesh	80 mesh
Média	50	20	30
Desvio padrão	1	2	3

O diâmetro médio das partículas foi de $(5,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$ m. Zapata-Noreña (1998) trabalhou com partículas de $3,40 \times 10^{-4}$ m, Rodrigues (1996) com partículas de $4,22 \times 10^{-4}$ m e Germer (1989) com partículas de $5,00 \times 10^{-4}$ m e 1×10^{-3} .

4.2.4. Teor de óleo essencial.

O teor de óleo essencial, expresso em fração mássica, à pressão de 100 bar e temperatura de 308 K, foi de $(21,7 \pm 0,6)$ %, enquanto que à temperatura de 288 K foi de $(19,5 \pm 0,5)$ %. Rosengarten (1969) menciona que o teor de óleo no cravo da índia está na faixa de $(14 - 24)$ %. Germer (1989) encontrou um rendimento de 23 %, utilizando hexano como solvente. Zapata-Noreña (1998), em condições subcríticas, obteve na temperatura de 289 K um rendimento de $(18,9 \pm 0,1)$ % para 64,7 bar e de $(18,6 \pm 0,2)$ % para 69,7 bar. O mesmo autor, na extração com hexano, obteve um rendimento de $(24,9 \pm 0,2)$ %. As diferenças entre os diferentes autores podem ser explicadas à influência de alguns fatores que influenciam no conteúdo e na extração do óleo essencial, que são: a variedade, época de colheita, maturação, método de extração e condições experimentais.

4.2.5. Componentes principais do óleo essencial.

Nas figuras 4.4 e 4.5 são apresentados os cromatogramas do óleo essencial de cravo-da-índia obtido para os ensaios de teor de óleo essencial. A confirmação da provável composição (obtida a partir da literatura; Rodrigues, 1996) foi feita através da comparação dos tempos de retenção dos componentes do óleo com os tempos de retenção dos padrões. Foram identificados os seguintes componentes: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila; sendo o eugenol e o acetato de eugenila os dois compostos de maior

concentração. Vernin *et al.* (1994), citado por Zapata-Noreña (1998), mencionam que o teor de eugenol pode variar entre 48 a 91 %. Na Tabela 4.2 mostra-se a composição do óleo expresso em fração mássica.

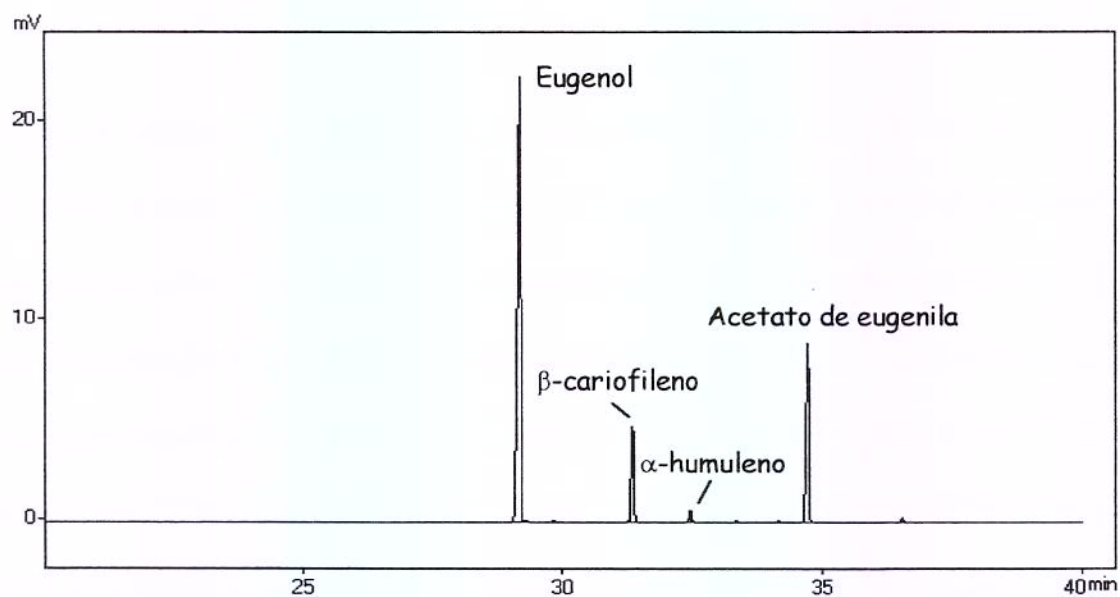


Figura 4.4. Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia (100 bar – 308 K).

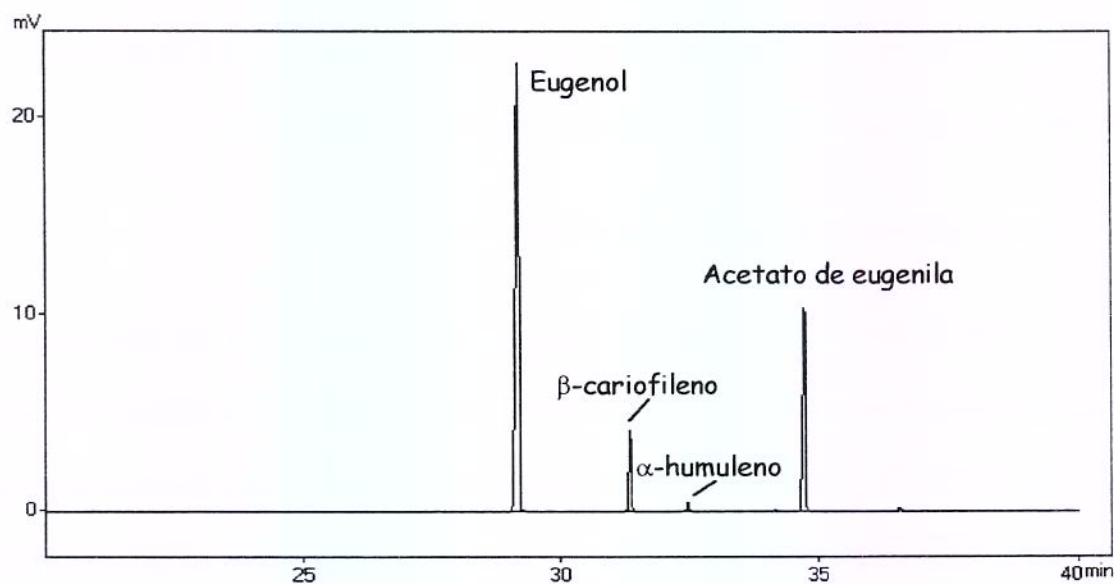


Figura 4.5. Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia (100 bar – 288 K).

Tabela 4.2. Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração com CO₂ (fração mássica).

Componentes	Fração mássica	
	100 bar	
	308 K	288 K
Eugenol	62,94	72,04
β-cariofileno	6,58	6,30
α-humuleno	0,82	0,84
Acetato de eugenila*	29,66	20,82

* Obtido por diferença

Na Tabela 4.2 observa-se que às temperaturas de 308 e 288 K existe uma considerável diferença nas quantidades de eugenol e acetato de eugenila, mas no caso do α-humuleno e β-cariofileno estas quantidades são muito próximas. A diferença poderia ser explicada pelas condições experimentais em que foram realizadas estas extrações, porque a variação de temperatura afeta o estado físico do CO₂, e conseqüentemente a seletividade e poder de solvatação do CO₂, sendo que a 288 K se encontra no estado de líquido e a 308 K no estado supercrítico. Os mesmos comportamentos e as mesmas conclusões foram dados por Gopalakrishan *et al.* (1990).

Rodrigues (1996), para 289 K e pressões entre 66 e 73 bar, observou que a composição do óleo essencial não apresenta maiores diferenças, apresentando os mesmos componentes em proporções relativamente constantes. Zapata-Noreña (1998), para 289 K e pressões de 64,7 e 69,7, chegou às mesmas conclusões que Rodrigues (1996). Estes resultados confirmam nossa hipótese preliminar, já que estes autores fizeram as suas determinações trabalhando com CO₂ líquido.

4.2.6. Densidade do óleo essencial.

A densidade do óleo foi de $(1037,21 \pm 0,02) \text{ kg/m}^3$, medida a uma temperatura de 298 K. Rodrigues (1996) obteve óleo de cravo-da-índia com densidade de $978,5 \text{ kg/m}^3$, mas não reporta a temperatura em que foi feita a determinação. A diferença poderia ser explicada, como no caso anterior, pelas diferenças nas condições experimentais.

4.3. Obtenção de dados para a determinação do coeficiente de difusão efetivo do óleo essencial de cravo-da-índia.

4.3.1. Densidade aparente e porosidade do leito.

A Tabela 4.3 mostra as densidades aparentes e porosidades do leito para os diferentes ensaios usados na determinação do coeficiente de difusão efetivo. A porosidade

do leito e partículas foi calculada como: $\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r}$.

Tabela 4.3. Densidade aparente e porosidade do leito para os diferentes experimentos.

Experimentos		Densidade aparente (kg/m^3)	Porosidade
100 bar	Experimento 1	$887,2 \pm 0,9$	0,34
	Experimento 2	$887,0 \pm 0,2$	0,34
	Experimento 3	$887,0 \pm 0,2$	0,34
	Experimento 4	$887,0 \pm 0,1$	0,34
	Experimento 5	$886,9 \pm 0,1$	0,34
	Experimento 6	$887,0 \pm 0,3$	0,34

Zapata-Noreña (1998), na determinação do coeficiente de difusão efetivo do óleo de cravo-da-índia, trabalhou com leitos densificados de $882 \pm 28 \text{ kg/m}^3$ e com porosidade de 0,32.

4.3.2. Vazão do solvente (CO_2).

As vazões do solvente na interface sólido-fluido, são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Vazão do solvente (CO_2) na interface sólido-fluido.

Experimentos		Vazão do solvente $\times 10^5 \text{ (kg/s)}$
100 bar	Experimento 1	$5,0 \pm 1,0$
	308 K Experimento 2	$4,7 \pm 0,5$
	Experimento 3	$4,5 \pm 0,6$
	Experimento 4	$4,7 \pm 0,3$
	288 K Experimento 5	$4,6 \pm 0,4$
	Experimento 6	$4,9 \pm 0,3$

Zapata-Noreña (1998), na determinação do coeficiente de difusão efetivo do óleo de cravo-da-índia, trabalhou com uma vazão de $(0,200 \pm 0,002) \times 10^{-5} \text{ (kg/s)}$ e Müller (2002), na determinação do coeficiente de difusão efetivo óleo de capim limão, trabalhou com uma vazão de $5 \times 10^{-5} \text{ (kg/s)}$.

4.3.3. Metodologia do perfil da concentração no sólido.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são apresentados os resultados dos perfis da concentração do óleo ao longo do comprimento do leito para as duas condições de operação.

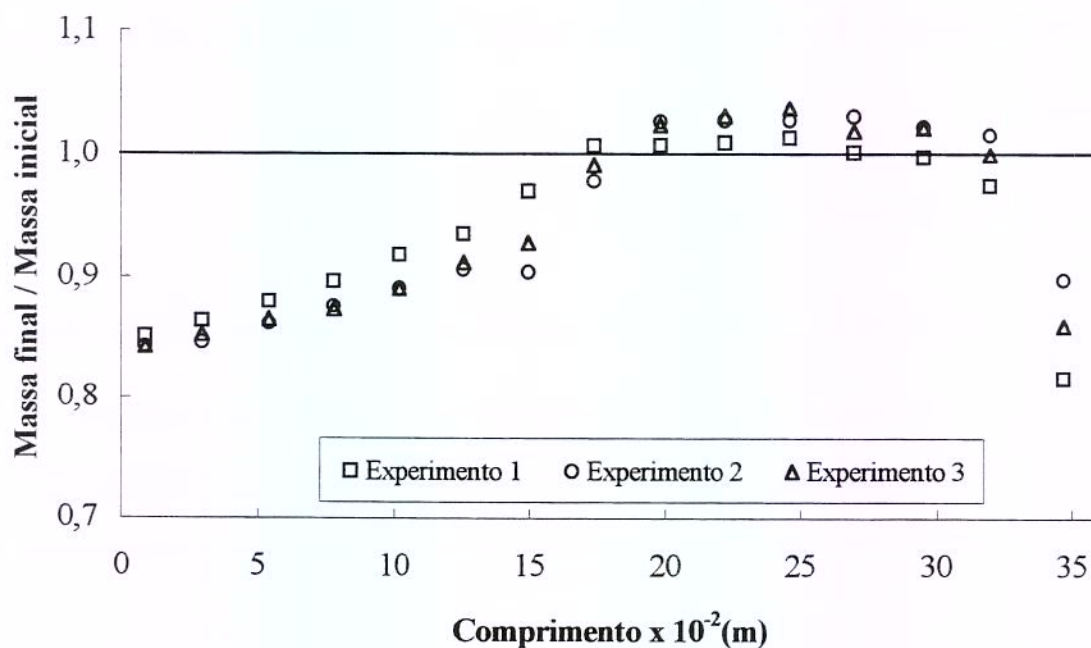


Figura 4.6. Valores da concentração adimensional (massa final/massa inicial) em função do comprimento do leito a 100 bar e 308 K.

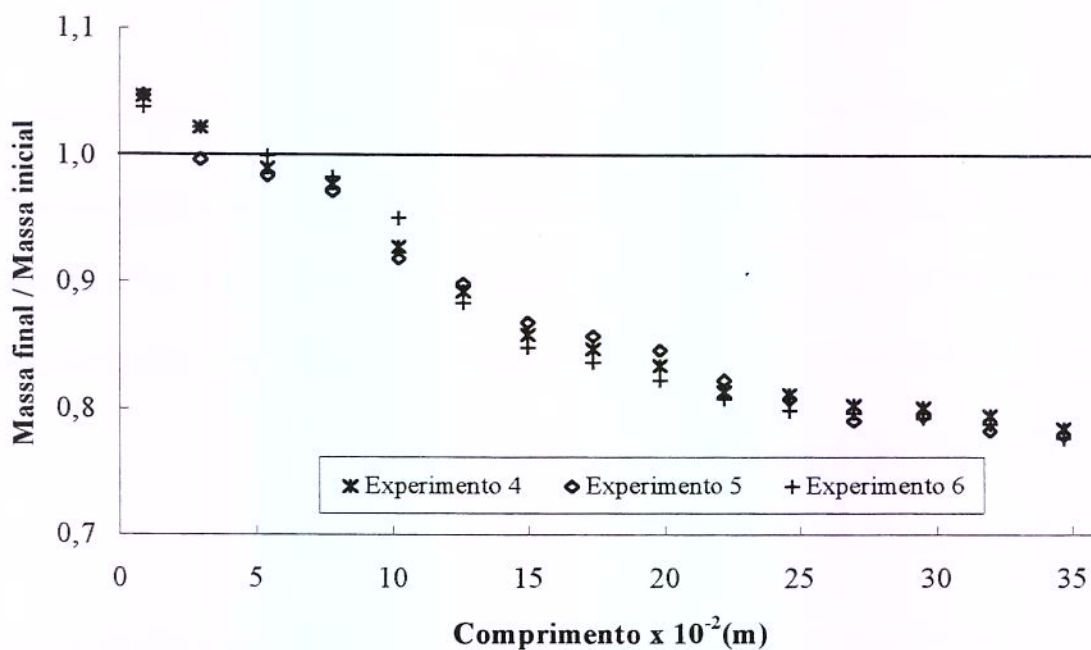


Figura 4.7. Valores da concentração adimensional (massa final/massa inicial) em função do comprimento do leito a 100 bar e 288 K.

Na Figura 4.6 pode-se observar um comportamento aproximadamente similar aos perfis dos experimentos de pressurização e despressurização do sistema (Item 3.3.5), com um deslocamento de soluto no extremo final do leito, mas não tão significativo como no caso da Figura 4.7, onde o soluto é arrastado ao longo do leito, resultando num perfil completamente oposto.

