

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

**EFEITOS DA VAZÃO DO SOLVENTE NA CINÉTICA DE  
EXTRAÇÃO E NA QUALIDADE DO ÓLEO DE CRAVO-DA-  
ÍNDIA (*Eugenia caryophyllus*) OBTIDO COM CO<sub>2</sub> LIQUEFEITO.**

**VERA MARIA RODRIGUES  
(Engenheira Química)**

**Profa. Dra. MARIA ANGELA DE A. MEIRELES  
(Orientadora)**

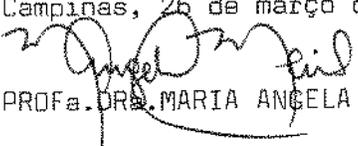
Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de mestre em  
Engenharia de Alimentos.

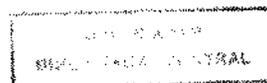
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por VERA MARIA RODRIGUES e aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de março de 1996.

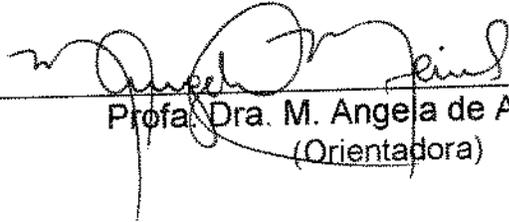
**Campinas - SP  
1996**

Campinas, 26 de março de 1996.

  
PROFA. DRA. MARIA ANGELA A. MEIRELES

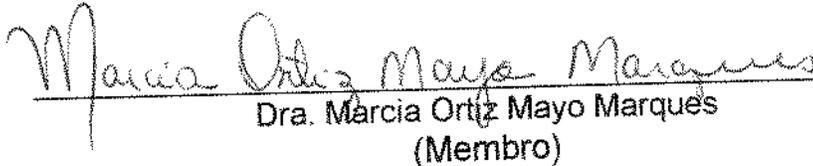


BANCA EXAMINADORA



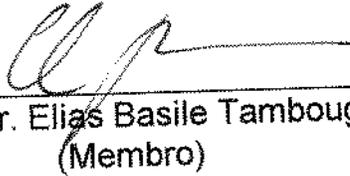
---

Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles  
(Orientadora)



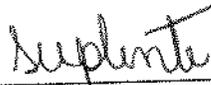
---

Dra. Marcia Ortiz Mayo Marques  
(Membro)



---

Prof. Dr. Elias Basile Tambougi  
(Membro)



---

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga  
(Membro)

Para de Lidia > 811  
india

Aos meus pais, irmão e irmãs pelo apoio e incentivo.  
Aos sobrinhos Felipe, Henrique, Guilherme e  
Tamires pelos momentos de alegria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e fé.

À Profa. Dra. M. Angela de A. Meireles, pela amizade, apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

À Dra. Marcia O. Marques pelo auxílio nas análises cromatográficas e pelas valiosas sugestões.

Ao técnico Ariovaldo Astini pela ajuda na realização da parte experimental deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa e a FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo 91/0562).

A Liquid Carbonic pelo fornecimento do dióxido de carbono.

À minha família pelo carinho, compreensão e amor.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Aos amigos e colegas que compartilharam comigo as alegrias e tristezas.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho

MUITO OBRIGADA.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
<b>CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	
1.1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	2
<b>CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
2.1. - HISTÓRICO.....	3
2.2.-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.2.1.-Propriedades Físico-Química dos Gases Comprimidos.....	7
2.2.1.1 - Densidade.....	8
2.2.1.2.- Viscosidade.....	9
2.2.1.3.- Coeficiente de Difusão Binária.....	11
2.2.1.4.- Solubilidade.....	13
2.2.1.5.- Seletividade.....	14
2.2.2.- Escolha do Solvente.....	14
2.2.3.- Estudo da Transferência de Massa à Altas Pressões.....	15
2.3.- ÓLEOS ESSENCIAIS.....	20
2.4.- CRAVO-DA-ÍNDIA.....	20
2.5.-MODELO MATEMÁTICO PARA EXTRATORES EM LEITO FIXO.....	21
2.5.1.- Curvas de Extração.....	23
<b>CAPÍTULO-3: MATERIAL E MÉTODOS</b>	
3.1.-MATERIAL DE EXTRAÇÃO.....	24
3.2.-EQUIPAMENTO DE EXTRAÇÃO.....	24
3.2.1.-LINHA DE EXTRAÇÃO SUBCRÍTICA.....	24
3.3.-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.3.1.- Metodologia Experimental - Determinação da Concentração do Óleos na Saída do Extrator.....	30

3.3.1.1.-Preparo da Matéria-Prima .....	30
3.3.1.2.- Granulometria do Cravo Moído.....	30
3.3.1.3.- Empacotamento da Coluna.....	30
3.3.1.4- Operação de Extração .....	31
3.3.1.5.- Vazão do Solvente .....	32
3.3.1.6.- Determinação do Diâmetro das Partículas.....	34
3.3.1.7.- Determinação da Porosidade do Leito de Cravos.....	35
3.3.2.- Caracterização do Óleo.....	36
3.3.2.1.- Composição do Óleo - Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa..	36
3.3.2.2.- Caracterização dos Compostos Mais Voláteis no Óleo .....	36
3.3.2.2.1.- Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas .....	37
3.3.2.3.- Índice de Refração do Óleo .....	38
3.3.2.4.- Densidade do Óleo .....	38
3.3.3.- Determinação Experimental da Solubilidade de Óleo em CO <sub>2</sub> LSBC .....	38
3.3.3.1.- Testes de Solubilidade.....	38
3.3.3.2.- Obtenção do Óleo para a Determinação da Solubilidade .....	40
3.3.3.3.- Preparação do Leito de Esferas .....	40
3.3.3.4.- Determinação da Porosidade do Leito de Esferas .....	40
3.3.3.5.- Escolha da Melhor Vazão - Testes Preliminares.....	41
3.3.3.6.- Determinação da Solubilidade .....	41
3.4.- CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS .....	42
3.4.1.- Números Adimensionais : Re, Sc, Gr e Sh.....	43
3.4.1.1.- Densidade do Solvente e Densidade da Mistura .....	44
3.4.1.2.- Velocidade Intersticial do Solvente.....	44
3.4.1.3.- Viscosidade do Solvente. ....	45
3.4.1.4.-Coeficiente de difusão .....	46
3.4.1.5.- Determinação da Taxa de Transferência de Massa e da Concentração de Saída do Extrator .....	47
3.4.1.6.- Coeficiente de Transferência de Massa. ....	47
3.5- PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DO ÓLEO EM CO <sub>2</sub> .....	49
3.5.1. Condições de Operação.....	49

3.5.2. Composição do Óleo Utilizadas da Determinação da Solubilidade .....	49
3.5.3.- Constante Físicas dos Compostos que Formam o Óleo .....	49
3.5.3.1. Propriedades Críticas e Fator Acêntrico .....	50
3.5.3.2.- Pressão de Vapor das Substâncias Puras.....	50
3.5.4.- Dados de Equilíbrio .....	50
3.5.5.- Parâmetros de Interação Binária .....	50
3.5.6.- Predição da Solubilidade .....	50

#### **CAPÍTULO-4: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

4.1.- EXTRAÇÕES: CONDIÇÕES OPERACIONAIS .....	52
4.2.- UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA.....	55
4.3.- DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO LEITO .....	55
4.4.- POROSIDADE DO LEITO DE CRAVO.....	56
4.5.-CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	57
4.5.1. Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas .....	58
4.5.2.- Influência da Vazão do Solvente na Fração Relativa do Eugenol .....	59
4.5.3.- Índice de Refração e Densidade do Óleo .....	61
4.6. - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS MAIS VOLÁTEIS NO ÓLEO.....	61
4.7.- DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DO ÓLEO EM CO <sub>2</sub> LSBC .....	63
4.7.1.- Porosidade do Leito .....	63
4.7.2.- Escolha a Melhor Vazão - Testes Preliminares .....	64
4.7.3.- Análise da Determinação Experimental da Solubilidade .....	64
4.8.- PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE .....	65
4.8.1. Composição do Óleo.....	65
4.8.2.- Propriedades Físicas dos Compostos puros .....	66
4.8.3.- Pressão de Vapor dos Compostos Puros .....	66
4.8.4. Parâmetros de Interações Binárias .....	67
4.8.5.- Solubilidade Predita .....	69
4.9.- CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS .....	70
4.9.1.- Densidade do Solvente e de Mistura.....	70
4.9.2.- Velocidade do intersticial do solvente.....	71

4.9.3.- Viscosidade do Solvente .....	72
4.9.4.- Coeficiente de Difusão e Volume Molar do Solute .....	72
4.9.5.- Determinação das Taxas de Transferência de Massa e Concentração do Óleo no Período de Taxa de Extração Constante .....	73
4.9.6.- Coeficiente de Transferência de Massa e o Cálculo dos Números Adimensionais ..	73
4.9.7.- Números de Sherwood Experimental e de Literatura .....	75
<b>CAPÍTULO-5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	
5.1.- CONCLUSÕES .....	80
5.2.- SUGESTÕES .....	81
<b>CAPÍTULO - 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>
<b>APÊNDICE</b>	
APÊNDICE A .....	90
APÊNDICE B .....	91
APÊNDICE C .....	92
APÊNDICE D .....	94
APÊNDICE E .....	95
APÊNDICE F .....	97
APÊNDICE G .....	98
APÊNDICE H .....	99
APÊNDICE I .....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Pressão reduzida <i>versus</i> densidade reduzida.....	9
Figura 2.1. Correção do coeficiente de difusão para alta pressão .....	13
Figura 3.1. Equipamento usado para vazões de solvente, menores que 10g CO <sub>2</sub> /min.....	27
Figura 3.2 Equipamento usado para vazões de solvente, maiores que 10g CO <sub>2</sub> /min.....	28
Figura 3.3 Equipamento utilizado para determinação da solubilidade experimental.....	29
Figura 3.4 Curva de extração para os testes de solubilidade experimental .....	42
Figura 4.1 Curva típica de extração .....	54
Figura 4.2 Cromatograma do óleo de cravo-da-índia extraído por CO <sub>2</sub> LSBC.....	58
Figura 4.3 Cromatogramas dos compostos de maior volatilidade presentes no óleo de cravo ....	62
Figura 4.4 Influência de Sh na relação $Gr/Re^2$ para 66 bar .....	78
Figura 4.5 Influência de Sh na relação $Gr/Re^2$ para 70 bar .....	79