Esta diferença poderia, possivelmente, ser explicada porque durante a despressurização do sistema para a condição de 288 K houve uma saída de óleo essencial maior do que para 308 K, como pode ser visto no Apêndice D. Este comportamento seria explicado pela influência da viscosidade cinemática ($\eta = \frac{\mu}{\rho}$, onde: μ = viscosidade dinâmica; ρ = densidade) e do poder de solvatação do CO₂. Dados da densidade, viscosidade dinâmica e cinemática encontram-se na Tabela I.1. Nesta tabela mostra-se que a densidade, a 288 K, é maior que a 308 K. Da mesma forma, a viscosidade dinâmica e cinemática, são maiores a 288 K. Como o poder de solvatação tem uma relação direta com a densidade, esta também será maior a 288 K. Assim, o alto poder de solvatação e a maior viscosidade favoreceram para que o efeito, do possível arraste, seja maior nestas condições, dando como resultado uma maior saída de óleo na despressurização. Goordarznia & Eikani (1998) mencionam que, se a densidade do CO₂ é maior, conseqüentemente, o poder de solvatação será maior e com elevadas taxas de transferência de massa.

Pode ser afirmado que o modelo da Eq. 3.4 não representa os dados experimentais, porque o perfil na fase sólida é sempre alterado pelo processo de despressurização. Portanto, os métodos que necessitam deste perfil não são adequados para determinações a altas pressões. Del Valle *et al.* (2000), na estimativa de parâmetros de transferência de massa na extração supercrítica desde leitos empacotados, concluíram que

os diferentes modelos apresentados não conseguiram representar o perfil da concentração no sólido. A explicação destes comportamentos poderia ser atribuída aos efeitos da pressurização e despressurização do sistema, como concluído no item 4.1.

4.3.4. Metodologia da massa acumulada em função do tempo.

Nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 são apresentados os perfis da massa acumulada em função do tempo e da raiz quadrada do tempo para as duas condições de operação.

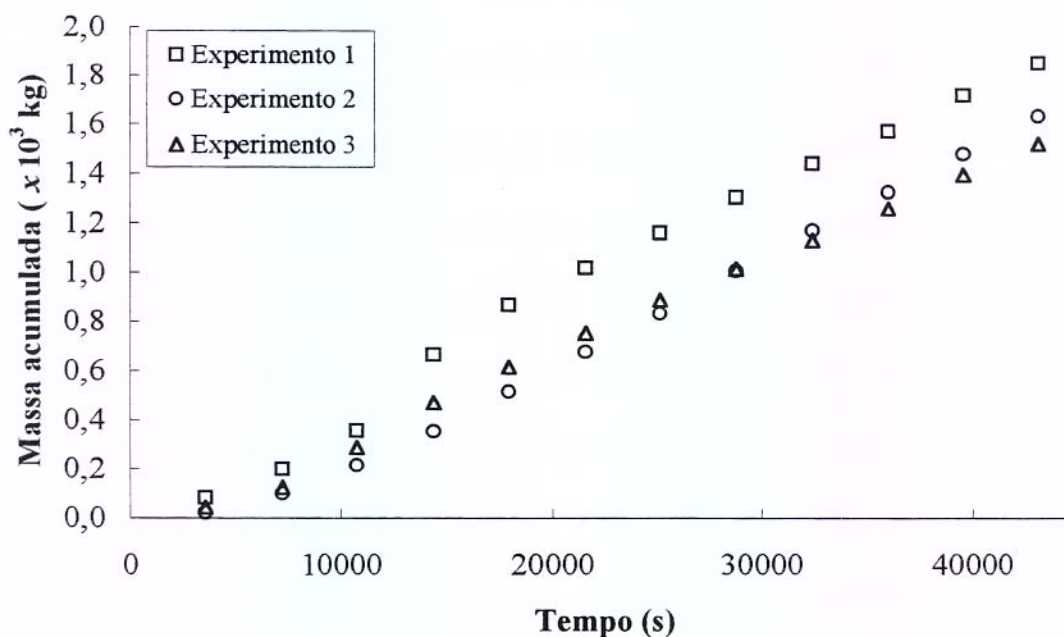


Figura 4.8. Perfil da massa acumulada em função do tempo (100 bar e 308 K)

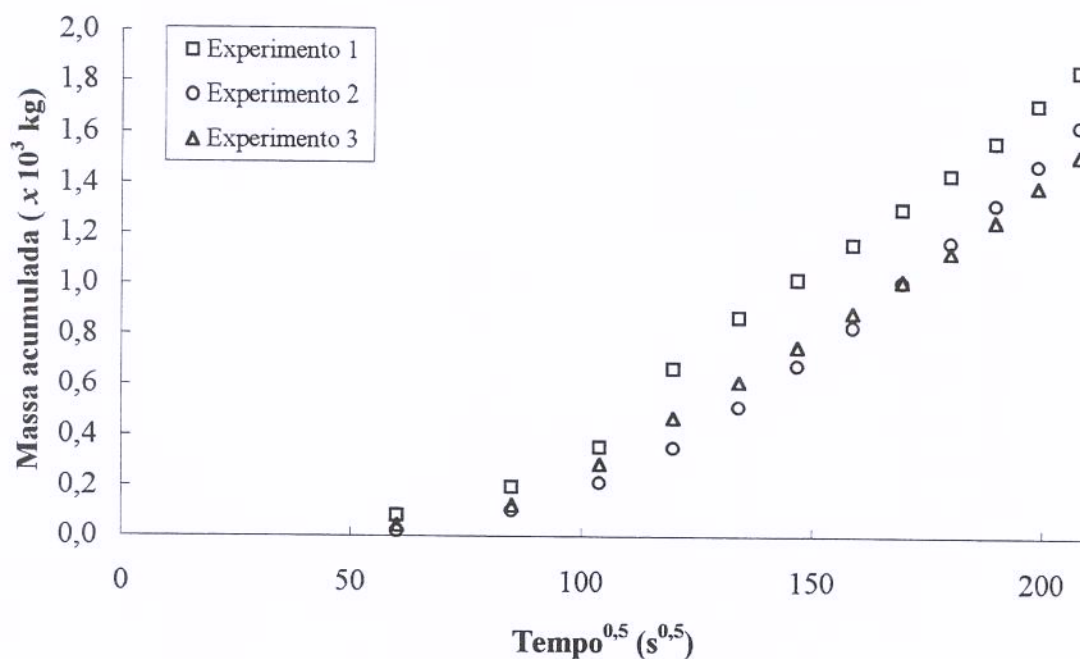


Figura 4.9. Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo (100 bar e 308 K).

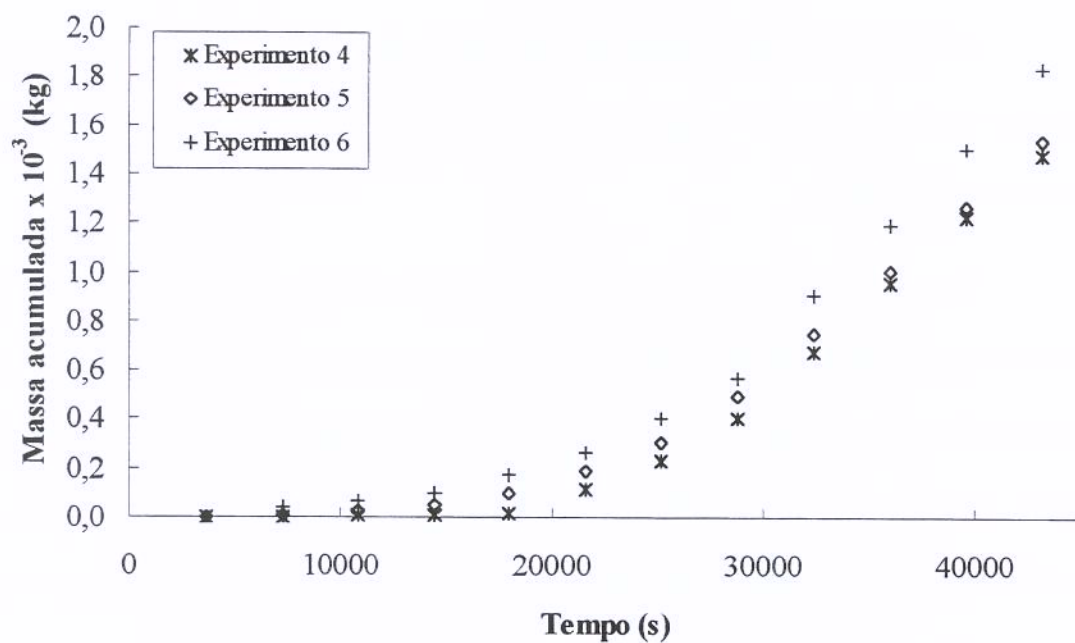


Figura 4.10. Perfil da massa acumulada em função do tempo (100 bar e 288 K)

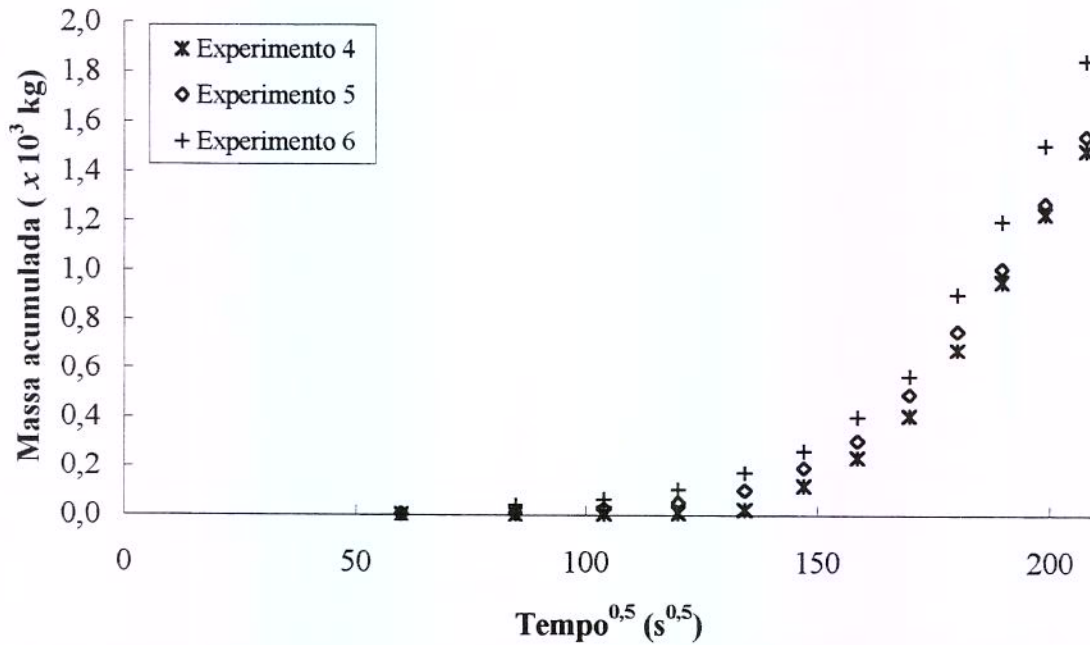


Figura 4.11. Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo (100 bar e 288 K).

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram um resumo, dos valores médios dos experimentos com seus correspondentes desvios padrões, dos perfis da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo.

Segundo Sagiv *et al.* (1998) os experimentos difusionais acontecem em dois períodos: (i) estado transiente, e (ii) estado permanente, e ambos são separados por uma constante crítica de difusão de massa (t_c). O que significa que para que o sistema atinja um regime difusional pseudo permanente transcorre um período que, como visto experimentalmente, dependerá das condições de operação e dos controles sobre o sistema (abertura das válvulas, temperatura da manta, entre outras).

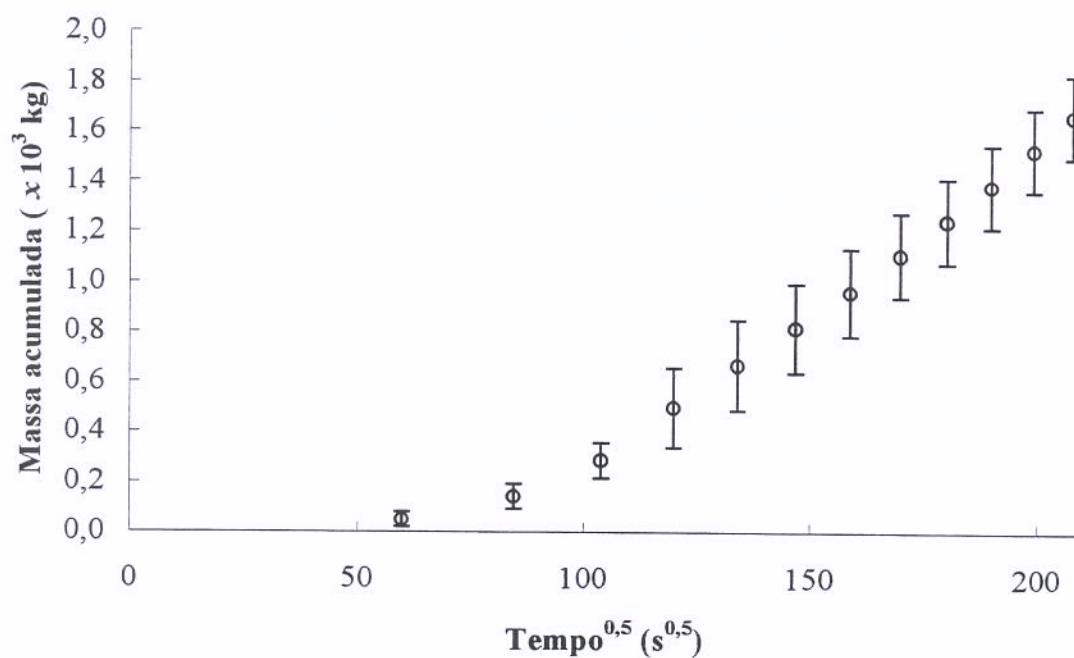


Figura 4.12. Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para o valor médio dos experimentos a 100 bar e 308K.

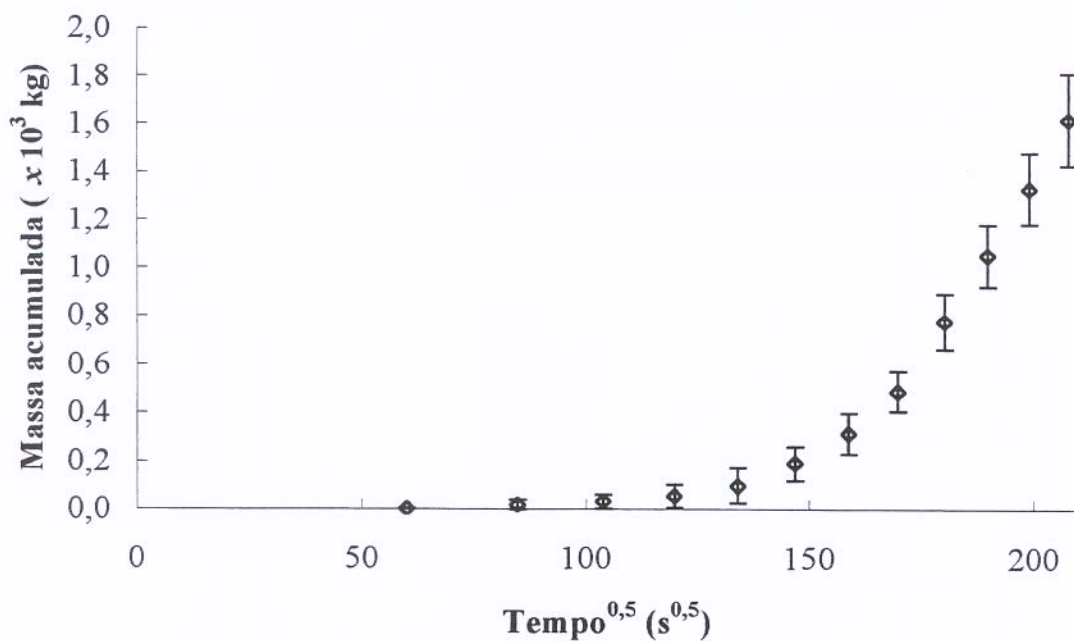


Figura 4.13. Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para o valor médio dos experimentos a 100 bar e 288 K

Das Figuras 4.9 e 4.10 pode-se observar que para atingir um regime pseudo permanente transcorrem intervalos de tempo diferentes para cada condição experimental, sendo necessário um critério para estabelecer a chamada constante crítica de difusão. Uma alternativa é a análise de resíduos, mostrados nas Figuras 4.14 e 4.15.

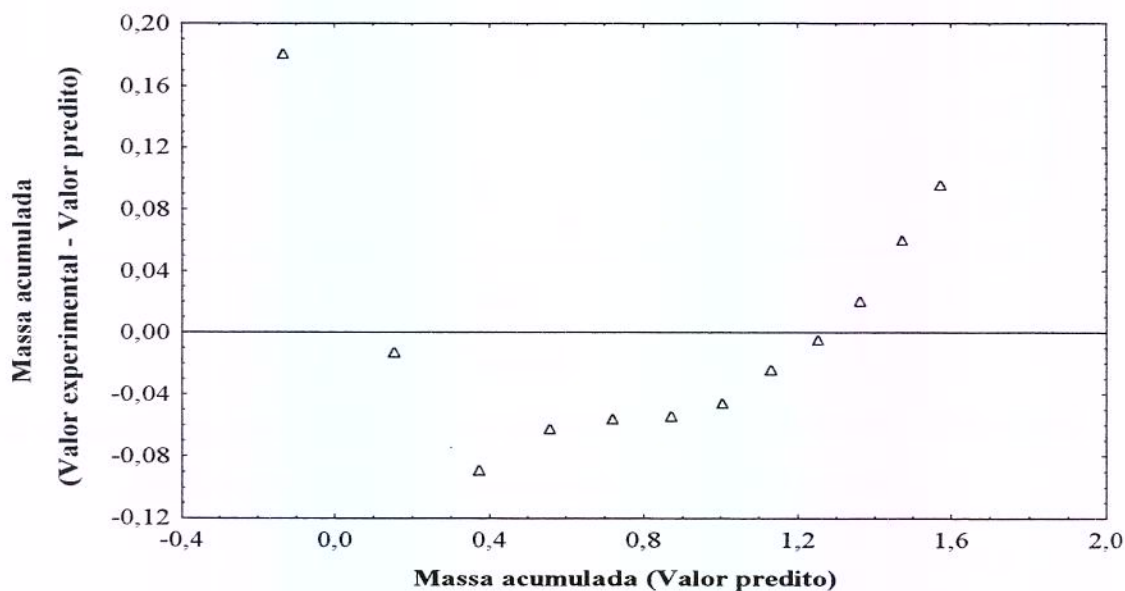


Figura 4.14. Gráfico dos resíduos para o experimento a 100 bar 308 K.

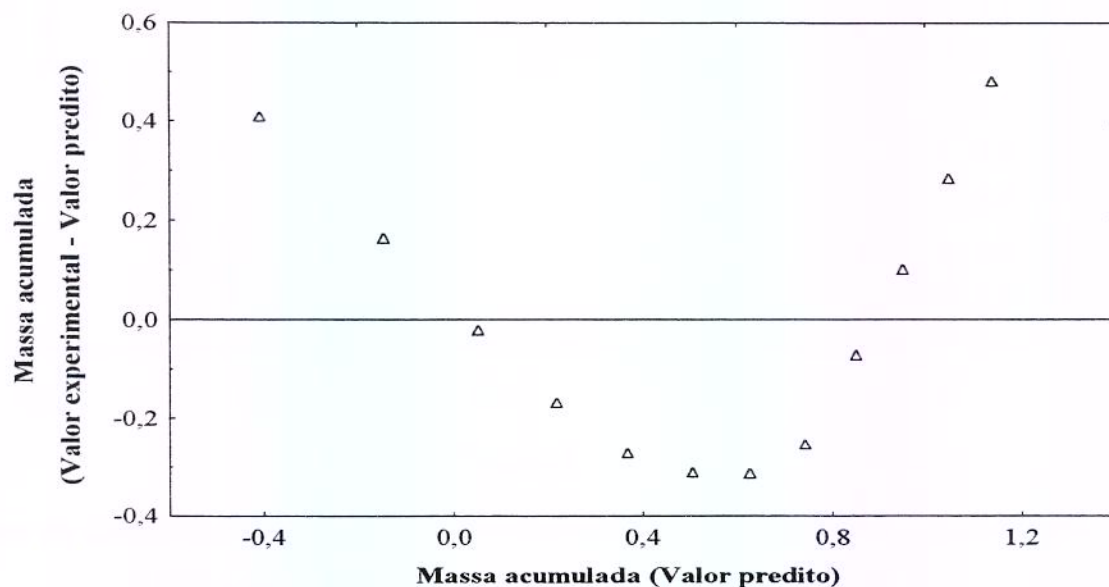


Figura 4.15. Gráfico dos resíduos para o experimento 100 bar e 288 K.

Dos gráficos dos resíduos podemos estabelecer este período crítico a partir do ponto em que o comportamento é linear e assim poder aplicar a equação 3.6 para o ajuste dos dados experimentais. Desta forma, para 100 bar e 308 K, observamos um comportamento aproximadamente linear a partir da sétima hora e para 100 bar e 288 K a partir da oitava hora.

Um outro critério para estabelecer o período crítico é considerando a seguinte relação: $\frac{\Delta \text{Massa}_{\text{Acumulada}}}{\Delta t} = \text{Constante}$. Dos valores médios foi observado que esta condição se cumpre a partir da sétima hora a 308 K e a partir da oitava hora a 288 K.

Com estas considerações foram realizados os ajustes da equação 3.6 a estes pontos experimentais e os resultados são mostrados nas Figuras 4.16 e 4.17. O roteiro de cálculo do coeficiente de difusão efetivo é descrito no Apêndice E.

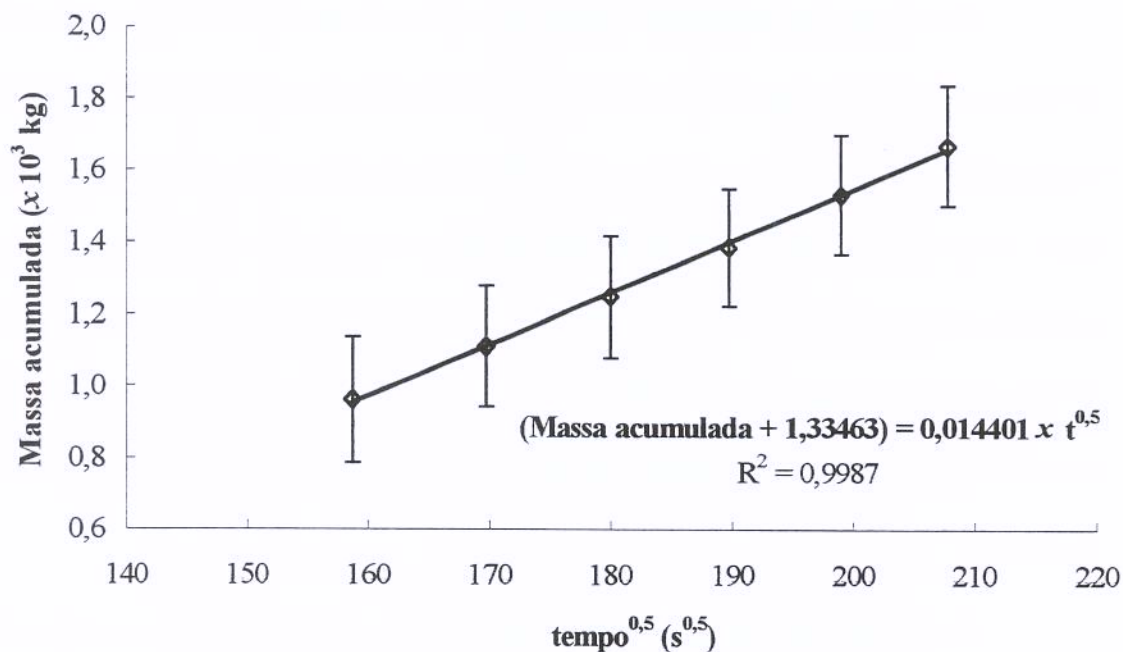


Figura 4.16. Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para 100 bar e 308 K.

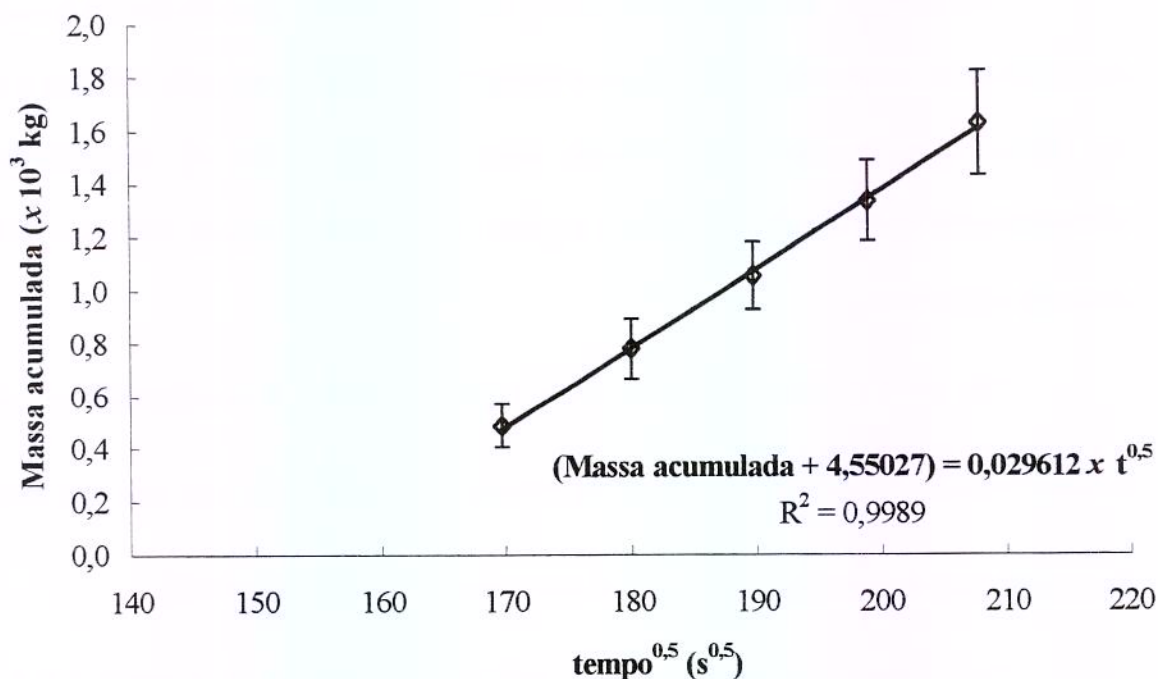


Figura 4.17. Perfil da massa acumulada em função da raiz quadrada do tempo, para 100 bar e 288 K.

Os valores dos coeficientes de difusão efetivo foram $(3,78 \pm 0,08) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para 100 bar e 308 K e $(0,198 \pm 0,001) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para 100 bar e 288 K. Os dois valores mostram a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. Uma observação que surge é que os valores são maiores que aqueles encontrados na literatura para outros materiais vegetais (Goto *et al.*, 1993; Reverchon *et al.*, 1993; Roy *et al.*, 1993; Goordarznia & Eikani, 1998; Zapata-Noreña, 1998; Del Valle *et al.*, 2000; Müller, 2002). A diferença poderia ser atribuída à alta concentração do óleo essencial no cravo-da-índia (19,5 a 21,7 % em massa).

Goodarznia & Eikani (1998), na modelagem e simulação da extração de óleos essenciais a partir de quatro materiais vegetais: três folhas (alecrim, manjerição, manjerona) e uma semente (alcaravia), e tendo como único parâmetro de ajuste o coeficiente de difusão

no sólido, concluíram que os maiores coeficientes são obtidos para a semente de alcaravia, atribuindo este fato à maior quantidade de óleo essencial que este material apresenta; facilitando a imediata disponibilidade de óleo essencial nos primeiros estágios do processo.

Um outro fator que poderia apoiar esta hipótese foi dada por Reverchon & Marrone (1997), que, mediante microscopia eletrônica, observaram que o óleo essencial de cravo-da-índia encontra-se localizado numa série de cavidades que provavelmente sejam as organelas de armazenamento do óleo, facilitando, assim, o óleo essencial de fácil acesso.

Portanto, a elevada presença de óleo de fácil acesso influi nos altos valores do coeficiente de difusão efetivo, pois desconsidera os efeitos da matriz vegetal (citoplasma, vacúolos, parede celular, etc.). Conclusões similares, para o caso da solubilidade de óleo essencial de cravo-da-índia, foram mencionadas por Reverchon & Marrone (1997), onde os valores de solubilidade medidas desde a matriz vegetal foram similares a aqueles com componentes puros. Assim, os resultados obtidos podem ser considerados aceitáveis.

Para o caso específico do cravo-da-índia, Zapata-Noreña (1998) encontrou valores do coeficiente de difusão efetivo na ordem de $(3,25 \text{ a } 5,25) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. A diferença com nossos valores poderia ser explicada pelas condições experimentais das determinações, tais como: características físicas do extrator e da célula de extração, condições do processo e do equipamento utilizado.

Das Figuras 4.18 e 4.19 pode-se observar que os dados experimentais são bem representados pelo modelo, justificado pelo coeficiente de correlação, mas embora este valor seja significativo, o ajuste dos dados deve ser avaliado pelo gráfico dos resíduos.

Nas Figuras 4.18 e 4.19, são apresentados os gráficos dos resíduos da massa acumulada.

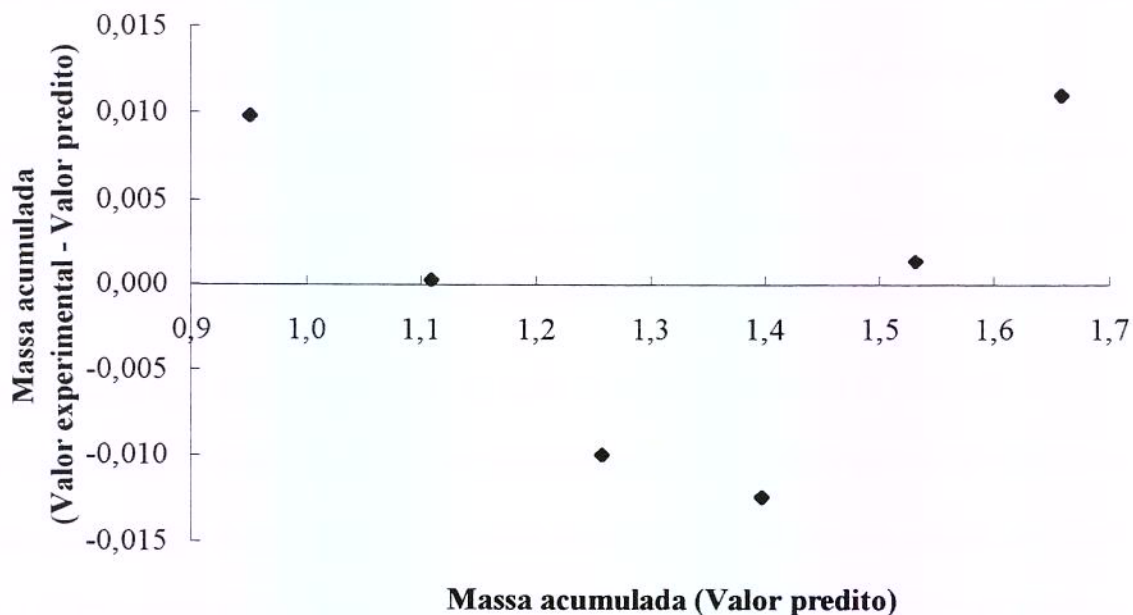


Figura 4.18. Gráfico dos resíduos da massa acumulada para 100 bar e 308 K.