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Extração do óleo de cravo-da-índia com CO <sub>2</sub> LSBC à 16°C .....	53
Tabela 4.2: Condições operacionais empregadas na determinação experimental da solubilidade do óleo .....	54
Tabela 4.3 Diâmetro de partícula para o cravo moído.....	56
Tabela 4.4. Densidade aparente, real e porosidade do leito de cravo moído.....	56
Tabela 4.5.1 Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração subcrítica com CO <sub>2</sub> .....	57
Tabela 4.5.2.1: Fração mássica relativa do óleo para 50 minutos de extração .....	59
Tabela 4.5.2.2: Fração mássica relativa do óleo para 70 minutos de extração .....	60
Tabela 4.5.2.3: Fração mássica relativa do óleo para 120 minutos de extração .....	60
Tabela 4.5.2.4: Fração mássica relativa do óleo para 160 minutos de extração .....	60
Tabela 4.7.1: Dados do leito para a determinação da solubilidade.....	63
Tabela 4.7.2: Valores da solubilidade experimental do óleo de cravo da-índia extraído com CO <sub>2</sub> LSBC .....	64
Tabela 4.7.3: Dados da solubilidade do óleo de cravo obtidos por <b>GERMER</b> , (1989).....	65
Tabela 4.8.1 Composição do óleo adotada na predição da solubilidade.....	66
Tabela 4.8.2: Propriedades críticas e fator acêntrico para os compostos puros do óleo de cravo.....	66
Tabela 4.8.3: Pressão de vapor (bar) dos compostos puros em função da temperatura .....	67
Tabela 4.8.4: Equações para determinar os parâmetros de interação binários.....	68
Tabela 4.8.4.1: Valores dos parâmetros de interação binária encontrados pelo método de Carlenson (Car) e pelo programa CPARTEST (P-R) para 16°C.....	68
Tabela 4.8.5: Frações molares preditas pelo programa AJU.PAS, para 16°C, em função da pressão do sistema.....	69
Tabela 4.8.6: Solubilidade à 16°C do óleo de cravo: Y* calculada por P-R; Y* experimental. 69	
Tabela 4.9.1 Constantes usadas na determinação do volume específico da mistura óleo-CO <sub>2</sub> 71	
Tabela 4.9.2: Velocidade intersticial do solvente.....	71
Tabela 4.9.3: Propriedades do solvente puro a 16°C.....	72
Tabela 4.9.4. Volume molar dos componentes do óleo.....	72
Tabela 4.9.5 Tabela das taxas de transferência de massa e da concentração de saída do óleo 74	
Tabela 4.9.6: Valores da diferença média de concentração, do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa .....	75
Tabela 4.9.7: Números adimensionais em função da velocidade do solvente.....	77
Tabela 4.9.8 Valores da relação $Gr/Re^2$ Sherwood experimental e das correlações de WAKAO & KAGUEI e TAN, LIANG & LIYOU .....	78

## NOMENCLATURA

- CG - Cromatografia gasosa
- CG-EM - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
- CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono
- da - Densidade aparente (kg sólidos/m<sup>3</sup>)
- d<sub>r</sub> - Densidade real (kg sólidos/m<sup>3</sup>)
- d<sub>p</sub> - Diâmetro de partícula (m)
- EFSC - Extração com fluido supercrítico
- ELSBC - Extração líquida subcrítica
- ESC - Extração supercrítica
- FSC - Fluido Supercrítico
- g - aceleração de gravidade (m/s<sup>2</sup>)
- Gr - Número de Grashof
- H - comprimento do leito (m)
- h - altura do leito (m)
- K<sub>y</sub> - Coeficiente de transferência de massa (m/s)
- K<sub>Ya</sub><sup>v</sup> - Coeficiente global volumétrico de transferência de massa (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>s)
- LSBC - Líquido subcrítico
- LSC - Líquido supercrítico
- N<sub>CA</sub> - Taxa de transferência de massa (kg óleo/m<sub>2</sub>s)
- Re- Número de Reynolds
- Sc - Número de Schmidt
- Sh - Número de Sherwood
- t - tempo (s)
- u - Velocidade superficial o fluxo (m/s)
- X - Fração mássica do óleo na matriz sólida (kg óleo/kg sólidos)
- Y - Fração mássica do óleo no solvente (kg óleo/kg solvente)
- Y\* - Fração mássica de equilíbrio do óleo na fase solvente ou solubilidade (kg óleo/kg solvente)
- v<sub>a</sub> - Volume molar (m<sup>3</sup>)

$v_{CO_2}$  - velocidade intersticial do solvente (m/s)

$Q_{CO_2}$  - Vazão do solvente (g  $CO_2$ /min)

#### LETRAS GREGAS:

$\varepsilon$  - Porosidade

$\rho_f$  - Densidade do fluido (kg  $CO_2$ /m<sup>3</sup>)

$\rho_s$  - Densidade do sólido (kg sólidos/m<sup>3</sup>)

$\mathcal{D}_{AB}$  - Difusividade (m<sup>2</sup>/s)

$\mu$  - Viscosidade do solvente (kg  $CO_2$ /ms)

$\nu$  - Viscosidade cinemática (m<sup>2</sup>/s)

## RESUMO

Estudou-se o processo de extração em leito fixo do óleo de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) usando como solvente CO<sub>2</sub>-LSBC nas pressões de 66, 70 e 72 bar, vazão do solvente de 0,5 a 27 g CO<sub>2</sub>/min e, temperatura de extração de 16°C. Utilizou-se cravo moído nos tamanhos de 32 e 48 mesh. O extrator, de aço inox, tem 60,5 cm de comprimento e 2,16 cm de diâmetro.

Verificou-se a influência da vazão na taxa de extração para o período de taxa constante de extração e na composição relativa de cada substância presente no óleo. Determinou-se as melhores condições operacionais (pressão, vazão e tempo de extração) para a temperatura utilizada, para a extração de eugenol, principal composto de interesse farmacológico. Observou-se um aumento da fração mássica relativa do eugenol, na pressão de 72 bar e vazão de 1,5 g CO<sub>2</sub>/min. Para a pressão de 66 bar, o tempo de extração e a vazão do solvente tem um pequeno efeito na fração mássica de eugenol.

Determinou-se a composição do óleo através da análise em cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Calculou-se algumas propriedades físicas da mistura formada pelo óleo e CO<sub>2</sub>. O óleo de cravo é formado principalmente por: eugenol,  $\beta$ -cariofileno, acetato de eugenila,  $\alpha$ -humuleno e metil-eugenol.

Investigou-se a presença de outras substâncias mais voláteis no óleo e notou-se que elas não ultrapassam à 2,5 % de total do óleo. Estas substâncias, constituídas basicamente por esteress, cetonas e terpenos que apresentam alta volatilidade, são arrastadas nos primeiros 20 minutos de extração independente da vazão do solvente.

Fez-se alguns testes com o objetivo de determinar experimentalmente a solubilidade do óleo no CO<sub>2</sub>. Estes resultados foram comparados com os dados obtidos em uma predição da solubilidade que empregou a equação de estado cúbica de Peng-Robinson.

Os efeitos dos números adimensionais de Sc, Re e Gr no número de Sh são discutidos. Nenhuma correlação foi proposta devido ao número limitado de dados experimentais.

## ABSTRACT

The extraction of clove oil (*Eugenia caryophyllus*) in a fixed bed extractor was studied using CO<sub>2</sub>LSBC as solvent at 66, 70 and 72 bar, flow rate varying from 0,5 to 27 g CO<sub>2</sub>/min. and, temperature of 16°C. The particle size varied from 32 to 48 mesh. The extractor used was a stainless steel extractor 60,5 cm and diameter of 2,16 cm.

The influence of the flow rate in the extraction rate and the composition of the oil for constant extraction rate was studied. The best operational conditions (pressure, flow rate and extraction time) for its extraction were determined. Since eugenol is the main compound of pharmacological interest, it was observed an increase in the eugenol mass fraction at the pressure of 72 bar and flow rate of 1,5 g CO<sub>2</sub>/min. For the pressure of 66 bar no appreciable effect of extraction time and solvent flow rate were observed.

The oil composition was determined by gas chromatography and mass spectrometry. Some physical properties of the mixture oil and CO<sub>2</sub> were calculated. The clove oil is formed mainly by: eugenol,  $\beta$ -caryophyllene, eugenyl acetate,  $\alpha$ -humulene and methyl-eugenol.

The presence of substance more volatile in the oil do not exceed 2,5% of total oil. These substances are esters, ketones and terpenes and, they are carried by the solvent in the first 20 minutes of extraction independent of the solvent flow rate.

An attempt was made to determine the oil solubility in CO<sub>2</sub>. The results were compared with the solubility predicted using the Peng-Robinson equation cubic state.

The effects of Sc, Re and, Gr numbers over the Sh are discussed. No correlation was proposed due to the small amount of experimental data.

# CAPÍTULO - 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 - INTRODUÇÃO

O mercado de alimentos processados tem crescido muito nas últimas décadas o que aliado as altas exigências de qualidade tem favorecido a busca de técnicas alternativas para o processamento destes produtos.

Os processos como destilação, absorção, extração líquido-líquido, extração sólido-líquido, destilação a vapor ou mesmo extração com solventes orgânicos e tantos outros acabam arrastando, junto com o produto desejado, parte do solvente com o qual foram extraídos, o que provoca alteração no sabor, aroma e vida útil destes produtos. A técnica de extração com gases comprimidos baseia-se no fenômeno do aumento do poder de solvatação (gás) quando próximo do ponto crítico. Esta técnica separa os componentes por diferenças na pressão de vapor, ou por interações específicas com o solvente e, quando houver, o co-solvente.

A extração com gases pressurizados pode substituir, com vantagens, as técnicas clássicas de separação devido à facilidade em separar totalmente o extrato do solvente, pela simples descompressão do gás o que leva a um produto de maior pureza possibilitando, também, a recuperação do gás. A viabilidade em empregar-se baixas temperaturas evita a degradação térmica do extrato, o que é muito importante no caso dos óleos essenciais. Este processo fornece, também, altas taxas de transferência de massa, bem como grandes rendimentos o que aliado aos baixos custos energéticos, sem contaminações ambientais são algumas das vantagens da extração com gases comprimidos. Estas extrações caracterizam-se pela alta densidade, grande poder de solvatação, baixa viscosidade e alto valor do coeficiente de difusão do solvente, além da grande influência da convecção natural quando a vazão do fluido for suficientemente baixa. Inúmeras áreas tem feito uso da extração com gases pressurizados: as indústrias de alimentos, farmacêuticas, de biotecnologia, químicas, petroquímicas, de tratamento de solos e águas. Na maioria destas áreas tem-se usado dióxido de carbono como solvente sub e supercrítico, devido as suas propriedades termodinâmicas, não toxicidade, baixo custo e a facilidade em separar o extrato do solvente.

Os óleos essenciais e a grande maioria dos aromas e fragrâncias possuem uma complexa composição química sendo que grande parte das substâncias que os compõem, apresentam alta volatilidade e grande instabilidade quando submetidos a temperaturas altas. São portanto alguns dos produtos que mais necessitam de condições brandas de temperatura para suas extrações. Estas razões aliadas as vantagens do baixo consumo energético, alta qualidade do produto final e a não poluição no meio-ambiente tem favorecido o uso da técnica de extração com gases pressurizados, principalmente para o caso de essências naturais.

O cravo-da-índia é uma das principais especiarias produzidas no país e tem sido largamente empregado na indústria de cosmético, alimentos, cigarros e farmacêutica. Na indústria farmacêutica tem especial aplicação em odontologia pois é o anti-séptico mais usado. O eugenol, principal componente deste óleo é extraído e purificado sendo utilizado como higiênico oral pelos odontólogos. O óleo bruto é empregado como aromatizante na indústria de cigarros e de alimentos. O cravo-da-índia é uma das especiarias mais antigas usadas em todo o mundo. Seu largo uso e o alto teor de óleo justificam o estudo dos processos de extração por dióxido de carbono pressurizado, o que era importante para a obtenção dos dados a que este estudo se propõe. Dentre os processos de extração existentes a extração com  $\text{CO}_2$  à altas pressões tem fornecido altos índices de pureza no extrato final pois conservam as características aromatizantes do produto que lhe deu origem.

## 1.2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar alguns aspectos cinéticos verificando o comportamento da extração do óleo essencial com dióxido de carbono líquido subcrítico, onde avaliou-se a influência de variáveis como a vazão do solvente na composição do óleo, nas taxas de transferência de massa, no rendimento final e procurou-se determinar, quando possível, o coeficiente de transferência de massa que é um importante parâmetro para o projeto de extratores de leitos fixos. Procurou-se determinar as propriedades físicas da mistura óleo-solvente, definindo as características do leito e efetuar-se, ainda, a predição da solubilidade do óleo pela equação de estado cúbica de Peng-Robinson comparando-se com dados da literatura. Fez-se um breve estudo do comportamento de alguns números adimensionais ( $Re$ ,  $Sc$ ,  $Sh$  e  $Gr$ ) e suas influências na cinética de transferência de massa do extrator de leito fixo.

## CAPÍTULO - 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - HISTÓRICO

Na década de 70 os processos de extração sub e supercríticos passaram a merecer considerável atenção pois as exigências do mercado já buscavam produtos com alto grau de pureza e com baixos gastos energéticos em seus processamentos. Estes processos de extração baseiam-se no alto poder de solvatação que alguns gases apresentam quando são pressurizados próximos da região de seu ponto crítico. (Mc HUGH & KRUKONIS, 1986).

Uma das principais patentes nesta área data de 1967, quando na Inglaterra fez-se a extração de óleos vegetais e em 1978 na Alemanha extraiu-se a cafeína de grãos de café. Mais tarde fez-se a extração de lúpulo (1978) nos EUA, a recuperação e desodorização de gorduras (1973) na Holanda (ARAÚJO, 1993).

Um dos trabalhos pioneiros com CO<sub>2</sub> pressurizado foi feito por Francis em 1954 quando estudou a solubilidade de mais de 200 compostos em CO<sub>2</sub> na pressão de 65 bar e 298 K. Naquele trabalho verificou a importância do uso de co-solventes para melhorar a solubilidade de alguns compostos nos solventes pressurizados (Mc HUGH & KRUKONIS, 1986).

Várias publicações na área, mostram o interesse em utilizar solventes supercríticos como o metano, acetona, água ou mesmo mistura de solventes onde a solubilidade de certos extratos é aumentada à altas pressões.

**GERMER** (1989) estudou a influência de vários parâmetros na extração do óleo essencial de cravo-da-índia com dióxido de carbono líquido usando pressões de 66,3 a 71,4 bar e temperatura na faixa de 283 a 298 K. Comparou os rendimentos obtidos na extração com CO<sub>2</sub> líquido subcrítico com os métodos de hidrodestilação e solvente orgânico. Determinou os perfis de concentração em função do tempo de extração e do comprimento do extrator, calculou o coeficiente volumétrico de transferência de massa onde considerou o período de taxa de extração constante e identificou as melhores condições para este processo. Analisou o produto obtido por cromatografia gasosa e realizou análise sensorial onde observou que os melhores resultados foram aqueles fornecidos na extração com CO<sub>2</sub> LSBC.

**GOPALAKRISHNAN *et alii*** (1990) investigaram a composição do óleo de cravo-da-índia extraído com CO<sub>2</sub> líquido e CO<sub>2</sub>SC. Mostraram a diferença quantitativa e qualitativa entre as extrações citadas acima e as obtidas por hidrodestilação. Avaliaram a influência de parâmetros como temperatura, pressão e tempo de contato na determinação da composição do óleo. Em quase todos os extratos obtidos os compostos de maior concentração foram respectivamente eugenol, acetato de eugenila, β-cariofileno e α-humuleno. Para tempo de extração igual a 30 minutos e temperatura de 40°C, o maior rendimento para o eugenol (622 g) foi na pressão de 500 bar. Para o mesmo tempo de contato, na pressão de 100 bar e temperatura de 20°C obteve maior quantidade (650 g) de eugenol. Comparando os tempos de contato de duas, uma e meia hora, na pressão de 250 bar, 40°C, observaram maior rendimento em eugenol ocorreu para o maior tempo de contato.

**GOTO *et alii*** (1990) verificaram a cinética para a transferência de massa na extração da lignina da madeira usando como fluido supercrítico o álcool terc-butilico. Observaram que nesta extração ocorre também um fenômeno de reação química, entre o álcool e a matriz sólida, difusão dentro da partícula e a transferência de massa externa à partícula. Foi desenvolvido um modelo matemático para a reação, a correlação de Stokes-Einstein foi usada para determinar o coeficiente de difusão e o coeficiente de transferência de massa foi determinado baseado no método de **TAN *et alii*** (1988). Os autores observaram que a taxa de transferência de massa está relacionada com a temperatura e a pressão, sendo incrementada com o aumento destas variáveis, para as condições do estudo.

**KNEZ *et alii*** (1991) estudaram a extração da oleoresina da páprica com dióxido de carbono supercrítico. Verificaram a transferência de massa usando pressões de 90 a 400 bar e temperaturas de 293 a 333K para vazões do solvente de 20 a 200 kg CO<sub>2</sub>/(kg material seco. hora). Calcularam os coeficientes de transferência de massa para os períodos de taxa de extração constante e obtiveram valores de  $0,3 \times 10^{-7}$  a  $1,4 \times 10^{-7}$  m/s.

**FRANÇA *et alii*** (1991) extraíram óleo de tucumã com CO<sub>2</sub>SC determinando as curvas de extração à pressões de 160 a 300 bar e temperatura de 333K. Notaram a presença de um período de taxa constante de extração e outro de taxa decrescente de extração.

**HAAN & GRAAUW** (1991) estudaram a transferência de massa para determinar a altura equivalente de um prato teórico (HETP) usado na destilação, em comparação com coluna empacotada, para o sistema hexadecano 2-metil naftaleno com CO<sub>2</sub>SC. Admitiram que a altura equivalente a um prato teórico é função da pressão, temperatura e composição do soluto.

Observaram que nem sempre a maior resistência à transferência de massa, em sistemas aquosos, necessariamente estaria na fase líquida. Propuseram um modelo matemático e calcularam o coeficiente de transferência de massa na fase líquida e na fase vapor. Com o valor calculado da HETP pode-se prever a eficiência da transferência de massa em coluna de laboratório com razoável precisão.

**FERREIRA** (1991) determinou as curvas de extração do óleo essencial de pimenta-do-reino e propôs um modelamento matemático para a extração em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico. Obteve os valores da solubilidade do óleo pelo método dinâmico para as temperaturas de 289 a 293K e pressões de 63,5 a 73,5 bar. Os valores obtidos de solubilidade foram de 0,07 a 0,10 kg óleo/ kg CO<sub>2</sub>. Concluiu que 90% do óleo foi extraído no período de taxa de extração constante. Estudou a cinética da transferência de massa para as faixas de temperatura de 289 a 293 K e pressão de 63 a 74 bar e obteve os valores para os coeficientes de transferência de massa em função dos números adimensionais Sh, Re, Sc e Gr. Observou que a cinética de extração era muito afetada pela taxa de escoamento do solvente e por fatores como temperatura, pressão e diâmetro de partícula.

**PEKER *et alii*** (1992) estudaram a descafeinação dos grãos de café secos e embebidos em água usando extração com CO<sub>2</sub>SC. Usaram pressão de 138 bar e temperatura de 323 K, CO<sub>2</sub> saturado com água para aumentar a taxa de extração e notaram que esta aumenta com a pressão e a temperatura, sofrendo influência da difusão intrapartícula e observaram que a transferência de massa externa aumenta com o coeficiente de partição. Assumiram que o leito tem um comportamento diferencial. O modelo matemático inclui os efeitos da difusão intrapartícula, transferência de massa externa ao filme, bem como o efeito de saturação da água no fluido e no material poroso.

**FRANÇA *et alii*** (1992) estudando a seletividade do CO<sub>2</sub> para o óleo de tucumã e maracujá compararam com a extração feita com hexano e notaram que para o óleo de tucumã os resultados são semelhantes em ambos os processos e para o caso do óleo de maracujá os melhores resultados são os obtidos com pressões maiores que 200 bar (ESC).

**KING** (1992) ressalta a importância da extração com fluido supercrítico para a indústria de cosméticos. Enfoca o uso de CO<sub>2</sub>SC, e as condições de extração feitas no National Center For Agricultural Utilization Research-EUA, na obtenção de produtos cosméticos (óleo de abacate e jojoba), alimentícios (concentração de tocoferóis na soja) e produtos de toaletes. Afirma que a extração com fluidos supercríticos melhora a qualidade do produto obtido, não deixando

resíduos como ocorre com os solventes orgânicos nas extrações convencionais e que, associada à compatibilidade ecológica do processo, permite ampla utilização na área de perfumaria.

Os coeficientes de difusão binária foram avaliados por alguns pesquisadores como **WELLS *et alii*** (1992) e **BUENO *et alii*** (1993). Os primeiros calcularam o coeficiente de difusão binária para extração supercrítica de ácido fenil acético e vanilina usando CO<sub>2</sub>. Os segundos usaram ESC para o sistema benzeno e seus derivados. No caso do ácido fenil acético e vanilina usou-se temperaturas de 308 a 318 K e pressões de 96 a 188 bar. Obtiveram neste caso valores de  $0,84 \times 10^{-8}$  e  $1,52 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s para o ácido fenil acético e vanilina, respectivamente. Para o caso do benzeno usou-se temperaturas de 313 a 333K e pressão de 150 a 350 bar. Verificaram a influência da densidade, pressão e temperatura sobre o coeficiente de difusão molecular.

**PONTE *et alii*** (1993) fizeram o fracionamento de óleos vegetais usando colunas empacotadas com fluxo contra-corrente, onde o dióxido de carbono supercrítico entra na parte inferior da coluna e o soluto no topo. Verificaram o equilíbrio de fases, a transferência de massa, o dimensionamento e viabilidade econômica de uma instalação industrial a partir de dados laboratoriais usando uma instalação de laboratório na pressão de 150 bar e temperatura de 268 a 343 K. Fizeram a purificação do óleo de eucalipto e desacidificação do azeite sendo que a purificação do óleo de eucalipto apresentou piores resultados quanto a transferência de massa que a desacidificação do azeite.

**CARDOZO FILHO *et alii*** (1993) estudaram as equações cúbicas de estado no equilíbrio de fases para sistema binários de ácidos graxos - CO<sub>2</sub> a altas pressões. Os dados de equilíbrio calculados pelas equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong apresentam melhores resultados quando comparado com os valores calculados pelas equações de Redlich-Kwong e Van der Waals.

**QUEIROZ** (1993) estudou a extração do óleo de capim-limão com CO<sub>2</sub> líquido subcrítico em leito fixo, utilizando pressões de 66 a 74 bar e temperaturas de 288 a 297 K, variando-se o tempo de contato inicial entre o soluto e o solvente em até 17 horas. Determinou as curvas de extração e a solubilidade do óleo pelo método dinâmico (**McHUGH & KRUKONIS, 1986**). Observou que a resistência a transferência de massa é devido ao processo difusional dentro da partícula e que a taxa de extração independe da vazão do solvente na fase difusional. Para o período de taxa de extração constante a transferência de massa é alterada pela variação da vazão de solvente.