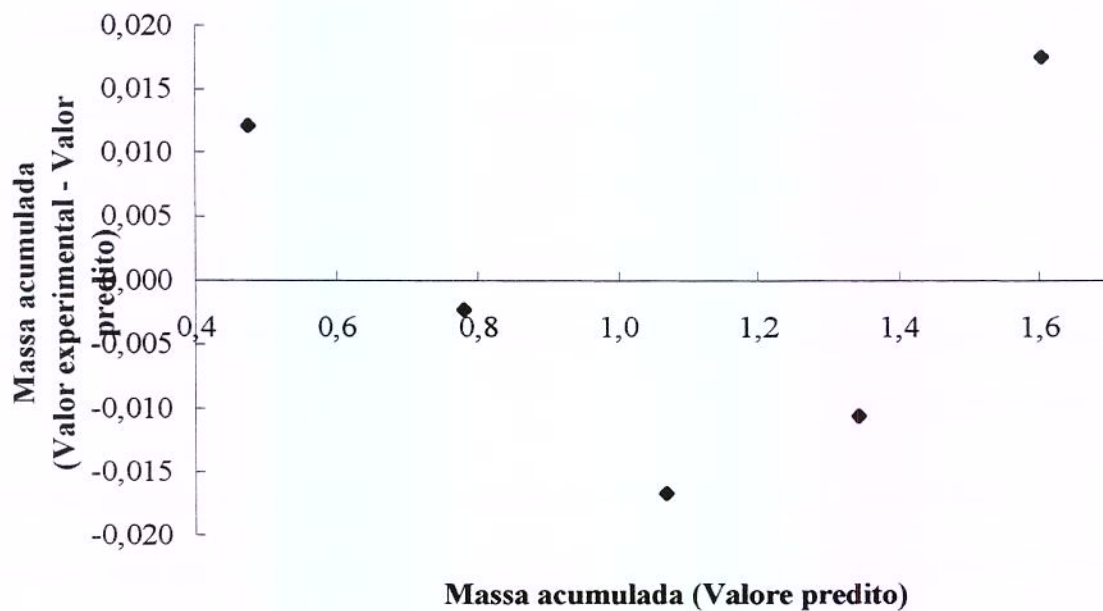


Figura 4.19. Gráfico dos resíduos da massa acumulada para 100 bar e 288 K.

A análise dos resíduos mostra que, mesmo com as novas considerações, existe uma tendência significativa para ambas condições. Similares resultados foram obtidos por Müller (2002), mas pode-se considerar que este fato não desmerece a metodologia.

4.4. Análise dos extratos obtidos nos diferentes experimentos.

Nos experimentos destinados à determinação do coeficiente de difusão efetivo a composição do óleo coletado foi analisada e os cromatogramas encontram-se no Apêndice G. As tabelas 4.5. e 4.6. mostram os resultados da fração mássica e molar, respectivamente, dos experimentos destinados à determinação do coeficiente de difusão efetivo.

Tabela 4.5. Composição do óleo de cravo-da-índia (fração mássica).

Experimentos		Componentes (fração mássica)			
		Eugenol	β -cariofileno	α -humuleno	Acetato de eugenila*
100 bar	Experimento 1	58,24	10,22	1,36	30,18
	308 K Experimento 2	66,22	12,65	1,71	19,42
	Experimento 3	64,56	10,70	1,45	23,29
	Experimento 4	58,35	12,54	1,61	27,50
	288 K Experimento 5	59,30	12,94	1,68	26,08
	Experimento 6	57,90	12,40	1,60	28,10

* Obtido por diferença.

Tabela 4.6. Composição do óleo de cravo-da-índia (fração molar).

Experimentos		Componentes (fração mássica)			
		Eugenol	β -cariofileno	α -humuleno	Acetato de eugenila*
100 bar	Experimento 1	0,6360	0,0897	0,0119	0,2624
	308K Experimento 2	0,7104	0,1090	0,0147	0,1659
	Experimento 3	0,6952	0,0926	0,0125	0,1997
	Experimento 4	0,6369	0,1100	0,0141	0,2390
	288K Experimento 5	0,6459	0,1132	0,0147	0,2262
	Experimento 6	0,6326	0,1089	0,0140	0,2444

* Obtido por diferença.

Foi determinado estatisticamente que não existe diferença significativa entre as frações dos componentes, nas duas condições experimentais. Mas, numericamente, pode-se observar que a 308 K a fração de eugenol é maior que para 288 K (se desconsiderarmos o experimento 1). No caso do acetato de eugenila as maiores frações são obtidas para 288 (líquido subcrítico). Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por Gopalakrishnan *et al.* (1990). As frações de β -cariofileno e α -humuleno são considerados quase próximas.

4.5. Determinação do coeficiente de difusão pseudo binário.

Se a mistura dos componentes majoritários que constituem o óleo essencial for considerada como um pseudo componente (Reverchon e Marrone, 1997), é possível calcular o coeficiente de difusão da mistura no CO₂, pelas equações que predizem a difusividade binária (Rodrigues, 1996; Zapata-Noreña, 1998).

Na Tabela 4.7 apresentam-se os valores do coeficiente de difusão pseudo binário, obtidos a partir da equação de Wilke-Chang (Eq. 2.1), sendo que os valores dos volumes molares do soluto e viscosidades do CO₂ encontram-se nas Tabelas H.2 e I.1, respectivamente.

Tabela 4.7. Valores preditos para o coeficiente de difusão pseudo-binário óleo essencial de cravo-da-índia – CO₂.

Experimentos		<i>D</i> _{Óleo essencial – CO₂} (10 ⁸ m ² /s)
100 bar	Experimento 1	1,0415
	308 K Experimento 2	1,0482
	Experimento 3	1,0494
	Experimento 4	0,6211
	288 K Experimento 5	0,6215
	Experimento 6	0,6214

Como poder ser observado do Item 4.3.4 e da Tabela 4.6, os valores dos coeficientes de difusão efetivo determinados experimentalmente são maiores que os coeficientes de difusão pseudo-binário, a 100 bar e 308 K e um pouco menores para 100 bar e 288 K. Estas diferenças poderiam ser atribuídas, possivelmente, ao processo da convecção natural, cuja força motriz estaria em função da diferença de densidades entre o óleo essencial e o CO₂.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O coeficiente de difusão efetivo do óleo essencial de cravo-da-índia foi determinado experimentalmente para uma pressão de 100 bar e temperaturas de 308 K e 288 K. O equipamento experimental foi uma célula de extração formada por 15 módulos, empacotada com cravo-da-índia moído (+48 a +80 mesh) com densidade aparente uniforme de $\pm 887 \text{ kg/m}^3$. O sistema foi considerado como um sólido pseudo-homogêneo.

O teor de óleo, expressos em % de fração mássica, obtido por esgotamento do material, foi de $21,7 \pm 0,6 \%$ para 308 K e $19,5 \pm 0,5 \%$ para 288 K, para uma pressão de 100 bar.

Foram avaliadas duas metodologias experimentais de determinação do coeficiente de difusão efetivo: (i) perfil da concentração de óleo no sólido e (ii) perfil da massa acumulada em função do tempo.

A metodologia do perfil da concentração de óleo no sólido não representou os dados experimentais, porque o perfil do sólido é sempre alterado pelo processo de despressurização, não sendo indicada para a determinação do coeficiente de difusão efetivo em altas pressões. Assim, só é possível determinar o coeficiente de difusão efetivo mediante a metodologia da massa acumulada em função do tempo.

Os valores dos coeficientes de difusão efetivo foram $(3,78 \pm 0,08) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para 100 bar e 308,15 K e $(0,198 \pm 0,001) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para 100 bar e 288,15 K.

Os principais constituintes do óleo de cravo-da-índia foram: eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila.

Para futuros estudos se sugere fazer a determinação segundo o seguinte procedimento:

1. Realizar um procedimento de extração normal até o tempo onde começa prevalecer a resistência interna (etapa dominada pela difusão).
2. Retirar o material e misturar-o completamente.
3. Com o mesmo material, realizar a determinação do coeficiente de difusão efetivo, segundo a metodologia da massa acumulada em função do tempo.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANGUS, B.; ARMSTRONG, B. & DE REUCK, K.M. **International thermodynamics tables of the fluid state**. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Thermodynamics and Thermo Chemistry. Oxford: Pergamon, 1976.
- [2] AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. Method of determining and expressing fineness of feed materials by sieving. ANSI/ASAE S319.3, jul. 1997. **ASAE Standards**, pp.547-550, 1998.
- [3] BARTON, P.; HUGHES, R.E. & HUSSEIN, M.M. Supercritical carbon dioxide extraction of peppermint and spearmint. **Journal of Supercritical Fluids**, v.5, pp.157, 1992. *Apud*: [36].
- [4] BIRD, R.B.; STEWART, W.E. & LIGHFOOT, N.E. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley and Sons Inc., 1960. 780p.
- [5] BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. Hamburg: Ed. Springer, 1994. 386p.
- [6] CABRAL, F.A. & MEIRELES-PETENATE, M.A.A. Modelagem matemática para um extrator de leito fixo para óleos essenciais. **In: XVII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos. Anais**. Nova Friburgo, 1990. pp. 23-26.
- [7] CARDOZO-FILHO, L. **Modelagem da extração supercrítica de óleos essenciais**. Campinas, 1999, 149p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [8] CLIFFORD, T. **Fundamentals of supercritical fluids**. New York: Oxford University Press, 1999. 210p.

- [9] CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2.ed. New York: Oxford University Press, 1975. 414p.
- [10] DEBENEDETTI, P. G. & REID, R.C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.32, n.12, pp.2034-2046, 1986.
- [11] DEL VALLE, J. M. & AGUILERA, J. M. Effect of substrate densification and CO₂ conditions on supercritical extraction of mushroom oleoresins. **Journal of Food Science**, v.54, n.1, pp.135-141, 1989.
- [12] DEL VALLE, J. M.; NAPOLITANO, P. & FUENTES, N. Estimation of relevant mass transfer parameters for the extraction of packed substrate beds using supercritical fluids. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v.39, pp.4720-4728, 2000.
- [13] FUNAZUKURI, T.; KONG, C.Y. & KAGEI, S. Binary diffusion coefficients of acetone in carbon dioxide at 308,2 K and 313,2 K in the pressure range from 7,9 to 40 MPa. **International Journal of Thermophysics**. v.21, n3, pp.651-669, 2000.
- [14] GERMER, S.P.M. **Extração de Óleo Essencial de Cravo-da-Índia em Leito Fixo com Dióxido de Carbono Líquido Subcrítico**. Campinas, 1989. 140p. (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [15] GOODARZANIA, I. & EIKANI, M.H. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation. **Chemical Engineering Science**. v.53. n.7, pp.1387-1395, 1998.
- [16] GOPALAKRISHNAN, N.; MENON, N. & MATHEW, A.G. Changes in the composition of clove oil during maturation. **Journal of Science of Food and Agriculture**. v.19, n.5, pp.190-192, 1982.
- [17] GOPALAKRISHNAN, N.; SHANTI, P.P. & NARAYANAN, C.S. Composition of clove (*Sisymbrium aromaticum*) bud oil extracted using carbon dioxide. **Journal of Science of Food and Agriculture**. v.50, n.1, pp.111-117, 1990.

- [18] GOTO, M.; SATO, M. & HIROSE, T. Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v.26, n.4, pp.401-407, 1993.
- [19] GUENTHER, E. **The essential oils**. 2.ed. New York: Krieger Publishing, 1972. *Apud*: [14]
- [20] HAUTHAL, W.H. Advances with supercritical fluids [Review]. **Chemosphere**. v.43, pp.123-135, 2001
- [21] HIGASHI, H.; IWAI, Y. & YASUHIKO, A. Solubilities and diffusion coefficients of high boiling compounds in supercritical carbon dioxide [Review]. **Chemical Engineering Science**. v.56, pp. 3027-3044, 2001.
- [22] JAUBERT, J.N.; GONÇALVES, M.M.; BARTH, D. A theoretical model to simulate supercritical fluid extraction: Application to the extraction of terpenes by supercritical extraction. **Industrial & Engineering Chemical Research**. v.39, n.12, pp.4991-5002, 2000.
- [23] KATZER, G. Gernot Katzer's Spice Pages: Cloves. 1999
<http://www-ang.kfunigraz.ac.at/~katzer/engl/index.html>. 08 dez. 2001.
- [24] KANDIAH, M. & SPIRO, M. Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with supercritical carbon dioxide. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, n.3, pp.328-338, 1990.
- [25] KING, M. B. & BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents**. England: Chapman e Hall, 1993. 325p.
- [26] McGEE, B. Encyclopedia of species: Clove. The Epicentre © 2000
<http://www.theepicentre.com/Spices/cloves.html>. 15 ago. 2001
- [27] McHUGH, M.A. & KRUKONIS, V.J. **Supercritical Fluid Extraction – Principles e Practice**. 2.ed. Butterworths, Boston, MA, 1994. 512p.
- [28] MEIRELES, M.A.A. **Tecnologia Supercrítica aplicado ao processamento de produtos naturais em leito fixo**. Campinas, 1999. FEA/UNICAMP.

- [29] MEIRELES, M.A.A. **Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de produtos naturais em leito fixo**. Campinas, 2001. Versão preliminar. FEA/UNICAMP.
- [30] MÜLLER, C.M.O. **Determinação do Coeficiente de Difusão de Massa Efetivo para o Sistema Capim –limão/CO₂**. Campinas, 2002. 142p Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [31] NAIK, S.N.; LENTZ, H. & MAHESHWARI, R.C. Extraction of perfumes and flavors from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. **Fluid Phase Equilibria**. v.49, pp.115, 1989.
- [32] NGUYEN, K.; BARTON, P. & SPENCER, J.S. Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla. **Journal of Supercritical Fluids**. v.4, 1991. *Apud*: [36].
- [33] POLETO, M. & REVERCHON, E. Comparison of models for supercritical fluid extraction of seed and essential oils in relation to the mass-transfer rate. **Industrial & Engineering Chemical Research**. v.35, pp.3680-3686, 1996.
- [34] RAYNIE, D.E. Meeting the natural products challenge with supercritical fluids. In: ABRAHAM, M.A. & KUNOL A.K. **Supercritical Fluids: Extraction and Pollution Prevention**. New Orleans: American Chemical Society, 1997. Cap. 5, pp.68-75.
- [35] REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. **American Institute of Chemical Engineers Journal**. v.42, n.6, pp.1765-1771, 1996.
- [36] REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **Journal of Supercritical Fluids**. v.10, pp.1-37, 1997.
- [37] REVERCHON, E. & MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: Isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**. v.52, n.20, pp.3421-3428, 1997.

- [38] REVERCHON, E.; DONSI, G. & SESTI OSSÈO, L. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.32, n.11, pp.2721-2726, 1993.
- [39] REVERCHON, E. & MARRONE, C. Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. **Journal of Supercritical Fluids**. v.19, pp.161-175, 2001.
- [40] RICHARD, H.M.J. Spices and condiments. In: MAARSE, H. **Volatile compounds in foods and beverages**. New York: Marcel Dekker, 1991. pp. 411-447.
- [41] ROCHA, M.A. Substâncias ativas das ervas medicinais. 1999
<http://www.geocities.com/Athens/Parthenon/5140/Substveg.htm> 21 nov. 2001.
- [42] RODRIGUES, V.M. **Efeito da Vazão do Solvente na Cinética de Extração e na Qualidade do Óleo de Cravo-da-Índia (Eugenia caryophyllus) obtido com CO₂ Liquefeito**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.
- [43] RODRIGUES, V.M.; SOUSA, E.M.; MONTEIRO, A.R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MEIRELES, M.A.A.; MARQUES, M.O. Determination of the Solubility of Extracts from Vegetable Raw Materials in Pressurized CO₂: a Pseudo Ternary Mixture Formed by Cellulosic structure + Solute + Solvent. **Journal of Supercritical Fluids**. v.22, n.1, pp.21-36, 2002.
- [44] ROSENGARTEN, F. **The Book of Spices**. Philadelphia: Livingston Pub. Co., 1969. 484p. *Apud*: [14]
- [45] ROY, C.B., GOTO, M. & HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.35, n.2, pp.607-611, 1996.
- [46] SAGIV, A.; BROSH, A. & ECKER, G. Z. Effect of Sherwood number on critical constants of diffusion. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v.41, n.12, pp.1729-1738, 1998.