**CORRÊA** (1994) estudou a extração do óleo de semente de maracujá em leito fixo nas pressões de 200, 250 e 300 bar a 44, 55 e 70°C. Verificou a cinética de transferência de massa e fez um modelamento para o processo de extração baseado no período de taxa constante de extração onde obteve o coeficiente de transferência de massa.

**MONTEIRO** (1995) estudou a extração do aroma solúvel na casca do bacuri, fruto original da região amazônica, em CO<sub>2</sub> nas pressões de 63 a 200 bar e temperatura de 16 a 50°C. Verificou a importância do uso de co-solventes, como etanol, no rendimento do extrato obtido por este método e no obtido por solventes orgânicos e por arraste a vapor. Identificou os principais compostos extraídos em cada um dos processos usando análise cromatográfica gasosa acoplada a espectrometria de massas.

## **2.2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Os processos de separação e de extração utilizados principalmente pela indústria de alimentos devem fornecer produtos que conservem as características nutricionais, sabor e aroma o mais original possível. Para isto no estudo envolvendo gases comprimidos deve-se conhecer as propriedades destes gases, as pressões de extração e de separação, temperatura, vazão e tipo de solvente empregado bem como a quantidade de energia envolvida no processo. Estas medidas de transferência de massa e a análise termodinâmica fornecem subsídios para o desenvolvimento de projetos nos processos de separação. É muito importante o conhecimento das propriedades do fluido e das condições nas quais será utilizado (**ARAÚJO**, 1993).

### **2.2.1 - Propriedades Físico-Químicas dos Gases Comprimidos**

Os gases comprimidos tem propriedades próximas aos líquidos mas sua seletividade quando comparada a estes líquidos varia em função da temperatura e pressão (**QUEIROZ**, 1993). Os gases apresentam elevados valores de difusividade se comparados aos líquidos o que facilita a penetração na matriz sólida, e associada as altas taxas de transferência de massa conferem a estes compostos, boas propriedades de solvatação até mesmo quando comparados com compostos orgânicos pouco voláteis, pois suas altas densidades e as baixas viscosidades cinemáticas possibilitam uma maior dissolução do soluto. Isto favorece a convecção natural que no caso dos gases, passa a ser maior que para os líquidos (**DEBENEDETTI & REID**, 1986).

Para conhecer-se o processo de transferência de massa é importante conhecer-se o coeficiente de difusão no soluto, a viscosidade e densidade do solvente, bem como conhecer a seletividade e a solubilidade do soluto no solvente.

A utilização dos gases comprimidos no estado supercrítico como solvente possibilita que pequenas alterações na pressão e temperatura provoquem grandes alterações na densidade da substância e favoreçam mudanças no processo de extração de um determinado substrato. As regras que valem para o estado supercrítico normalmente são válidas também para os líquidos e gases próximos ao ponto crítico (**FERREIRA**, 1991; **QUEIROZ**, 1993).

#### 2.2.1.1 - Densidade

A solubilidade de uma substância em um gás está relacionada com a densidade do solvente e pode ser controlada externamente por variáveis como pressão e temperatura, (**BRUNER**, 1990).

Na região supercrítica pequenas variações da pressão e temperatura provocam mudanças significativas na densidade e logo abaixo do ponto crítico pequenas variações da pressão não são tão significativas como são para as variações da temperatura.

Os fluidos supercríticos e os líquidos tem densidades próximas e maiores que os gases, o que confere aos primeiros grande poder de solvatação. Este comportamento, também, é verificado por equações de estado cúbicas onde pode-se avaliar a densidade do solvente e de uma mistura (soluto-solvente) (**BRUNNER**, 1994), considerando as frações molares de cada substância. A Figura 1.1 mostra a pressão reduzida em função da densidade reduzida para um fluido qualquer (**FERREIRA**, 1991).

As propriedades físicas do dióxido de carbono puro foram obtidas, a partir de dados experimentais, para uma ampla faixa de temperatura e pressão, por **AUGUS et alii** (1976).

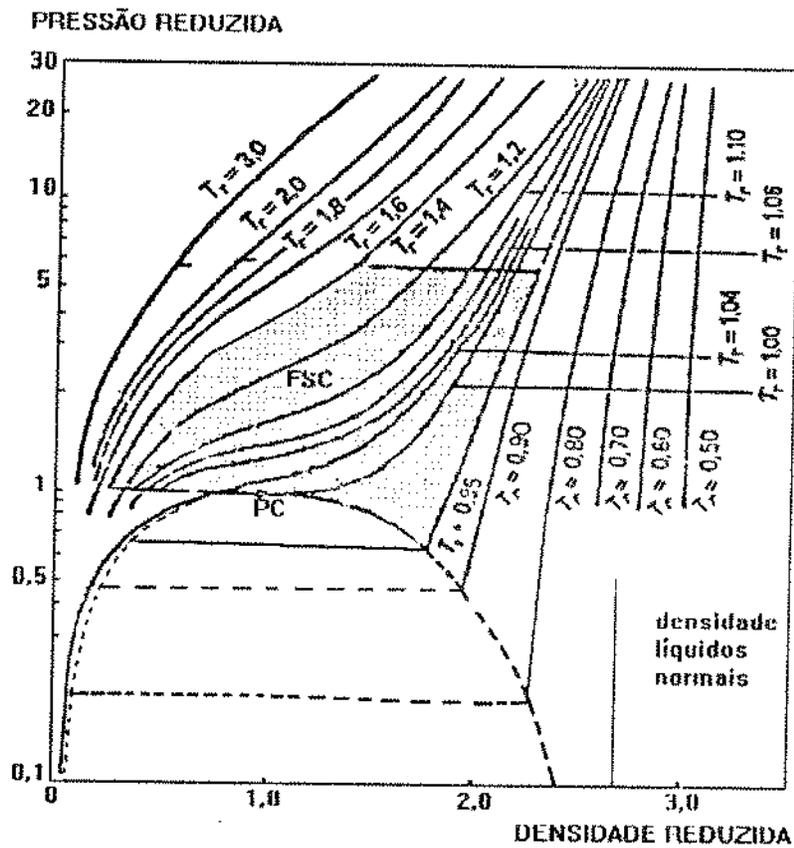


Figura 1.1: Pressão reduzida *versus* densidade reduzida  
(FILIPPI, 1982 citada por FERREIRA, 1991)

2.2.1.2. - Viscosidade:

A viscosidade dos fluidos depende muito da pressão e temperatura quando à altas pressões, especialmente quando próximos ao ponto crítico. A viscosidade de um dado solvente é pelo menos quatro vezes maior quando líquido do que próximo ao ponto crítico, quando pressurizado. Podendo alcançar valores maiores modificando-se algumas condições de operação (QUEIROZ, 1993). Em geral, com o aumento da temperatura e pressão, os fluidos supercríticos, apresentam um decréscimo na viscosidade e aumento da densidade.

A avaliação da viscosidade é importante no estudo das taxas de transferência de massa (BRUNNER, 1994) e a escolha do método na sua determinação está relacionada com a pressão de operação e com a densidade do sistema.

Existem vários métodos para a predição deste parâmetro em sistemas usando FSC. Nestes processos considera-se a mistura soluto-solvente como solução de diluição infinita pois a quantidade de soluto é bastante pequena se comparada com a quantidade de solvente. O método mais adequado, citado na literatura, para sistemas à altas pressões é o de Reichemberg (**REID et alii**, 1988). Neste método considera-se as propriedades do solvente como função das condições de operação como temperatura e pressão. O método de Reichemberg é dados por:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + Q \frac{A P_r^{3/2}}{B P_r + (1 + C P_r^D)^{-1}} \quad (2.2.1.2.1)$$

onde:

A, B, C são constantes que dependem da temperatura, (adimensional)

Q = 1,0 para substância apolares, como o CO<sub>2</sub>, (adimensional)

$\mu_0$  viscosidade a baixa pressão que é corrigida para a alta pressão ( $\mu P$ ). Seu valor pode ser determinado pelo método de Chung *et alii* descrito por **REID et alii** (1988), onde

$$\mu_0 = 40,785 \frac{F_c (PM T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (2.2.1.2.2)$$

onde:

PM peso molecular do solvente (g/mol)

T temperatura de operação, (K)

$V_c$  volume crítico do solvente, (cm<sup>3</sup>/mol)

$\Omega_v$  viscosidade de colisão, (adimensional)

$F_c = 1 - 0,2756 \varpi$ , (adimensional)

$\varpi$  fator acêntrico, (adimensional)

A literatura apresenta vários métodos como o método de Lucas, (**REID et alii**, 1988) e o método de Autunin & Sakhaetdinov (**SOVOVÁ et alii**, 1994), sendo que todos eles apresentam limitações na sua aplicação. Este último prediz a viscosidade para faixas de temperatura acima de 220 K e pressões de até 1200 bar. Esta correlação foi empregada para o dióxido de carbono e se utiliza de vários parâmetros nem sempre de fácil determinação, o que dificulta o seu uso.

2.2.1.3 - Coeficiente de difusão binário ( $\mathcal{D}_{AB}$ )

Em geral os gases pressurizados apresentam maior difusividade que os solventes convencionais mesmo quando na forma líquida a altas pressões ou próximas ao ponto crítico. Existem varias correlações para o cálculo da difusividade (**DEBENEDETTI & REID**, 1986) mas estas correlações não predizem bem o comportamento da difusão em função da pressão e temperatura para sistemas a altas pressões.

As principais equações que descrevem a difusão do soluto no solvente são: a equação modificada de Stokes-Einstein e a correlação baseada no diâmetro do soluto e do solvente considerando a teoria da esfera rígida (**LIONG *et alii***, 1991).

Entre as equações que utilizam a equação de Stokes-Einstein, tem-se o método adotado por Wilke-Chang para determinar a difusão em misturas líquidas binárias a diluição infinita, (**REID *et alii***, 1988).

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} T (\phi PM)^{1/2}}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (2.2.1.2.3)$$

onde:

- $\mu_B$  viscosidade do solvente puro, (cP)
- $V_A$  volume molar do soluto, (cm<sup>3</sup>/mol)
- PM peso molecular do solvente, (g/mol)
- $\phi = 1,0$  para CO<sub>2</sub>, (adimensional)
- T temperatura, (K)

**DEBENEDETTI & REID**, (1986) verificaram várias correlações para a determinação do coeficiente de difusão em sistema supercrítico e observaram que a maioria delas superestima os valores deste coeficiente, exceto a equação de Wilke-Chang.

Método como o de Fuller *et alii*, (**REID *et alii***, 1988) que foi desenvolvido para sistemas a baixas pressões e misturas binárias gasosas e, o método de Reddy e Doraiswamy onde estima o coeficiente para misturas líquidas binárias à diluição infinita (**REID *et alii***, 1977, ou mesmo o

método de Takahashi que é aplicado para baixas pressões, devem sofrer correção quando usado para altas pressões (REID *et alii*, 1988).

A equação de Fuller *et alii*:

$$D_{AB} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{P \cdot (M_{AB})^{1/2} \left[ (\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (2.2.1.2.4)$$

onde:

P pressão, (bar)

$M_{AB}$  peso molecular da mistura calculada por, (g/mol)

$\sum v_i$  somatório dos volumes de difusão atômica para os componentes A e B, (cm<sup>3</sup>/mol)

T temperatura, (K)

A equação de Reddy & Doraiswamy:

$$D_{AB} = \frac{k M_B^{1/2} T}{\mu_B (V_A V_B)^{1/3}} \quad (2.2.1.2.5)$$

onde:

$\mu_B$  viscosidade do solvente, (cP)

$V_A$  volume molar soluto, (cm<sup>3</sup>/mol)

$V_B$  volume molar solvente, (cm<sup>3</sup>/mol)

$k = 10 \times 10^{-8}$  para  $V_B/V_A \leq 1,5$  e, (adimensional)

$k = 8,5 \times 10^{-8}$  para  $V_B/V_A \geq 1,5$ , (adimensional)

T temperatura, (K)

O método proposto por Takahashi é inconveniente por ser um método gráfico. O termo  $f(T_r, P_r)$  é determinado pela Figura 2.1.