- [47] SAITO, M.L. & SCRAMIN, S. **Plantas aromáticas e seu uso na agricultura**. Embrapa Meio Ambiente (Documento 20), 2000, 48p.
- [48] SANT'ANA, H.B. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado**. Campinas, 1996. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [49] SARAVACOS, G.D. Mass transfer properties of foods. In: RAO, M.A. & RIZVI, S.S.H. **Engineering Properties of Foods**. 2.ed. New York: M. Dekker, 1995. pp.169-221.
- [50] SIMÕES, C.M.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.; MENTZ, L.A. & PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: Da planta ao medicamento**. 3.ed. Porto Alegre: Editora da Universidade (UFRGS), 2001. 833p
- [51] SOVOVÁ, H. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**. v.49, n.3, pp.409-414, 1994
- [52] SOVOVÁ, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J. & JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. **Chemical Engineering Science**. v.49, n.15 pp.2499-2505, 1994.
- [53] SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculations of compressed carbon dioxide viscosities. **Industrial & Engineering Chemical Research**. v.32, pp.3162-3169, 1993.
- [54] TAYLOR, L.T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York: Wiley-Interscience, 1996. 181p.
- [55] VERNIN, G.; VERNIN, E.; METZGER, J.; PUJOL, L.; PARKANYI, C. CG-MS analysis of clove essential oils. In: **Spices, herbs and edible fungi**. London: Elsevier Science B. V., 1994. pp. 483-499. *Apud*. [56].

- [56] ZAPATA-NOREÑA, C. **Determinação da difusividade mássica efetiva do óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia Caryophyllus*), em CO₂ líquido, a diferentes condições de pressão e temperatura.** Campinas, 1998. 166p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [57] ZHOU, J.; LU, X.; WANG, Y. & SHI, J. Molecular dynamics investigation on the infinite dilute diffusion coefficients of organic compounds in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**. v.172, n.2, pp.279-291, 2000.

ANEXO A

O CRAVO-DA-ÍNDIA

A.1. Descrição botânica (Köhler, 2001).

Nome científico: *Eugenia caryophyllus* Spreng.

Sinônimos: *E. caryophyllata*, *E. aromatica*, *Caryophyllus aromaticus*, *Syzyium aromaticum*.

Família: Myrtaceae.

A árvore tropical do cravo-da-índia tem 12 m de altura. As flores são pequenas e produzidas em grande profusão em forma de grupos. As flores e as cascas são aromáticas. O fruto maduro assemelha-se à oliva, sendo menor. É vermelho-preto e vendido em estado seco e as flores secas por exposição aos raios solares (Figura A.1).

A.2. Óleo essencial de cravo-da-índia.

Moyler (1994) menciona que, comercialmente, o óleo é obtido a partir das folhas, dos botões e dos pedúnculos.

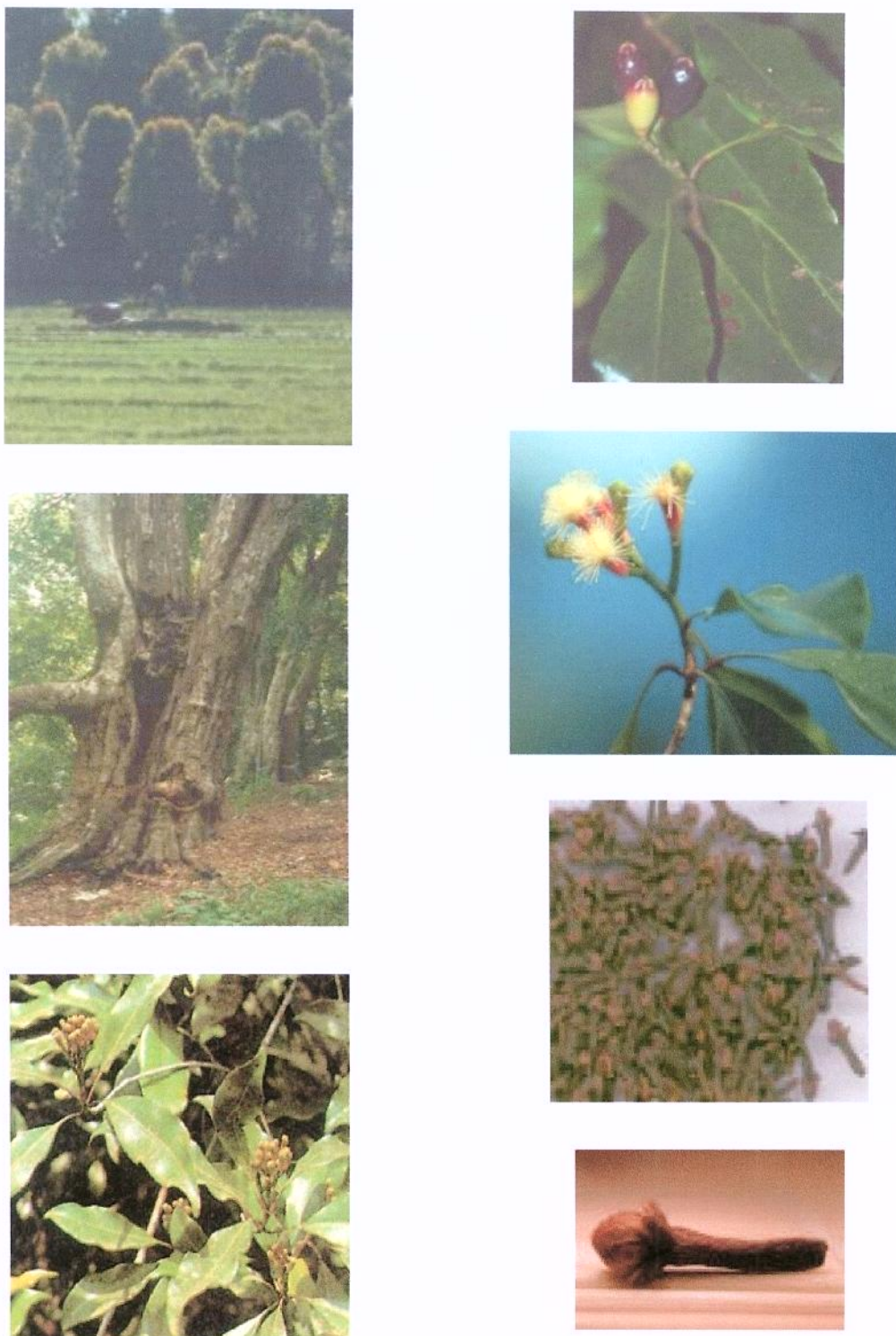


Figura A.1. O cravo-da-índia¹.

¹ <http://www-ang.kfunigraz.ac.at/~katzner/engl/index.html>

O rendimento médio em óleo essencial obtido a partir do cravo-da-índia varia de 15 a 20%, tendo propriedades altamente antioxidantes e antibactericidas, devido a seu principal constituinte, o eugenol (Richard, 1991). Em odontologia este óleo é usado como anestésico e às vezes como anti-séptico. Também usado em perfumes e sopas, em produtos de carne, conservas em salmoura, salsichas. Usados extensivamente em higiene oral e em cigarros (King & Bott, 1993).

A.2.1. Composição química do óleo de cravo-da-índia.

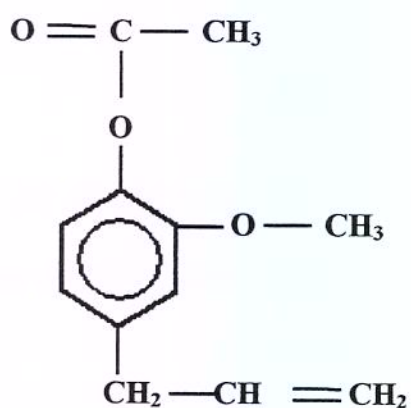
O óleo essencial é composto basicamente de eugenol (70 a 90 %), sendo o restante formado por β -cariofileno, metil-eugenol e outros compostos. Grande parte deste óleo (17%) encontra-se principalmente nos botões (Cassels, 1934).

Guenther (1961), citado por Gopalakrishnan *et al.* (1982), descreveu amplamente o óleo do cravo-da-índia e listou o eugenol, acetato de eugenila e cariofileno como os principais constituintes (Tabela A.1)

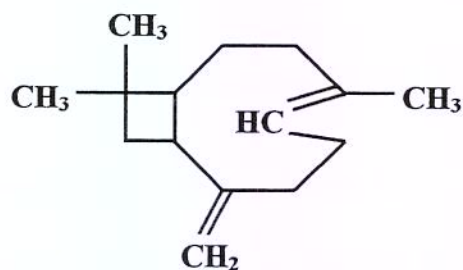
As fórmulas estruturais dos compostos encontrados no óleo essencial de cravo-da-índia estão demonstradas na Figura A.2.

Gopalakrishnan *et al.* (1984) analisaram a fração de hidrocarbonetos do óleo essencial e encontraram a presença de sesquiterpenos: α -cubebeno, α -copaeno, β -cariofileno, α -humuleno, γ -cadineno e δ -cadineno. Uchida *et al.* (1986) identificaram quatro álcoois sesquiterpenos, derivados do β -cariofileno no óleo essencial.

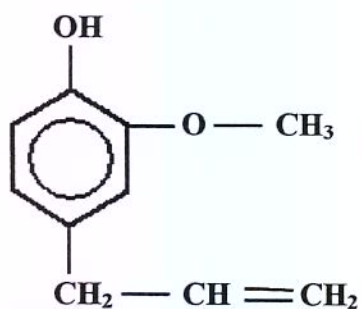
Acetato de eugenila



β -cariofileno



Eugenol



α -Humuleno

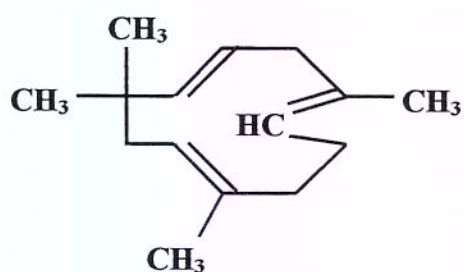


Figura A.2. Fórmulas estruturais dos compostos encontrados no óleo essencial de cravo-da-índia (Rodrigues, 1996).

Tabela A.1. Composição do óleo essencial de cravo-da-índia.

Componente	Fração Mássica	
	Pedúnculo	Botão
β -cariofileno	7,3-12,4	7,3-12,4
α -copaeno	0,1	0,1
α -cubebeno	0,2	0,2
α -humuleno	1,3	1,3
Óxido de cariofileno	0,3	0,2
Acetato de terpenila	0,2	0,2
Chavicol	0,1	0,1
Eugenol	76,4-84,8	73,5-79,7
Acetato de eugenila	1,5-8,0	4,5-10,7
Isoeugenol	0,2	0,2

Fonte: **Richard, 1991.**

A composição química do cravo-da-índia, em diferentes períodos de maturação, encontra-se na Tabela A.2. A concentração de óleo volátil e extrato etéreo não volátil é mínimo nos períodos de baixa maturação. A formação de óleo volátil é muito alta no segundo e terceiro mês, porém a formação de extrato etéreo não volátil continua através do período de maturação.

Tabela A.2. Composição química* de cravo-da-índia a diferentes períodos de maturação.

Composição	2 meses		3 meses		4 meses	
	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)
Umidade	67,6	-	68,6	-	71,3	-
Peso médio úmido	-	157,8	-	250,1	-	305,8
Seco	-	51,0	-	78,3	-	87,7
Longitude média	-	1,25	-	1,58	-	1,74
Óleo volátil	18,5	94,6	18,8	147,4	16,7	146,6
Extrato etéreo não volátil	12,5	64,0	11,2	88,2	11,6	101,9
Carboidrato hidrolisável total (amido)	7,3	37,3	8,7	68,7	11,5	101,1
Fibra crua	12,4	63,5	12,5	98,1	15,9	139,8
Proteína crua	6,8	35,1	6,9	53,8	6,9	60,4
Cinzas	5,4	27,5	5,6	43,9	6,5	57,7
Polifenóis						
Taninos totais	22,5	114,5	22,2	173,7	30,6	180,2
Taninos verdadeiros	13,6	69,2	11,3	88,7	8,5	78,4
Pelo método Polin Denis	14,9	75,8	14,4	112,6	14,0	123,1

Fonte: Gopalakrishnan *et al.*, 1982.

*Base: peso seco

Lawrence (1978), citado por Gopalakrishnan *et al.* (1982), menciona que o óleo de cravo contém: eugenol (70,1 %), β -cariofileno (4,8%), α -humuleno (0,55%), acetato de α -terpenila (0,1%), metil eugenol (0,2%), epóxido de humuleno (0,2%) e chavicol (0,3%). Apresentado também outros componentes em quantidades mínimas: hidrocarbonetos sesquiterpênicos, álcoois e óxidos, metil cetonas, álcoois alifáticos e ésteres. Koller (1981), citado por Muchalal & Crouzet (1985), identificou acetona, metanol, metil e etil acetato e cinco hidrocarbonetos monoterpênicos: α e β -pineno, limoneno, mirceno e α -terpineno. A presença de grandes quantidades de eugenol torna muito difícil a identificação de

componentes em menor quantidade. Embora estes componentes tenham um papel importante no aroma final do produto (Muchalal & Crouzet, 1985).

Muchalal & Crouzet (1985) identificaram os componentes voláteis da fração neutra (produto da remoção de componentes fenólicos) do óleo essencial de cravo-da-índia extraído por destilação por arraste a vapor (Tabela A.3).

Tabela A.3. Componentes voláteis identificados na fração neutra do óleo do cravo-da-índia extraído por destilação por arraste a vapor.

I. Hidrocarbonetos.		
α -tujeno	β -pineno	Mirceno
α -cubebeno	α -copaeno	β -cariofileno
α -humuleno	γ -muroleno	α -muroleno
β -selineno	δ -cadineno	Cubebeno
γ -cadineno	Calameneno	
II. Aldeídos e Cetonas.		
Hexanal	2-Hexanona	2-Heptanona
2-Octanona	6-Metil-5-hepteno-2-ona	Fenchona
2-Nonanona-1	Furaldeído	Benzaldeído
5-Metil-furaldeído	Acetofenona	Geranial
Cuminaldeído	3-Metoxibenzaldeído	
III. Ésteres.		
Benzoato de metila	Benzoato de etila	Benzoato de propila
Palmitato de metila	Acetato de eugenila	Estearato de propila
Linoleato de metila	Benzoato de benzila	Silicilato de benzila
IV. Álcoois.		
Palustrol	α -cadinol	
V. Lactonas.		
γ -decalactona		

Fonte: Muchalal e Crouzet, 1985.

A.2.2. Propriedades físico-químicas.

O óleo essencial de cravo-da-índia é de cor castanha pálido. Tem um odor fresco, intenso, suavemente floral, ardente e picante. A porcentagem mínima perceptível é de 0,2 mg % (ppm).

A análise físico-química do óleo essencial obtido a diferentes períodos de maturação (Tabela A.4) revela um incremento na concentração do eugenol e uma diminuição do acetato de eugenila. A concentração de cariofileno permaneceu mais ou menos constante (Gopalakrishnan *et al.*, 1982).

Tabela A.4. Características físico-químicas do óleo de cravo-da-índia para diferentes períodos de maturação.

Propriedade	Estado de maturação		
	2 meses	3 meses	4 meses
Densidade específica	1,0244	1,0290	1,0395
Índice de refração	1,5215	1,525	1,5264
Eugenol	48,2 %	54,3 %	68,2 %
Acetato de eugenila	26,0 %	21,0 %	9,0 %
Cariofileno	10,9 %	12,1 %	11,2 %

Fonte: Gopalakrishnan *et al.*, 1982.