A equação de Takahashi:

$$D_{AB} P / (D_{AB} P)_+ = f(T_r, P_r) \quad (2.2.1.2.6)$$

onde:

$D_{AB}$  é o coeficiente de difusão, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

P Pressão, (bar)

(+) valores a baixa pressão,

$f(T_r, P_r)$  é determinada graficamente (Figura 2.1),.

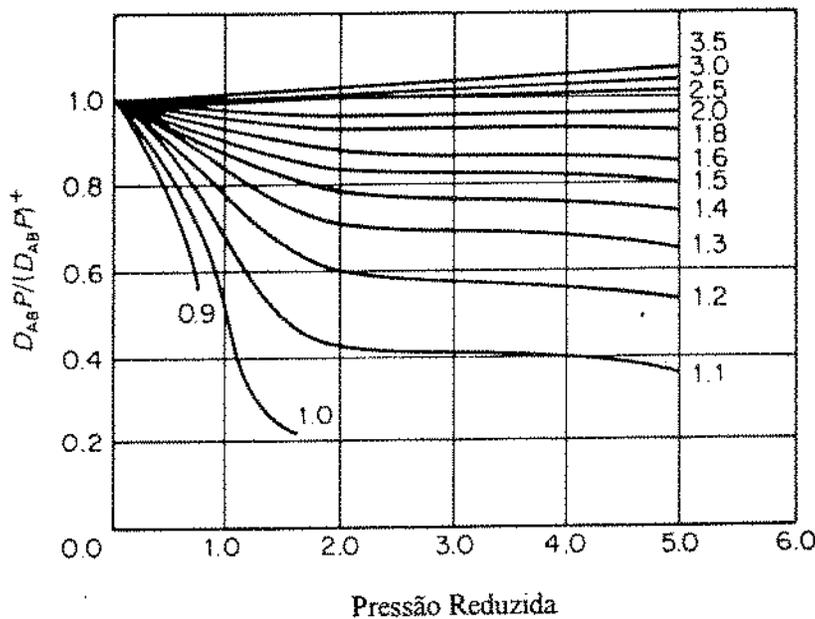


Figura 2.1: Correlação de Takashi para o efeito da pressão e temperatura no coeficiente de difusão binária (REID *et alii*, 1986).

O coeficiente de difusão dos solutos em FSC apresenta valores médios da ordem de  $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ , quando próximos ou acima do ponto crítico. Para soluções líquidas estes valores estão próximos de  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  (DEBENEDETTI & REID, 1986).

#### 2.2.1.4 - Solubilidade:

Alguns trabalhos determinaram experimentalmente a solubilidade de certas substâncias em  $\text{CO}_2$  pressurizado (TANIGUCHI, 1985; BRUNETTI *et alii*, 1989; GERMER, 1989; FERREIRA, 1991; QUEIROZ, 1993; GIACOMO, 1989). CABRAL, (1993) fez a predição da solubilidade de alguns óleos essenciais em  $\text{CO}_2$  pressurizado usando equações de estado cúbicas como a equação de Peng-Robinson, onde ajustou os parâmetros de interação a partir de dados experimentais.

Em geral a solubilidade aumenta próximo ao ponto crítico, mas aumentos adicionais na pressão não indicam incrementos significativos na solubilidade. **GERMER** (1989) observou na ELSBC com cravo-da-índia que a solubilidade se torna máxima a aproximadamente 289 e 290 K com pressões na faixa de 68 a 70 bar. O valor encontrado para a solubilidade foi de 0,0753 kg óleo/kg CO<sub>2</sub> para 63,7 bar e 288,15 K. Isto ocorre por que o poder de solvatação de um solvente supercrítico aumenta com a temperatura à pressão constante.

A solubilização de um soluto em uma matriz sólida, dentro de um leito fixo, é governada pelo equilíbrio entre a matriz onde o soluto se encontra e a fase fluida representada pelo solvente. Quando a matriz sólida comporta-se como sólido inerte, esta não afeta a solubilidade do soluto no solvente, (**QUEIROZ**, 1993).

#### 2.2.1.5 - Seletividade:

Para FSC a seletividade será tanto maior quanto menor for o poder de solvatação em função da pressão e temperatura de operação (**FERREIRA**, 1991), ou seja, está relacionada a quantidade de soluto que o solvente pode solubilizar. Esta propriedade pode ser alterada pela adição de um co-solvente onde obtém-se uma volatilidade intermediária entre o soluto que se deseja extrair e o solvente que irá solubiliza-lo.

Para o CO<sub>2</sub> no estado de líquido supercrítico, ou próximo ao ponto crítico, tem-se grande seletividade o que é bastante vantajoso para os casos de extrações onde se deseja produtos com alta pureza como é o caso dos óleos essenciais. Nesta região o CO<sub>2</sub> extrai bastante bem os óleos essenciais, algumas resinas e os aromas, não afetando a matriz sólida ou extraíndo substâncias indesejáveis.

#### 2.2.2 - Escolha do Solvente

O melhor solvente nas extrações super e subcríticas é aquele que consegue solubilizar o soluto presente em um substrato e não promove alterações químicas na matriz sólida ou no soluto.

Na extração sub e supercrítica de óleos essenciais o solvente deve apresentar baixa temperatura crítica, importante na extração de substâncias termolábeis, ser inerte à matriz sólida, ter baixa entalpia de vaporização e baixo ponto de ebulição o que facilita a separação da mistura solvente-extrato, ter baixo custo, ser atóxico, não inflamável, ser de fácil obtenção e

disponibilidade, ter alto teor de pureza e possuir elevado coeficiente de difusão. Quanto menor a pressão crítica, menor serão os custos fixo e operacional.

A literatura sugere vários solventes para processos de separação super e subcrítica. Os mais usados são: CO<sub>2</sub>, metano, acetona, metanol, água, alguns hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno (ARAÚJO, 1993). A maioria destas substâncias, quando não separadas totalmente do extrato, podem provocar contaminações ou alterações na qualidade final do produto, como mudanças no aroma e sabor, parâmetros importantes adotados pela indústria farmacêutica, química e de alimentos.

O CO<sub>2</sub> é o solvente sub e supercrítico mais apropriado devido as condições críticas amenas (73,8 bar e 304,1K). Apresenta alta volatilidade (fácil separação do extrato) e alta difusividade (maior penetração na matriz sólida), baixa viscosidade e pequena entalpia de vaporização. Não é inflamável, nem tóxico. Tem baixo custo e é facilmente obtido na forma pura líquida ou gasosa, tem baixa reatividade química, dissolve soluções aquosas, hidrocarbonetos orgânicos oxigenados de médio e baixo peso molecular.

Próximo do ponto crítico o CO<sub>2</sub> líquido tem a densidade inversamente proporcional a temperatura e acima da temperatura crítica sua densidade sofre a mesma influência tanto com a temperatura como com a pressão. É um solvente apolar o que o torna mais seletivo na fase supercrítica, pelo controle da pressão do sistema (MARENTIS, 1988).

A difusividade do CO<sub>2</sub> é maior ( $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s) que a maioria dos solventes orgânicos convencionais ( $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s), próximos e acima da região crítica (Mc HUGH & KRUKONIS, 1986).

### **2.2.3 - Estudo da Transferência de Massa à Altas Pressões:**

O estudo dos processos de extração em leitos fixos usando fluidos supercríticos requer o conhecimento de variáveis como as taxas de extração, as condições de equilíbrio, dados da difusividade da substância extraída pelo solvente e o valor do coeficiente de transferência de massa.

Para determinar a taxa de extração e os coeficientes de transferência de massa é importante conhecer os mecanismos de transferência de massa (difusão, convecção natural e forçada) em ambas as fases nas condições de operação.

A extração com fluidos supercríticos baseia-se no poder de solubilização do solvente pelo soluto. Geralmente este soluto encontra-se dentro de uma matriz sólida que atua como sólido inerte e o cálculo do coeficiente de transferência de massa não define o tipo de mecanismo de transferência de massa envolvido. Como estes sistemas são complexos, várias correlações empíricas apresentadas na literatura tentam descrever o fenômeno de transferência de massa que ocorre do soluto para o solvente.

A transferência de massa entre um fluido e um leito empacotado pode ser governada por quatro números adimensionais: o número de Sherwood (Sh), número de Reynolds (Re), número de Grashof (Gr) e número de Schmidt (Sc) ou a combinação destes.

Onde:

$$Re = \frac{d_p v_{CO_2} \rho}{\mu} \quad (2.2.3.1)$$

$$Gr = \frac{(\Delta\rho) d_p^3 g}{\rho v^2} \quad (2.2.3.2)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho} \mathcal{D}_{AB} = v / \mathcal{D}_{AB} \quad (2.2.3.3)$$

$$Sh = K_y d_p / \mathcal{D}_{AB} \quad (2.2.3.4)$$

O número de Reynolds representa a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas. O número de Grashof representa a razão entre o empuxo e a viscosidade que atua no fluido e tem na convecção natural, a mesma função que o número de Re para a convecção forçada. O número de Schimdt representa a razão entre a quantidade de movimento representada pela viscosidade e a transferência de massa representada pela difusividade. O número de Sherwood é função do coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) e está relacionado aos demais números por correlações empíricas.

Na convecção natural, as velocidades de escoamento são menores que na convecção forçada. Geralmente quando se correlaciona o coeficiente de transferência de massa em função dos grupos adimensionais, a convecção natural para operações tradicionais de transferência de massa é desprezada e utiliza-se a seguinte equação:

$$Sh = f_1 (Re, Sc) \quad (2.2.3.5)$$

**DEBENEDETTI & REID** (1986) sugerem que no caso de fluidos supercríticos esta correlação não é válida pois as forças de empuxo devem ser introduzidas através do número de Grashof, o que resulta na seguinte relação:

$$Sh = f_2 (Re, Sc, Gr) \quad (2.2.3.6)$$

Nos fluidos supercríticos, as forças de empuxo são importantes, pois estes fluidos tem baixas viscosidades cinemáticas devido às altas densidades e baixas viscosidades (**QUEIROZ**, 1993).

Para determinar a importância da convecção natural frente a convecção forçada usa-se a razão  $Gr/Re^2$ , (**DEBENEDETTI & REID**, 1986). Para valores altos de  $Gr/Re^2$ , a convecção será natural e o número de Sherwood depende só de Gr e Sc, logo :

$$Sh = f_3 (Gr, Sc) \quad (2.2.3.7)$$

Para valores baixos de  $Gr/Re^2$ , a convecção forçada predomina e a equação acima passa a ser:

$$Sh = f_4 (Re, Sc) \quad (2.2.3.8)$$

Quando a convecção natural e a forçada têm a mesma ordem de grandeza, o número de Sherwood será dado por :

$$Sh = f_5 (Re, Gr, Sc) \quad (2.2.3.9)$$

**MADELBAUM & BOHM** (1973) verificaram que para leitos fixos e altos números de  $Sc$  a relação  $Gr/Re^2$  apresenta valores na faixa de 40 a 5000 na transição da zona de convecção natural para a zona onde, ambas, convecção natural e forçada são importantes.