A variação na composição do óleo essencial afeta de fato as características físicas. O índice de refração e a densidade específica mostraram um gradual aumento (Gopalakrishnan *et al.*, 1982).

O acetato de eugenila apresentou uma diminuição especialmente no último período, indicando uma possível conversão a eugenol. O cariofileno apresentou um incremento na concentração na fase do início do crescimento e permaneceu constante (Gopalakrishnan *et al.*, 1982).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- CASSELLS, C. **An Introduction to Plant Biochemistry**. Great Britain: Editorial Edinburgh, 1934.
- GOPALAKRISHNAN, N.; NARAYANAN, C.S. & MATHEW, A.G. Sesquiterpene hydrocarbons from clove oil. **Food Science & Technology**, v.17, n.1, pp.42-43, 1984.
- GOPALAKRISHNAN, N.; MENON, N & MATHEW, A.G. Changes in the composition of clove oil during maturation. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v.19, n.5, pp.190-192, 1982.
- KING, M. B. & BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents**. England: Chapman e Hall, 1993. 325p.
- KÖHLER, F. E. **Köhler'S Medizinal Pflanzen In Naturgetreuen Abbildungen Mit Kurz Erläuterndem Texte**. <http://www-ang.kfunigraz.ac.at/~katzer/engl/index.html>. 30 nov. 2001.
- MOYLER, D. A. Spices recent advances. In: CHARALAMBUS, G. **Spices, herbs and edible fungi**. 1.ed. London: Elsevier Science B. V., 1994. pp.1-70.

- MUCHALAL, M. & CROUZET, J. Volatile components of clove essential oil (*Eugenia caryophyllus* Spreng): neutral fraction. **Agricultural and Biological Chemistry**. v.49, n.6, pp.1583-1589, 1985.
- RICHARD, H. M. J. Spices and condiments. In: MAARSE, H. **Volatile compounds in foods and beverages**. New York: Marcel Dekker Inc., 1991. p. 411-447.
- RODRIGUES, V.M.N. **Efeitos da vazão do solvente na cinética de extração e na qualidade do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) obtidos com CO₂ liquefeito**. Campinas, 1996. 101p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- UCHIDA, T.; MATSUBARA Y. & ADACHI, A. High-boiling constituents of clove oil (*Eugenia caryophyllata* thunb) and hop oil (*Humulus lupulus* linn). **Agricultural and Biological Chemistry**. v.50, n.7. pp.1903-1904,1986.

ANEXO B

Obtenção da equação da massa acumulada (m_t)

A quantidade de massa acumulada de óleo essencial (m_t) que sai do leito num tempo t , é dada por:

$$\frac{dm_t}{dt} = \left[-D_{ax} \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right]_{z=0} \quad \text{Eq. B.1}$$

$$\text{Mas: } C = \frac{m}{V} \text{ e } X = \frac{m}{m_{m.p.}} \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{m_{m.p.}}{V} \frac{\partial X}{\partial z}$$

$$\frac{\partial X}{\partial z} = (x_{(z,t=0)} - x_{(z=0,t)}) \frac{\partial \Psi}{\partial z}$$

$$\frac{dm_t}{dt} = \left[-D_{ax} \cdot A \cdot \frac{m_{m.p.}}{V} (x_{(z,t=0)} - x_{(z=0,t)}) \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right]_{z=0} \quad \text{Eq. B.2}$$

$$\text{Da Eq. 3.4 obtemos: } \frac{\partial \Psi}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{1}{\sqrt{D_{ax} \cdot t \cdot \pi}}$$

$$\frac{dm_t}{dt} = -D_{ax} \cdot \frac{m_{m.p.}}{L} (x_{(z,t=0)} - x_{(z=0,t)}) \frac{1}{\sqrt{D_{ax} \cdot \pi}} \frac{1}{\sqrt{t}}$$

$$\int_{m_t}^0 dm_t = -D_{ax} \cdot \frac{m_{m.p.}}{L} (x_{(z,t=0)} - x_{(z=0,t)}) \frac{1}{\sqrt{D_{ax} \cdot \pi}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}} dt$$

$$m_t = 2 \cdot \frac{m_{m.p.}}{L} \cdot (x_{(z,t=0)} - x_{(z=0,t)}) \cdot \left(\frac{D_{ax}}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq. B.3}$$

Mas:

$$m_{(z,t=0)} = x_{(z,t=0)} \cdot m_{m.p.} \quad \text{Eq. B.4}$$

Dividindo Eq. B.3 entre B.4:

$$\frac{m_t}{m_o} = \frac{2}{L} \cdot \frac{(x_{(z,t=0)} - x_{(z=0,t)})}{x_{(z,t=0)}} \cdot \left(\frac{D_{aX}}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq. B.5}$$

Considerando $x_{(z=0,t)} = 0$, obtemos:

$$m_t = \frac{2}{L} \cdot m_o \cdot \left(\frac{D_{aX}}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq. B.6}$$

Notação:

A = Área transversal do leito (m^2).

C = Concentração de soluto (kg/m^3).

D_{aX} = Coeficiente de difusão efetivo (m^2/s).

L = Comprimento do leito (m).

m = Massa de soluto (kg).

$m_{m.p.}$ = Massa total da matéria prima (kg).

m_t = Massa de soluto que sai do leito num tempo t (kg).

X = Razão mássica de soluto (kg óleo/ kg matéria prima).

t = tempo (segundos).

V = Volume do leito (kg/m^3)

z = coordenada axial.

Gregas:

Ψ = Concentração adimensional, definida pela Eq. 3.4.

APÊNDICE A

Curvas de calibração dos componentes do óleo essencial de cravo-da-índia.

A.1. Eugenol.

Tabela A.1. Curva de calibração do Eugenol.

Fração mássica (C) (10 ³ mg eugenol /mg acetato de etila)	Área relativa
5,29	144579
3,96	110598
2,62	76617
1,97	53625
1,31	38005

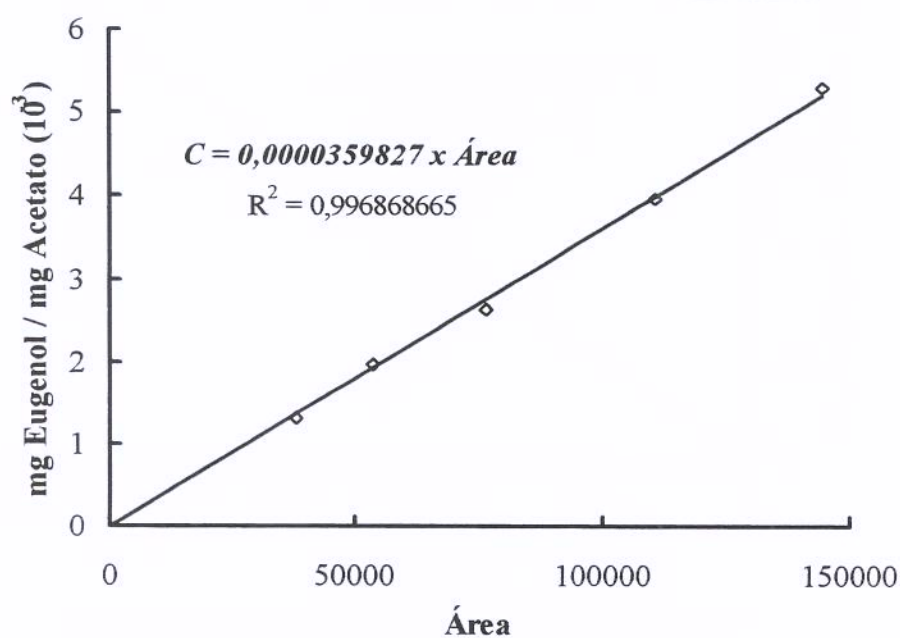
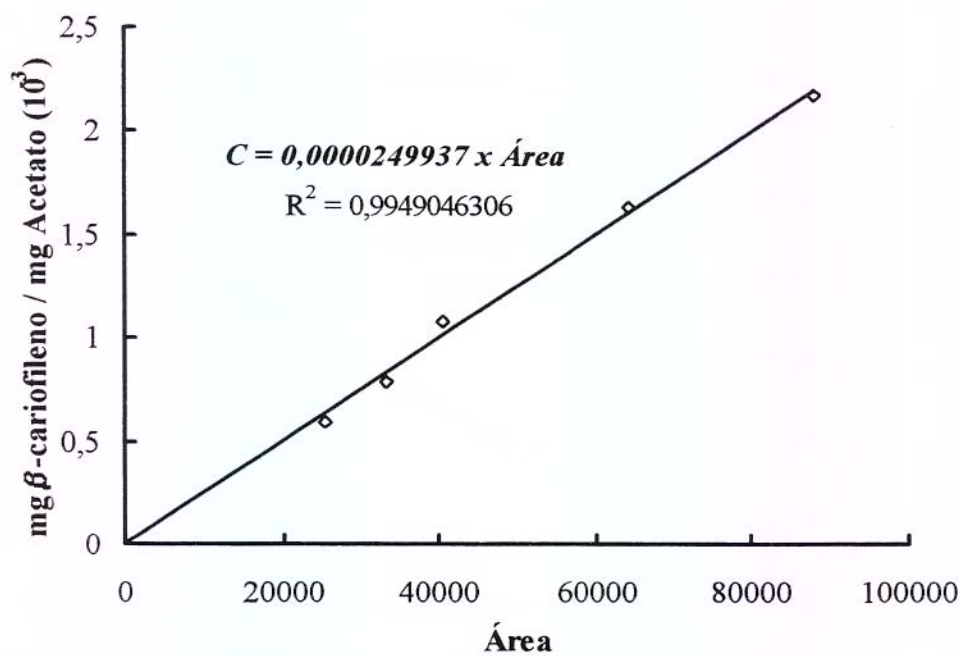


Figura A.1. Curva de calibração do Eugenol.

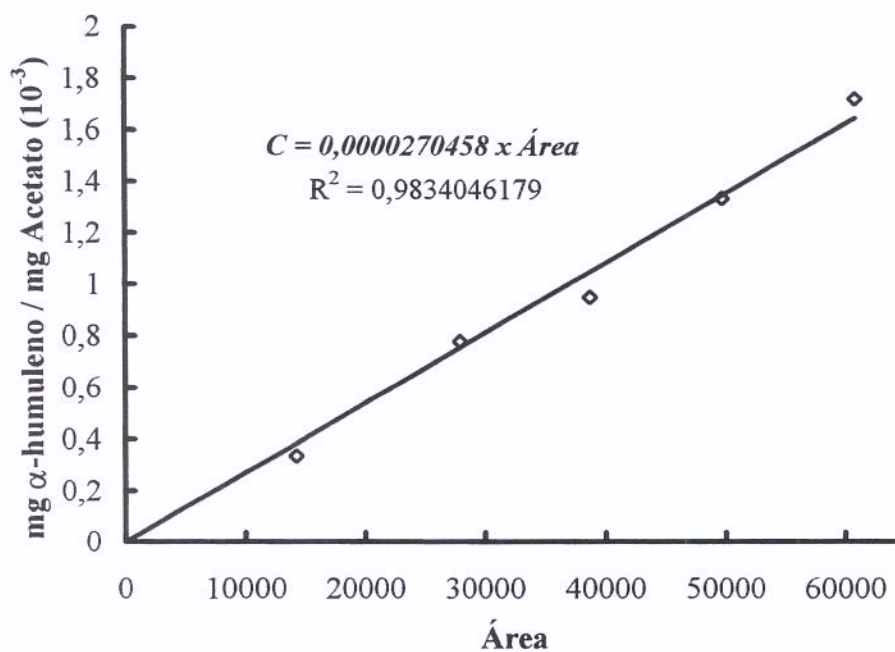
A.2. β -cariofileno.Tabela A.2. Curva de calibração do β -cariofileno

Fração mássica (C) (10 ³ mg β -cariofileno /mg acetato de etila)	Área relativa
2,1811	87999
1,6296	64275
1,078	40551
0,7862	33246
0,5933	25321

Figura A.2. Curva de calibração do β -cariofileno.

A.3. α -humuleno.Tabela A.3. Curva de calibração do α -humuleno.

Fração mássica (C) (10^3 mg α -humuleno/mg acetato de etila)	Área relativa
1,7200	60826
1,3334	49763
0,9469	38700
0,7779	27940
0,3344	14178

Figura A.3. Curva de calibração α -humuleno.

APÊNDICE B

Resultados dos testes preliminares

B.1. Efeitos da pressurização e despressurização sobre a distribuição inicial e final do soluto.

massa inicial / massa final			
Módulo	Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C
1	0,8433	0,9602	0,9326
2	0,8906	1,0106	1,0172
3	1,0403	1,0028	1,0076
4	1,0228	0,9932	1,0075
5	1,0203	0,9899	0,9965
6	1,0230	0,9945	0,9925
7	1,0192	1,0126	1,0015
8	1,0188	1,0293	1,0344
9	1,0309	1,0278	1,0307
10	1,0358	1,0231	1,0233
11	1,0179	1,0135	1,0215
12	1,0130	1,0045	1,0166
13	1,0035	0,9967	1,0002
14	0,9932	0,9789	0,9838
15	0,8553	0,8036	0,8245

B.2. Perfil da concentração adimensional em diferentes tempos de processo.

Módulo	Experimento a 7 horas	Experimento a 12 horas
1	0,8352	0,8506
2	0,8580	0,8635
3	0,8726	0,8796
4	0,9139	0,8958
5	1,0157	0,9177
6	1,0144	0,9345
7	1,0122	0,9701
8	1,0082	1,0064
9	1,0121	1,0074
10	1,0297	1,0090
11	1,0275	1,0131
12	1,0092	1,0008
13	1,0011	0,9965
14	0,9885	0,9741
15	0,8273	0,8163

B.3. Perfil da massa acumulada em função do tempo para diferentes tempos de processo.

Tempo ($\times 60s$)	Tempo^{0,5} ($s^{0,5}$)	Ensaio 7 horas	Ensaio 12 horas
60	60,00	0,1851	0,0806
120	84,85	0,3836	0,1965
180	103,92	0,5815	0,3543
240	120,00	0,8283	0,6672
300	134,16	1,1238	0,8698
360	146,97	1,3697	1,0182
420	158,75	1,6244	1,1607
480	169,71	-	1,304
540	180,00	-	1,4415
600	189,74	-	1,5721
660	199,00	-	1,7199
720	207,85	-	1,852

APÊNDICE C

Dados do perfil da concentração no sólido.

C.1. Dados experimentais para 100 bar – 308 K.

Tabela C.1. Dados do perfil da concentração no sólido (Experimento 1).

Módulo	Massa	Massa	Perda	%	$\frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}}$
	Inicial (g)	Final (g)	(g)	Perda	
1	5,3520	4,5525	0,7995	14,94	0,851
2	7,2225	6,2367	0,9858	13,65	0,864
3	7,2521	6,3791	0,8730	12,04	0,880
4	7,1203	6,3783	0,7420	10,42	0,896
5	7,2064	6,6131	0,5933	8,23	0,918
6	7,2033	6,7316	0,4717	6,55	0,935
7	6,8592	6,6544	0,2048	2,99	0,970
8	7,4753	7,5235	-0,0482	-0,64	1,006
9	7,1757	7,2286	-0,0529	-0,74	1,007
10	7,1800	7,2448	-0,0648	-0,90	1,009
11	7,1340	7,2274	-0,0934	-1,31	1,013
12	7,1052	7,1110	-0,0058	-0,08	1,001
13	8,0132	7,9854	0,0278	0,35	0,997
14	6,5463	6,3769	0,1694	2,59	0,974
15	10,8996	8,8970	2,0026	18,37	0,816
Total	109,7451	103,1403	6,6048	6,02	

Tabela C.2. Dados do perfil da concentração no sólido (Experimento 2).