**CUSSLER** (1984) considera outro parâmetro adimensional para convecção natural, o número de Raleygh definido por:

$$Ra = Sc Gr \quad (2.2.3.10)$$

Onde para cada situação física do escoamento tem-se um número crítico que definirá a convecção natural mas não traz dados sobre leitos empacotados nas condições de FSC.

Na região onde a convecção natural predomina, **MANDELBAUM & BOHM** (1973) e **KARABELAS *et alii*** (1971) sugerem a seguinte equação:

$$Sh = a ( Sc Gr )^b \quad (2.2.3.11)$$

Para a região em que a convecção natural e forçada atuam tem-se :

$$Sh = c ( Re / Gr^{1/2} )^d ( Sc^a )^{1/4} \quad (2.2.3.12)$$

A razão  $Gr/Re^2$  serve, também, para verificar a influência da viscosidade cinemática do fluido na convecção natural num escoamento.

Uma das correlações mais adotadas nos processos de transferência de massa em fluidos supercríticos é a correlação de **WAKAO & KAGUEI**, (1982), para leitos fixos com  $Re$  na faixa de 3 a 10000. Esta correlação é dada por:

$$Sh_{(1)} = 2 + 1,11 Re^{0,6} SC^{0,3} \quad (2.2.3.13)$$

**DEBENEDETTI & REID** (1986) estudaram o escoamento de diferentes fluidos dentro de tubos e observaram que a convecção natural é inversamente proporcional ao quadrado da

viscosidade cinemática do fluido. O que mostra que a viscosidade cinemática em fluido supercrítico é pequena e as forças de empuxo são predominantes na transferência de massa.

**DEBENEDETTI & REID** (1986) demonstraram que a convecção natural controla o mecanismo de transferência de massa em fluidos supercríticos. Para ocorrer convecção natural é necessário que a solução mais densa esteja na posição superior do tubo e a menos densa na inferior. Para leitos empacotados na posição horizontal, é pequeno o efeito da convecção natural.

Poucos dados são encontrados para coeficiente de transferência de massa na região supercrítica, entre fluido e partículas que constituem um leito empacotado. A literatura indica a correlação de **TAN *et alii*** (1988) e a de **LIM *et alii*** (1989), sendo que só a correlação de LIM considera o efeito das forças de empuxo, isto é, da convecção natural. Estas correlações são para fluxo ascendente com pellets cilíndricos de  $\beta$ -naftol para a correlação de TAN e, naftaleno para a correlação de LIM.

$$\text{TAN} \quad \text{Sh}_{(2)} = 0,38 \text{Re}^{0,83} \text{Sc}^{1/3} \quad \text{com } 3,7 < \text{Sc} < 11 \quad \text{e} \quad 1 < \text{Re} < 200 \quad (2.2.3.14)$$

$$\text{LIM} \quad \frac{\text{Sh}}{(\text{ScGr})^{1/4}} = 1,692 \left( \frac{\text{Re}}{(\text{Gr})^{1/2}} \right)^{0,356} \quad \text{com } 2 < \text{Sc} < 11 \quad \text{e} \quad 2 < \text{Re} < 70 \quad (2.2.3.15)$$

A transferência de massa em leito fixo com fluido supercrítico e a taxa de extração podem ser controladas pela difusão dentro da partícula, transferência de massa na fase fluida, por reação química (quando ocorre) e pela taxa de desorção-adsorção dos componentes na matriz sólida, conforme as condições de operação. Muitos pesquisadores trabalhando com FSC e LSBC em leitos fixos desenvolveram modelos matemáticos que descrevem a transferência de massa convectiva. Nos trabalhos de **GERMER** (1989) e **FERREIRA** (1991), consideram apenas o processo de lavagem superficial da matriz sólida, não considerando o efeito difusional. Neste processo as partículas são revestidas por uma camada de óleo, que será removido pelo fluido. Nestes casos o gradiente para a transferência de massa está no lado do fluido. Determinou-se, nestes trabalhos o coeficiente global volumétrico de transferência de massa e a solubilidade através de dados experimentais.

### 2.3 - ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são líquidos oleosos, geralmente de odor agradável e acentuado. Muitos são misturas de compostos orgânicos, geralmente hidrocarbonetos. Podem ser extraídos de varias partes das plantas. São terpênicos (mono, di ou tri) ou derivados do benzeno (eugenol). São voláteis, insolúveis em água mas solúveis em solventes orgânicos apolares (CO<sub>2</sub>) (ROGER, 1981; BRAVERMAN, 1986; citado por QUEIROZ, 1993). São líquidos a temperatura ambiente, embora alguns sejam semi-sólidos. São estes óleos que fornecem aroma e sabor a certas plantas e alimentos.

São empregados na indústria farmacêutica como analgésicos, antiinflamatórios e anti-sépticos. Na indústria de cosméticos são importantes devido aos aromas, e na indústria de alimentos são utilizados como aromatizantes e como incrementadores do sabor. Podem ser extraídos por processos físicos como prensagem, hidrodestilação e destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e mais recentemente extração sub e supercrítica. De todos estes métodos o mais vantajoso é a extração sub e supercrítica com dióxido de carbono pois fornece produtos de alta pureza, sem resíduos de solvente, excelentes propriedades sensoriais (sabor, aroma) além de conservar as qualidades nutricionais GERMER (1989). A maioria dos óleos essenciais apresenta grande quantidade de substâncias termicamente instáveis que são mantidas inalteradas mesmo após o processo de extração com gás pressurizado.

### 2.4 - CRAVO-DA-ÍNDIA

Os botões de cravo-da-índia são retirados da planta do craveiro (*Eugenia caryphyllus*), que são secos ao sol. No Brasil são plantados em regiões de clima quente e úmido. A Bahia (Valença, Taperoá e Ituberá) é o principal produtor.

O óleo essencial é composto basicamente de eugenol (70 a 90%), sendo o restante formado por  $\beta$ -cariofileno, metil-eugenol e outros compostos. Grande parte deste óleo (17%) encontra-se principalmente nos botões, mas partes como o talo também apresentam uma pequena quantidade de óleo (4,5 - 6 %).

## 2.5 - MODELO MATEMÁTICO PARA EXTRATORES EM LEITO FIXO:

O modelamento do fenômeno de transferência de massa para leitos fixos usando solvente super e sub crítico não é um processo simples, devido principalmente a complexidade da fase soluto, a determinação das condições internas (concentração do soluto na fase solvente), em função do tempo de extração e do comprimento do extrator. Mas torna-se importante conhecer a cinética da transferência de massa, as condições e composição de equilíbrio para estes sistemas.

O modelo proposto necessita de informações sobre o perfil de concentração do soluto nas fases soluto e solvente, no decorrer da extração. Fornecer curvas de extração em função da quantidade do soluto extraído pelo tempo de extração ou pela massa de solvente utilizada. Para isto é necessário determinar-se a concentração de equilíbrio, as concentrações do soluto na fase fluída na saída e entrada do extrator, o coeficiente de transferência de massa, as características do leito (porosidade, dimensões) e a vazão do solvente.

Considerou-se, neste sistema, escoamento pistonado (desprezando-se a direção radial do fluxo) e considerou-se que as propriedades do sistema (temperatura, pressão e vazão do solvente) são mantidas constantes ao longo da extração.

O balanço de massa para ambas as fases pode ser dado por, **BULLEY *et alii***, (1984), **SCHAEFFER *et alii***, (1989), **FERREIRA**, (1991):

Para fase fluída:

$$\varepsilon \rho_{CO_2} \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y}{\partial h} = K_{Y_a}^V (Y^* - Y_s) \quad (2.5.1)$$

Para fase sólida:

$$(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = -K_{Y_a}^V (Y^* - Y) \quad (2.5.2)$$

onde:

- $\varepsilon$ : porosidade do leito;
- $\rho_{CO_2}$  densidade do fluido ( $kg/m^3$ );
- $\rho_s$ : densidade do sólido ( $kg/m^3$ );
- $h$ : comprimento do leito (m);
- $K_{Y_a}^V$ : coeficiente global volumétrico de transferência de massa ( $kg\ CO_2/m^3s$ );
- $u$ : velocidade superficial do solvente (m/s);
- $Y^*$ : concentração mássica de equilíbrio ou solubilidade ( $kg\ óleo/kg\ CO_2$ );
- $X$ : concentração mássica do soluto na fase sólida ( $kg\ óleo/kg\ CO_2$ );
- $Y_s$ : concentração mássica do soluto na fase solvente ( $kg\ óleo/kg\ CO_2$ );
- $t$ : tempo de extração (s);

O coeficiente global volumétrico de transferência de massa ( $K_{Y_a}^V$ ) representa a concentração do soluto em função do tempo de extração e do comprimento do leito. Este parâmetro pode ser determinado por:

$$K_{Y_a}^V = \frac{N_{CA}}{(\Delta Y) H} \quad (2.5.3)$$

onde:

- $N_{CA}$  é a taxa de transferência de massa para o período de extração constante ( $kg\ óleo/m^2s$ );
- $\Delta Y$  é a força motriz para a transferência de massa ( $kg\ óleo/kg\ CO_2$ );
- $H$  é altura do extrator (m);
- $K_{Y_a}^V$  coeficiente global volumétrico de transferência de massa ( $kg\ CO_2/m^3s$ );

**CABRAL & MEIRELES-PETENATE**, (1990) propuseram uma solução para as equações 2.5.1 e 2.5.2, onde consideram o leito fixo, a matriz sólida, comportando-se como suporte inerte, a concentração do óleo na fase solvente varia em função do tempo de extração e da posição no leito. O solvente entra puro no extrator, as condições de operação são mantidas constante para todo o processo o coeficiente de transferência de massa e a solubilidade são constantes.

### 2.5.1 - Curvas de extração

As curvas de extração são determinadas pela massa total de óleo extraída como função do tempo de extração, pela seguinte equação:

$$m_{\text{tot}} = Q_{\text{CO}_2} \int_0^t Y(t) dt \quad (2.5.4)$$

onde

$Q_{\text{CO}_2}$  é a vazão do solvente (kg CO<sub>2</sub>/min);

$m_{\text{tot}}$  é a massa total de óleo extraída (g);

$Y(t)$  é a concentração do óleo em função do tempo de extração (t);

As curvas típicas de extração apresentam três etapas distintas. A primeira onde a superfície externa da partícula está recoberta por uma camada de óleo e o solvente promove a retirada desta camada superficial num processo de extração do óleo por convecção. Esta etapa é denominada de taxa de extração constante. A segunda etapa é onde começam a aparecer falhas na camada superficial do óleo que recobre a partícula. Neste caso a taxa de extração é dita decrescente. A terceira e última fase se caracteriza pela remoção do óleo que esta internamente na partícula e a retirada destas substâncias ocorre por difusão (LEE *et alii*, 1986; GERMER, 1989; FERREIRA, 1991).

A maioria dos processos de extração citada na literatura sugere que a retirada do óleo da matriz sólida ocorre em grande parte ( $\pm 70\%$ ) na primeira etapa do processo, ou seja, na etapa de taxa de extração constante, por um processo convectivo.

## CAPÍTULO - 3

### MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 - MATERIAL DE EXTRAÇÃO

Adquiriu-se, no comércio local, 50 kg de cravo-da-índia, seco, em maio de 1994, da safra do mesmo ano. Este material veio da região de Valença, na Bahia.

O material foi inicialmente peneirado em peneira de 10 mesh, série Tyler e posteriormente foi manualmente separado das sujeiras provenientes da lavoura tais como pedras, cascas, caules secos e terra.

Verificou-se o teor de umidade do cravo colocando-se 10 g de material em uma placa (de vidro) de Petry, seca (80 cm<sup>3</sup> de volume), em estufa de circulação interna com temperatura termostaticada em 37°C. Verificou-se a massa da amostra em intervalos de 2 horas, tomando-se o cuidado de usar dessecador com sílica gel à cada pesagem. A amostra ficou em estufa por 9 horas, quando não se verificou modificação em sua massa. Repetiu-se o experimento deixando-se 20 horas em estufa, nas mesmas condições descritas anteriormente.

O cravo limpo foi acondicionado em embalagens plásticas com tampa fixadora de uso doméstico e colocado em freezer. Tomou-se o cuidado de deixar o mínimo possível de espaços vazios nesta embalagem para evitar o congelamento da umidade nestes pontos.

A medida que se necessitava de material, retirava-se o frasco do freezer e tomava-se a quantidade necessária para cada experimento, sendo que o restante era guardado na geladeira, no mesmo recipiente. Este material era moído e peneirado para posteriormente formar o leito do extrator.

#### 3.2 - EQUIPAMENTO DE EXTRAÇÃO

##### 3.2.1 - Linha de Extração Subcrítica

A linha de extração dos óleos essenciais do LASEFI foi composta de:

3.2.1.1 - Reservatório I: cilindro sifonado de aço inóx contendo dióxido de carbono pressurizado com capacidade para 25 kg de CO<sub>2</sub>. O dióxido de carbono líquido foi fornecido pela Liquid Carbonic a 70 bar para 298 K com 99% de pureza. Para estabilizar a pressão usou-se fita aquecedora (marca FISATON modelo-5) controlada por meio de um regulador de temperatura automático (marca DYNA-SENSE, mod 2156-40, série 17768). Na saída do reservatório encontrava-se uma válvula tipo agulha (marca DETROIT - Série 750).

3.2.1.2 - Reservatório II: cilindro sifonado de aço inóx de 200 cm<sup>3</sup> ( $2 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>) de volume, encamisado e conectado a um banho de resfriamento (banho termostatizado analógico marca TECNAL, mod. 080 TE 084) que permitiu a estabilização da temperatura de operação do solvente na fase líquida. Junto a este cilindro tinha-se um manômetro (marca TERBRASMA com capacidade para  $100 \pm 0,05$  kgf/cm<sup>2</sup>). A pressão neste cilindro era a mesma do reservatório I. Em alguns experimentos este cilindro foi substituído por uma serpentina de aço inóx de 1/4 de polegada de diâmetro interno por 6 m (600 cm) de comprimento, encamisada e conectada ao mesmo banho de refrigeração, como foi descrito para o cilindro sifonado.

3.2.1.3 - Extrator de leito fixo: ou coluna extratora de aço inóx encamisada, conectada a um banho de resfriamento (banho termostatizado idêntico ao do reservatório II.), com 60,5 cm ( $6,05 \times 10^{-2}$  m) de comprimento com 2,16 cm ( $2,16 \times 10^{-2}$  m) de diâmetro interno e 0,28 cm ( $2,8 \times 10^{-3}$  m) de espessura da parede. Nas extremidades da coluna existia uma tela de 200 mesh de abertura interna, que evitava a passagem de pequeníssimas partículas para a tubulação e para as válvulas. Elas apresentam, também anéis de teflon e tampas rosqueadas juntamente com um dispositivo contendo os anéis de teflon para melhor vedação entre a coluna e a tubulação. Na saída do extrator colocou-se um manômetro igual ao do reservatório II (com capacidade de até  $100 \pm 0,05$  kgf/cm<sup>2</sup>).

3.2.1.4 - Válvula micrométrica: usada para controle da vazão do solvente na saída do extrator. Inicialmente usou-se válvula tipo agulha (marca AUTOCLAVE ENGINEERS, modelo INC 316SS, 10-A-42 S), os experimentos de números 28 em diante foram feitos usando-se uma válvula tipo agulha (marca FORT'S modelo W-1287-1).

3.2.1.5 - Coletor: até o experimento 27, inclusive, usou-se frascos de vidro tipo penicilina de 10 cm<sup>3</sup> de capacidade. Cada frasco foi conectado a uma rolha de silicone e esta a uma tubulação de 1/8 de polegada de diâmetro interno que saía da válvula micrométrica diretamente para o frasco. A rolha era também conectada ao medidor de vazão por meio de uma tubulação flexível de borracha com  $\pm 0,3$  cm de diâmetro interno. Do experimento 28 em

diante, substituí-se o frasco de vidro por um recuperador de aço inox 304-L com 5,5 cm de diâmetro interno e 80 cm de comprimento, provido de tampas rosqueadas, também de aço inox por onde passava uma canalização de 1/4 de polegada de diâmetro interno proveniente da válvula micrométrica. Esta tubulação estendeu-se até a parte inferior do recuperador. Na parte superior do recuperador havia uma saída para o CO<sub>2</sub> que ficava conectada ao medidor de vazão. Colocou-se um manômetro (marca FTR com capacidade para  $30 \pm 0,25$  kgf/cm<sup>2</sup>) na canalização de saída, na parte superior do recuperador. Na parte inferior havia uma canalização e uma válvula que permitiam a retirada do óleo, após a descompressão do sistema.

3.2.1.6 - Medidor de vazão: para medir fluxos altos de CO<sub>2</sub> usou-se um medidor de vazão tipo hidráulico (marca MG - 2 Ind. Brasileira com precisão de 0,02 l/h). Para vazões menores usou-se um bolhometro de 100 cm<sup>3</sup> de volume, baseado no modelo desenvolvido no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Este dispositivo contém uma entrada dosadora onde colocava-se uma solução de sabão e uma outra entrada para o dióxido de carbono gasoso. O medidor de vazão ficava conectado ao frasco separador ou ao recuperador durante todo o experimento. Durante as coletas, nos intervalos de medidas, este medidor não era acionado.

3.2.1.7: Outros equipamentos: o sistema continha, ainda, válvulas agulha de diversos tamanhos (marca DETROIT série 700), fitas aquecedoras (marca FISATON modelo-5) com: 2,5 cm de largura (para envolver a válvula micrométrica) e outras de 5 cm de largura (para aquecer o cilindro de CO<sub>2</sub> e o recuperador). Usou-se cronômetros digitais (marca TECHNOS com precisão de 1/100 segundos). Em alguns experimentos, antes da válvula micrométrica, usou-se uma serpentina capilar de aço inox de 1/8 de polegada de diâmetro interno e 6 metros de comprimento, com temperatura controlada por um banho termostatizado (16°C). Nos experimentos de número 28 em diante, usou-se uma serpentina de 1/4 polegadas de diâmetro interno com 6 m de comprimento que tinha temperatura controlada por um banho termostatizado (45°C), o qual fornecia calor necessário à mistura óleo-solvente para a expansão do gás no momento da descompressão e separação do solvente. Este aquecimento impedia o congelamento da mistura óleo-solvente na válvula micrométrica. Estas serpentinas ficavam após a coluna extratora e antes das válvulas V<sub>4</sub> e V<sub>5</sub>.

Nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 encontram-se os esquemas dos equipamentos utilizados nos experimentos para vários níveis de vazões.

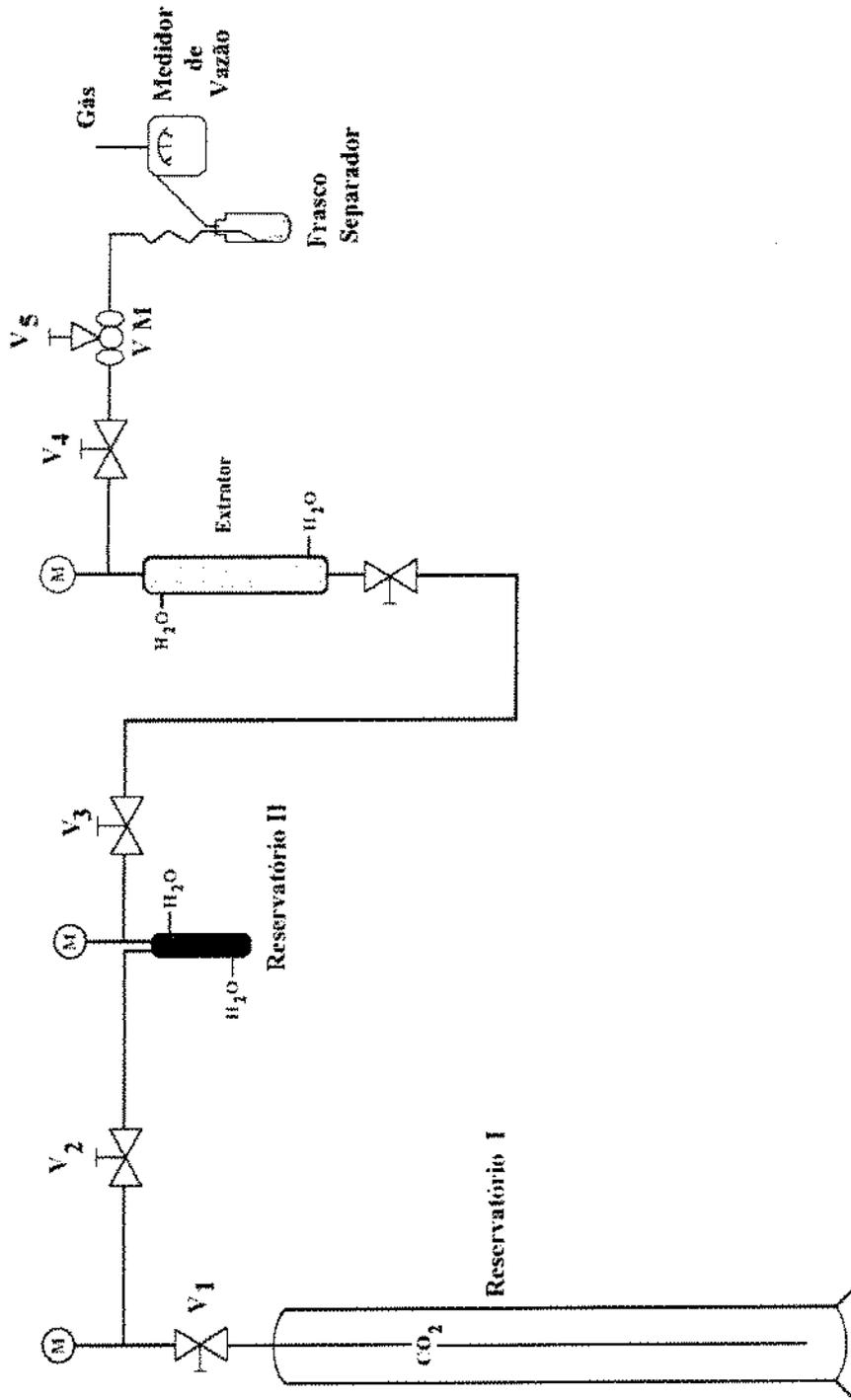


Figura 3.1: Equipamento usado para vazões do solvente menores que 10 g  $\text{CO}_2/\text{min}$ .