Módulo	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda (g)	% Perda	$\frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}}$
1	5,3556	4,5152	0,8404	15,69	0,843
2	7,2244	6,1099	1,1145	15,43	0,846
3	7,2537	6,2498	1,0039	13,84	0,862
4	7,1190	6,2396	0,8794	12,35	0,876
5	7,2055	6,4226	0,7829	10,87	0,891
6	7,2071	6,5290	0,6781	9,41	0,906
7	6,8362	6,1791	0,6571	9,61	0,904
8	7,4767	7,3126	0,1641	2,19	0,978
9	7,1765	7,3658	-0,1893	-2,64	1,026
10	7,1787	7,3737	-0,1950	-2,72	1,027
11	7,1329	7,3254	-0,1925	-2,70	1,027
12	7,1026	7,3141	-0,2115	-2,98	1,030
13	8,0145	8,1811	-0,1666	-2,08	1,021
14	6,5491	6,6467	-0,0976	-1,49	1,015
15	10,8880	9,7726	1,1154	10,24	0,898
Total	109,7205	103,5372	6,1833	5,64	

Tabela C.3. Dados do perfil da concentração no sólido (Experimento 3).

Módulo	Massa	Massa	Perda	%	massa final
	Inicial (g)	Final (g)	(g)	Perda	massa inicial
1	5,3591	4,5133	0,8458	15,78	0,842
2	7,2225	6,1600	1,0625	14,71	0,853
3	7,2528	6,2752	0,9776	13,48	0,865
4	7,1189	6,2243	0,8946	12,57	0,874
5	7,2078	6,4198	0,7880	10,93	0,891
6	7,2079	6,5727	0,6352	8,81	0,912
7	6,8331	6,3409	0,4922	7,20	0,928
8	7,4781	7,4093	0,0688	0,92	0,991
9	7,1773	7,3419	-0,1646	-2,29	1,023
10	7,1781	7,4011	-0,2230	-3,11	1,031
11	7,1332	7,3974	-0,2642	-3,70	1,037
12	7,1031	7,2320	-0,1289	-1,81	1,018
13	8,0160	8,1851	-0,1691	-2,11	1,021
14	6,5490	6,5447	0,0043	0,07	0,999
15	10,8911	9,3612	1,5299	14,05	0,860
Total	109,7280	103,3789	6,3491	5,79	

C.2. Dados experimentais para 100 bar – 288 K.**Tabela C.4 Dados do perfil da concentração no sólido (Experimento 4).**

Módulo	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda (g)	% Perda	<u>massa final</u> massa inicial
1	5,3533	5,5985	-0,2452	-4,58	1,046
2	7,2220	7,3742	-0,1522	-2,11	1,021
3	7,2529	7,1699	0,0830	1,14	0,989
4	7,1186	6,9524	0,1662	2,33	0,977
5	7,2081	6,6811	0,5270	7,31	0,927
6	7,2082	6,4268	0,7814	10,84	0,892
7	6,8339	5,8626	0,9713	14,21	0,858
8	7,4775	6,3311	1,1464	15,33	0,847
9	7,1778	5,9862	1,1916	16,60	0,834
10	7,1777	5,8371	1,3406	18,68	0,813
11	7,1337	5,7886	1,3451	18,86	0,811
12	7,1038	5,6970	1,4068	19,80	0,802
13	8,0159	6,4116	1,6043	20,01	0,800
14	6,5489	5,2031	1,3458	20,55	0,794
15	10,8914	8,5356	2,3558	21,63	0,784
Total	109,7237	95,8558	13,8679	12,64	

Tabela C.5. Dados do perfil da concentração no sólido (Experimento 5).

Módulo	Massa	Massa	Perda	%	$\frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}}$
	Inicial (g)	Final (g)	(g)	Perda	
1	5,3511	5,6012	-0,2501	-4,67	1,047
2	7,2235	7,1959	0,0276	0,38	0,996
3	7,2523	7,1294	0,1229	1,69	0,983
4	7,1175	6,9102	0,2073	2,91	0,971
5	7,2080	6,6159	0,5921	8,21	0,918
6	7,2065	6,4696	0,7369	10,23	0,898
7	6,8343	5,9300	0,9043	13,23	0,868
8	7,4774	6,4074	1,0700	14,31	0,857
9	7,1783	6,0728	1,1055	15,40	0,846
10	7,1762	5,8989	1,2773	17,80	0,822
11	7,1333	5,7551	1,3782	19,32	0,807
12	7,1029	5,6113	1,4916	21,00	0,790
13	8,0155	6,3675	1,6480	20,56	0,794
14	6,5497	5,1237	1,4260	21,77	0,782
15	10,8916	8,4853	2,4063	22,09	0,779
Total	109,7181	95,5742	14,1439	12,89	

Tabela C.6. Dados do perfil da concentração no sólido (Experimento 6).

Módulo	Massa	Massa	Perda	%	massa final
	Inicial (g)	Final (g)	(g)	Perda	massa inicial
1	5,3564	5,5567	-0,2003	-3,74	1,037
2	7,2282	7,3804	-0,1522	-2,11	1,021
3	7,2559	7,2488	0,0071	0,10	0,999
4	7,1131	6,9884	0,1247	1,75	0,982
5	7,2083	6,8468	0,3615	5,02	0,950
6	7,2074	6,3625	0,8449	11,72	0,883
7	6,8346	5,7961	1,0385	15,19	0,848
8	7,4772	6,2544	1,2228	16,35	0,836
9	7,1733	5,8978	1,2755	17,78	0,822
10	7,1756	5,7923	1,3833	19,28	0,807
11	7,1330	5,6915	1,4415	20,21	0,798
12	7,1039	5,6523	1,4516	20,43	0,796
13	8,0159	6,3515	1,6644	20,76	0,792
14	6,5499	5,1523	1,3976	21,34	0,787
15	10,8918	8,4552	2,4366	22,37	0,776
Total	109,7245	95,4270	14,2975	13,03	

APÊNDICE D

Dados do perfil da massa acumulada em função do tempo.

D.1. Dados experimentais para 100 bar – 308 K.

Tabela D.1. Perfil da massa acumulada em função do tempo (Experimento 1).

Frasco	Tempo acumulado	$t^{0,5}$ $s^{0,5}$	Frasco (g)	+ Óleo (g)	Massa Óleo (g)	Acumulado (g)
1	60	60,00	30,6534	30,734	0,0806	0,0806
2	120	84,85	29,9910	30,1069	0,1159	0,1965
3	180	103,92	29,7969	29,9547	0,1578	0,3543
4	240	120,00	29,8875	30,2004	0,3129	0,6672
5	300	134,16	30,3660	30,5686	0,2026	0,8698
6	360	146,97	29,6777	29,8261	0,1484	1,0182
7	420	158,75	29,9747	30,1172	0,1425	1,1607
8	480	169,71	29,8694	30,0127	0,1433	1,3040
9	540	180,00	29,9479	30,0854	0,1375	1,4415
10	600	189,74	29,4665	29,5971	0,1306	1,5721
11	660	199,00	30,3325	30,4803	0,1478	1,7199
12	720	207,85	29,5597	29,6918	0,1321	1,8520
Despressurização	-	-	30,3157	34,003	3,6873	-
TOTAL					5,5393	gramas

Tabela D.2. Perfil da massa acumulada em função do tempo (Experimento 2).

Frasco	Tempo acumulado	$t^{0,5}$ $s^{0,5}$	Frasco (g)	+ Óleo (g)	Massa Óleo (g)	Acumulado (g)
1	60	60,00	29,9370	29,9573	0,0203	0,0203
2	120	84,85	29,7196	29,8002	0,0806	0,1009
3	180	103,92	29,9836	30,0950	0,1114	0,2123
4	240	120,00	30,1660	30,3059	0,1399	0,3522
5	300	134,16	29,2668	29,4300	0,1632	0,5154
6	360	146,97	29,9522	30,1157	0,1635	0,6789
7	420	158,75	30,0106	30,1652	0,1546	0,8335
8	480	169,71	30,4667	30,6414	0,1747	1,0082
9	540	180,00	29,4829	29,6454	0,1625	1,1707
10	600	189,74	29,3452	29,5001	0,1549	1,3256
11	660	199,00	29,8175	29,9728	0,1553	1,4809
12	720	207,85	30,4673	30,6223	0,1550	1,6359
Despressurização	-	-	29,9798	31,4715	1,4917	-
TOTAL					3,1276	gramas

Tabela D.3. Perfil da massa acumulada em função do tempo (Experimento 3).

Frasco	Tempo acumulado	$t^{0,5}$ $s^{0,5}$	Frasco (g)	+ Óleo (g)	Massa Óleo (g)	Acumulado (g)
1	60	60,00	29,9043	29,9456	0,0413	0,0413
2	120	84,85	29,1494	29,2306	0,0812	0,1225
3	180	103,92	30,3946	30,5579	0,1633	0,2858
4	240	120,00	29,9111	30,0956	0,1845	0,4703
5	300	134,16	30,0155	30,1609	0,1454	0,6157
6	360	146,97	29,5470	29,685	0,1380	0,7537
7	420	158,75	29,4303	29,5665	0,1362	0,8899
8	480	169,71	30,4156	30,5424	0,1268	1,0167
9	540	180,00	29,9298	30,044	0,1142	1,1309
10	600	189,74	30,7346	30,8623	0,1277	1,2586
11	660	199,00	29,9165	30,0548	0,1383	1,3969
12	720	207,85	30,1803	30,3045	0,1242	1,5211
Despressurização	-	-	30,6821	31,9585	1,2764	-
TOTAL					2,7975	gramas

D.2. Dados experimentais para 100 bar – 288 K.**Tabela D.4. Perfil da massa acumulada em função do tempo (Experimento 4).**

Frasco	Tempo acumulado	$t^{0,5}$ $s^{0,5}$	Frasco (g)	+ Óleo (g)	Massa Óleo (g)	Acumulado (g)
1	60	60,00	30,1654	30,1656	0,0002	0,0002
2	120	84,85	30,3127	30,3158	0,0031	0,0033
3	180	103,92	29,8169	29,8184	0,0015	0,0048
4	240	120,00	29,8511	29,8547	0,0036	0,0084
5	300	134,16	30,4252	30,4366	0,0114	0,0198
6	360	146,97	30,4596	30,558	0,0984	0,1182
7	420	158,75	29,3676	29,4824	0,1148	0,2330
8	480	169,71	29,8381	30,0081	0,1700	0,4030
9	540	180,00	30,0138	30,2887	0,2749	0,6779
10	600	189,74	30,6831	30,9581	0,2750	0,9529
11	660	199,00	29,5598	29,8318	0,2720	1,2249
12	720	207,85	29,8720	30,1289	0,2569	1,4818
Despressurização	-	-	30,7348	39,4021	8,6673	-
TOTAL					10,1491	gramas

Tabela D.5. Perfil da massa acumulada em função do tempo (Experimento 5).

Frasco	Tempo acumulado	$t^{0,5}$ $s^{0,5}$	Frasco (g)	+ Óleo (g)	Massa Óleo (g)	Acumulado (g)
1	60	60,00	30,0113	30,0127	0,0014	0,0014
2	120	84,85	30,0088	30,0155	0,0067	0,0081
3	180	103,92	30,6077	30,6224	0,0147	0,0228
4	240	120,00	30,0102	30,0362	0,0260	0,0488
5	300	134,16	29,9917	30,0417	0,0500	0,0988
6	360	146,97	29,3814	29,4737	0,0923	0,1911
7	420	158,75	29,9297	30,0416	0,1119	0,3030
8	480	169,71	30,1149	30,3028	0,1879	0,4909
9	540	180,00	30,1011	30,3625	0,2614	0,7523
10	600	189,74	29,2505	29,5035	0,2530	1,0053
11	660	199,00	30,1636	30,4268	0,2632	1,2685
12	720	207,85	30,3664	30,6389	0,2725	1,5410
Despressurização	-	-	30,7975	40,0158	9,2183	-
TOTAL					10,7593	gramas

Tabela D.6. Perfil da massa acumulada em função do tempo (Experimento 6).

Frasco	Tempo acumulado	$t^{0,5}$ $s^{0,5}$	Frasco (g)	+ Óleo (g)	Massa Óleo (g)	Acumulado (g)
1	60	60,00	29,9475	29,9495	0,0020	0,0020
2	120	84,85	29,6773	29,7135	0,0362	0,0382
3	180	103,92	29,9835	30,0083	0,0248	0,0630
4	240	120,00	29,9122	29,9512	0,0390	0,1020
5	300	134,16	30,3330	30,4010	0,0680	0,1700
6	360	146,97	29,4841	29,5751	0,0910	0,2610
7	420	158,75	29,3779	29,5169	0,1390	0,4000
8	480	169,71	29,6625	29,8305	0,1680	0,5680
9	540	180,00	29,4288	29,7638	0,3350	0,9030
10	600	189,74	29,3465	29,6403	0,2938	1,1968
11	660	199,00	29,9764	30,2823	0,3059	1,5027
12	720	207,85	29,8710	30,2121	0,3411	1,8438
13	-	-	29,2668	38,9412	9,6744	-
TOTAL					11,5182	Gramas

APÊNDICE E

Roteiro de cálculo do coeficiente de difusão efetivo.

- i. Para obter-se o ajuste da equação 3.6 aos dados experimentais, só foram considerados os dados que seguem o comportamento de linha reta.
- ii. A inclinação da reta será igual a:

$$Inclinação = \frac{2 \cdot m_o}{L} \sqrt{\frac{D_{ax}}{\pi}} \quad \text{Eq. D.1}$$

Desde onde é obtida a Difusividade efetiva (D_{ax}):

$$D_{ax} = \left(\frac{Inclinação \cdot L}{2 \cdot m_o} \right)^2 \cdot \pi \quad \text{Eq. D.2}$$

- iii. Os dados necessários para o cálculo são:

L = Comprimento do leito (m) (0,3629 m)

m_o = Massa de óleo inicial (kg)

APÊNDICE F

Resultados para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo.

F.1. Condições experimentais: 100 bar – 308 K.

Regression Summary for Dependent Variable: MEDIA (100_35.sta)

R= ,99932622 R²= ,99865290 Adjusted R²= ,99831613

F(1,4)=2965,3 p<,00000 Std.Error of estimate: ,01085

Analysis of Variance; DV: MEDIA (100_35.sta)

	Sums of	Mean		
	Squares	df	Squares	F
Regress.	0,34933	1	0,34933	2965,347
Residual	0,000471	4	0,000118	
Total	0,349801			

	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(16)	p-level
Intercpt			-1,33463	0,381236	-3,50079	0,002959
RAIZ_T_	0,867814	0,124222	0,014401	0,002061	6,98598	3,07E-06

	Observed Value	Predictd Value	Standard Residual	Standard Pred. v.	Standard Residual	Std.Err. Pred.Val	Deleted Residual
1	0,961367	0,951575	0,009792	-1,38525	0,902146	0,008053	0,021781
2	1,109633	1,109413	0,00022	-0,78811	0,020286	0,005854	0,000311
3	1,2477	1,257602	-0,0099	-0,22747	-0,91235	0,004567	-0,01203
4	1,385433	1,397871	-0,01244	0,303203	-1,14592	0,004669	-0,01526
5	1,532567	1,531227	0,00134	0,807724	0,12344	0,005917	0,001906
6	1,669667	1,658678	0,010988	1,289907	1,012401	0,00767	0,021952

F.2. Condições experimentais: 100 bar – 288 K.

Regression Summary for Dependent Variable: MEDIA (100_15)

R= ,99946783 R²= ,99893595 Adjusted R²= ,99858127

F(1,3)=2816,4 p<,00001 Std.Error of estimate: ,01682

Analysis of Variance; DV: MEDIA (100_15.sta)

	Sums of Squares	df	Mean Squares	F
Regress.	0,796782	1	0,796782	2816,419
Residual	0,000849	3	0,000283	
Total	0,797631			

	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(13)	p-level
Intercpt			-4,55027	0,445666	-10,2101	1,41E-07
RAIZ_T_	0,961454	0,076262	0,029612	0,002349	12,60733	1,15E-08

	Observed Value	Predictd Value	Standard Residual	Standard Pred. v.	Standard Residual	Std.Err. Pred.Val	Deleted Residual
1	0,4873	0,475263	0,012037	-1,29712	0,715671	0,013251	0,03173
2	0,777733	0,779975	-0,00224	-0,61439	-0,13328	0,009126	-0,00318
3	1,051667	1,068401	-0,01673	0,031848	-0,9949	0,007527	-0,02092
4	1,332033	1,342612	-0,01058	0,64624	-0,62896	0,00928	-0,01521
5	1,6222	1,604683	0,017517	1,23343	1,041463	0,012813	0,041741

APÊNDICE G

Cromatogramas dos óleos para os diferentes ensaios.

G.1. Condições experimentais: 100 bar – 308 K.

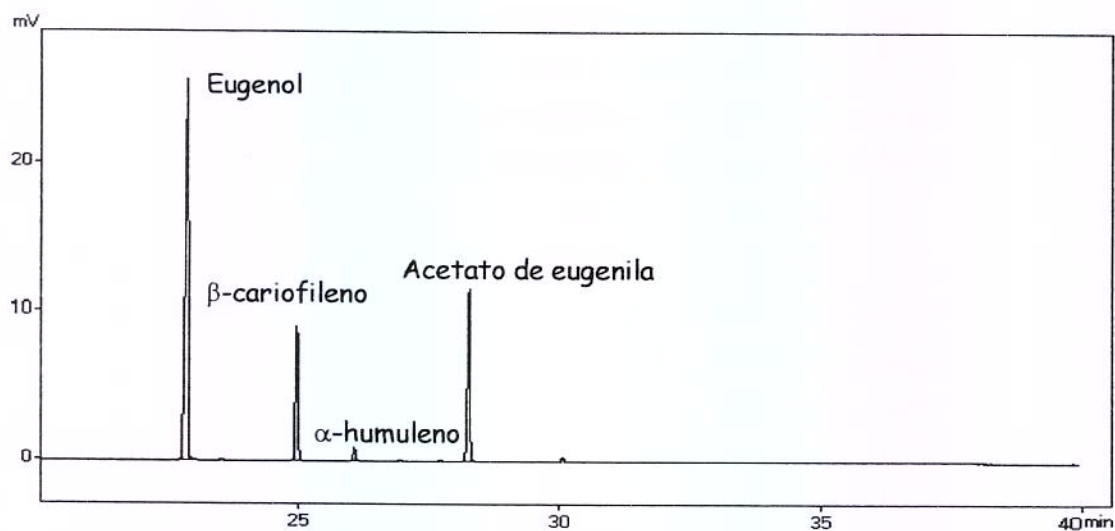


Figura G.1. Cromatograma do óleo essencial extraído no experimento 1.

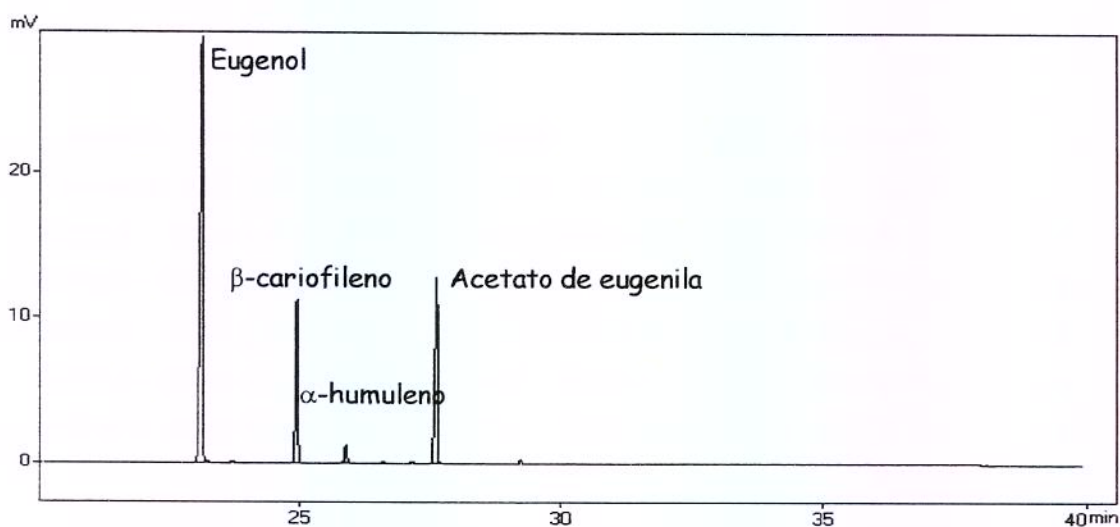


Figura G.2. Cromatograma do óleo essencial extraído no experimento 2.

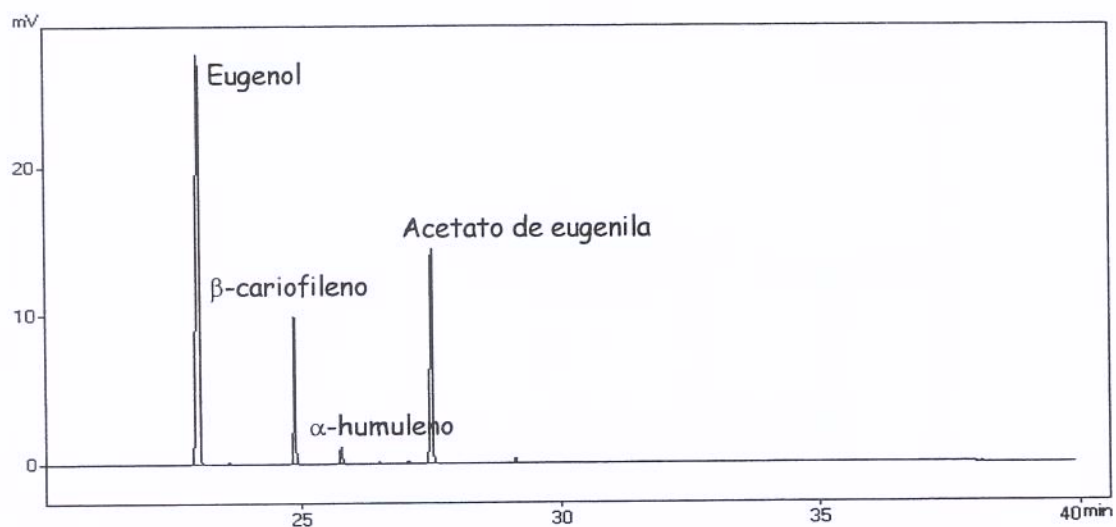


Figura G.3. Cromatograma do óleo essencial extraído no experimento 3.

G.2. Condições experimentais: 100 bar – 288 K.

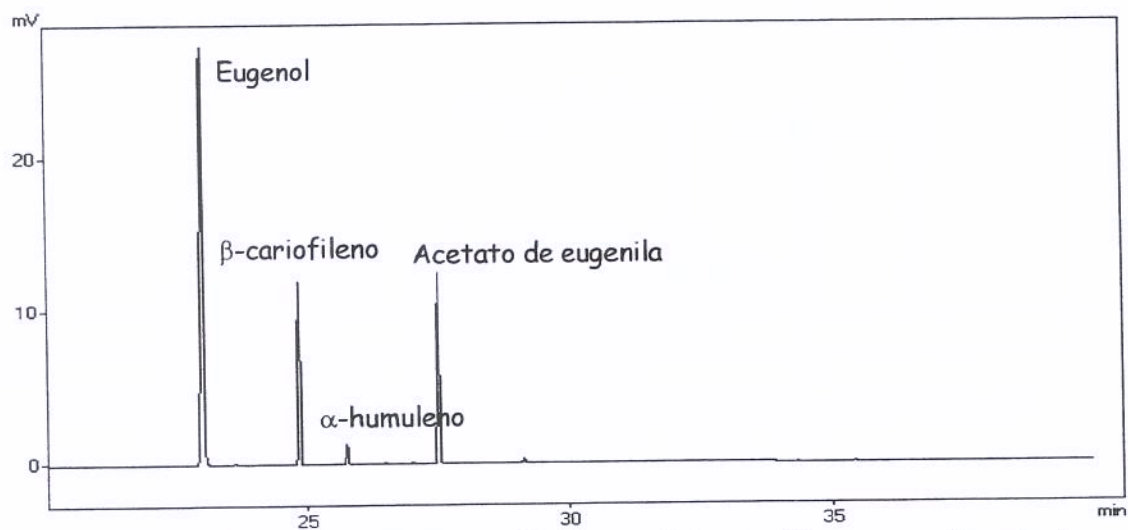


Figura G.4. Cromatograma do óleo essencial extraído no experimento 4.

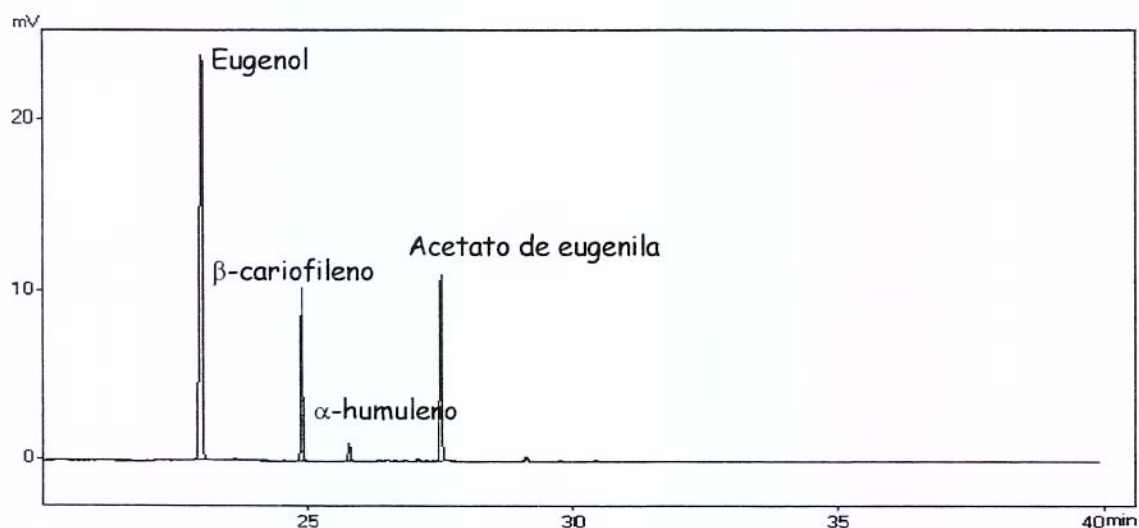


Figura G.5. Cromatograma do óleo essencial extraído no experimento 5.

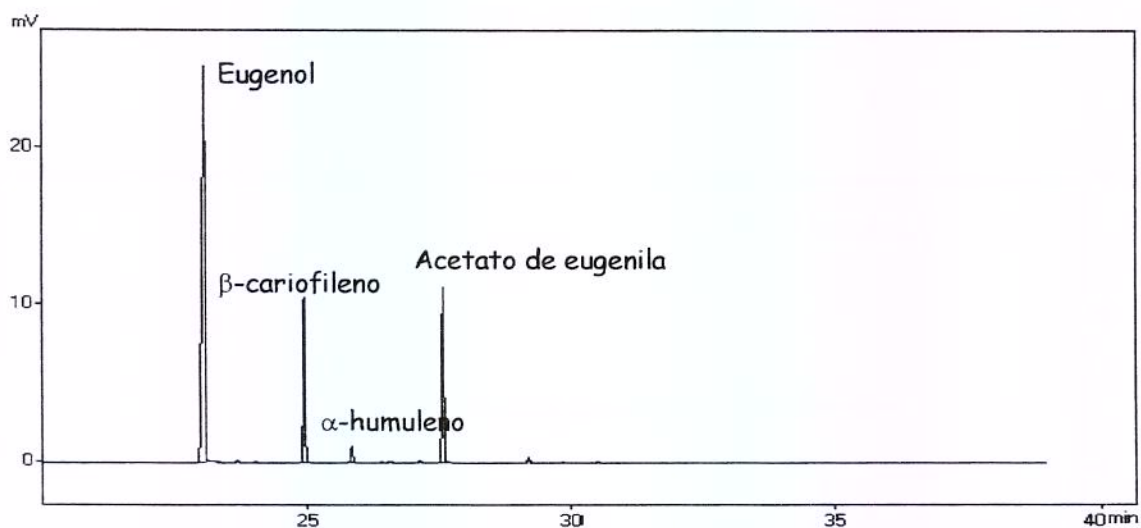


Figura G.6. Cromatograma do óleo essencial extraído no experimento 6.

APÊNDICE H

Volume molar

A estimativa do volume molar dos principais componentes do óleo essencial de cravo-da-índia, foi feita por Rodrigues (1996), usando o método de contribuição de grupos de LeBas (Reid *et al.*, 1988)

Tabela H.1. Volume molar dos principais componentes do óleo essencial de cravo-da-índia no ponto normal de ebulição. *

Componente	v_i (cm ³ /mol)
Eugenol	192,2
β -cariofileno	302,3
α -humuleno	310,8
Acetato de eugenila	241,7

*Fonte: Rodrigues (1996).

E com base na composição molar (y_i) (Tabela 4.6), foi calculado o volume molar da

mistura, mediante a seguinte relação: $v = \sum_{i=1}^n (v_i \cdot y_i)$.

Tabela H.2. Valores preditos do volume molar do óleo de cravo-da-índia.

Experimento		v (cm ³ /mol)
100 bar	Experimento 1	216,48
	308 K Experimento 2	214,16
	Experimento 3	213,76
	Experimento 4	217,81
	288 K Experimento 5	217,61
	Experimento 6	217,65

APÊNDICE I

Viscosidade e densidade do solvente puro

A viscosidade dinâmica (μ) foi calculada pelo método de Altunin & Sakhabetdinov (1972), citado Sovová e Procházka (1993). A densidade do solvente puro foi obtida da interpolação dos valores segundo a Tabela da IUPAC, ANGUS (1976), nas respectivas condições de operação e a viscosidade cinemática pela relação: $\eta = \frac{\mu}{\rho}$.

$$\mu = \mu_o \exp \left(\sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 \frac{a_{i,j} \rho_r^i}{Tr^j} \right) \quad (1)$$

A viscosidade a baixa pressão (μ_o) é dada por:

$$\mu_o = Tr^{0.5} \left(27,2246462 - \frac{16,6346068}{Tr} + \frac{4,66920556}{Tr^2} \right) \quad (2)$$

onde:

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 a_{ij} \frac{\rho_r^i}{Tr^j} = \frac{a_{10} \rho_r^1}{Tr^0} + \frac{a_{11} \rho_r^1}{Tr^1} + \frac{a_{20} \rho_r^2}{Tr^0} + \frac{a_{21} \rho_r^2}{Tr^1} + \frac{a_{30} \rho_r^3}{Tr^0} + \frac{a_{31} \rho_r^3}{Tr^1} + \frac{a_{40} \rho_r^4}{Tr^0} + \frac{a_{41} \rho_r^4}{Tr^1}$$

A densidade e temperatura reduzida são dadas por : $\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c}$ e $Tr = \frac{T}{T_c}$,

respectivamente.

Sendo que os parâmetros da equação apresentam os seguintes valores:

$$a_{10} = 0.248566120$$

$$a_{11} = 0,004894942;$$

$$a_{20} = -0,373300660;$$

$$a_{21} = 1,22753488;$$

$$a_{30} = 0,363854523;$$

$$a_{31} = -0,744229021;$$

$$a_{40} = -0,0639070755;$$

$$a_{41} = 0,142507049.$$

Tabela I.1. Valores preditos para a viscosidade dinâmica e cinemática do CO₂.

Condições de operação		Densidade ¹ (kg/m ³)	Viscosidade dinâmica (10 ² cP)	Viscosidade cinemática (10 ⁸ m ² /s)
100 bar	308 K	707,92	5,776	8,159
	288 K	889,24	9,007	10,129

¹Angus et al., 1976.