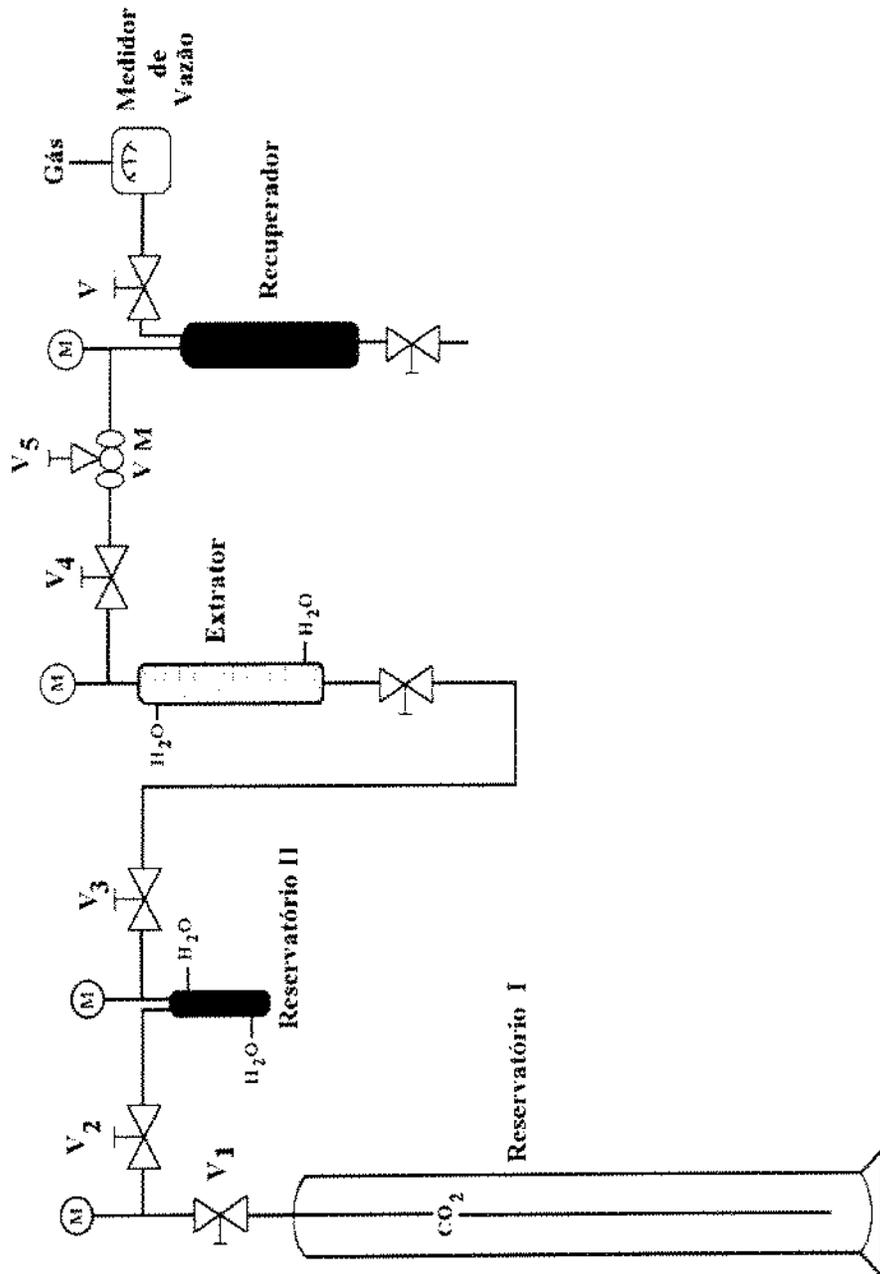


Figura 3.2: Equipamento usado para vazões do solvente maiores que 10 g CO<sub>2</sub>/min.

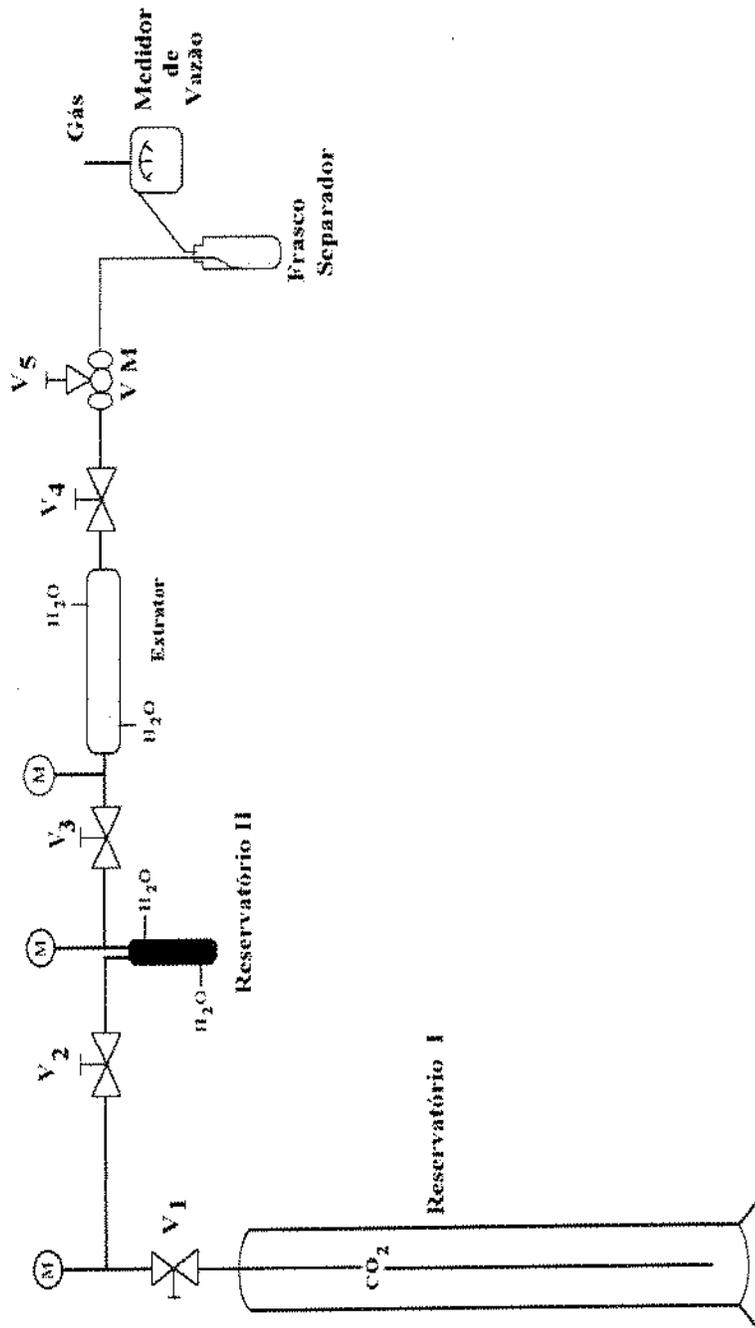


Figura 3: Equipamento utilizado para a determinação da solubilidade experimental.

### 3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 - Metodologia Experimental - Determinação da Concentração do Óleo na Saída do Extrator

##### 3.3.1.1 - Preparo da matéria-prima

O material vindo do freezer era deixado sob a bancada, no recipiente tampado, até atingir a temperatura ambiente. Não se notou presença de pontos de congelamento interno no recipiente que estava no freezer. Este material era moído no dia do experimento, usando-se um processo de moagem em batelada ( $\pm 20$  g). Usou-se um moinho de hélice tipo liquidificador (marca MARCONI), com um sistema de refrigeração à água. Cada moagem levava em torno de 15 segundos por batelada, tempo necessário para evitar a formação em grande quantidade de partículas grossas. O material era imediatamente levado para a peneira onde se separava nas frações granulométricas desejadas.

##### 3.3.1.2 - Granulometria do cravo moído

O cravo triturado era colocado em peneira de 24 mesh seguida da peneira de 48 mesh-Granuteste série Tyler e estas colocadas em um agitador de peneiras tipo magnético (marca BERTEL, série 8703) com frequência, no reostato 10 (escala de 0 a 10) por 10 minutos. Como o material apresentava grande quantidade de óleo e aglomerava-se nos orifícios da tela da peneira, foi necessário o auxílio de um pincel de cerdas grossas que foi passado suave e rapidamente sobre a tela enquanto ocorria a agitação (segundo o método ASAE, 1993). Este processo foi necessário pois o pincel quebrava as partículas que se aglomeravam sobre a tela e permitia um escoamento mais fácil e rápido das partículas finas. Separavam-se nas porções desejadas (32 e 48 mesh) que formariam o leito do extrator. As porções grossas eram novamente trituradas e utilizadas em outro experimento e as finas eram descartadas.

##### 3.3.1.3 - Empacotamento da coluna

Um correto empacotamento do leito fixo permite um arranjo melhor das partículas evitando o efeito de parede e a formação de canais preferenciais. Baseado neste princípio o cravo-da-índia moído e separado granulometricamente era pesado e colocado, com auxílio de um funil, em cinco diferentes porções (de aproximadamente 31 gramas cada uma), no topo da coluna. Após

a adição de cada porção comprimia-se o leito com uma haste metálica longa, dando aproximadamente duas pancadas de tal maneira que o leito acomodava-se uniformemente. Este processo durava até completar todo o volume da coluna. A massa de cravo colocada no extrator ficava em torno de 157 gramas com um erro de  $\pm 0,5$  g e, se esta massa apresentasse um valor diferente, novo empacotamento era feito até que ficasse na quantidade desejada. As dificuldades encontradas no empacotamento do leito, foram devido à aglomeração das partículas do cravo promovida, pela grande quantidade de óleo.

A literatura denomina este tipo de empacotamento como leito denso, (ZOTIN E FREIRE, 1986). Esta foi a melhor técnica encontrada pois não apresentava grandes variações na quantidade de massa que formava o leito e não se notou sinais de espaços vazios mesmo no momento de esvaziar o leito, após cada extração. Depois de empacotado o leito, este era conectado ao equipamento e iniciava-se a operação de extração.

#### 3.3.1.4 - Operação de extração

Colocava-se a coluna extratora no equipamento e ligava-se o banho de refrigeração da mesma. Deixava-se 1 hora para que todo o material da coluna atingisse o equilíbrio térmico de 16°C (289K). As válvulas  $V_4$  e  $V_5$  (Figura 3.1) foram previamente abertas quando se ajustou a vazão de trabalho. As pressões de operação foram de 66, 70 e 72 bar, conforme os experimentos. A pressão era estabilizada quando se ligava o banho do reservatório II e abria-se as válvulas  $V_1$  e  $V_2$ , com 1 hora de antecedência em relação à coluna extratora. Caso a pressão não fosse a desejada, usava-se uma fita aquecedora ao redor do cilindro sifonado (reservatório I), se controlava a temperatura por meio de um regulador de temperatura automático (marca DINA SENSE modelo 2156, série 17768). A válvula  $V_3$  permanecia fechada até o início da operação. Após estabilizadas as condições de operação (temperatura e pressão), iniciava-se a extração. Abria-se a válvula  $V_3$  e deixava-se o dióxido de carbono percorrer a coluna extratora. O frasco separador era previamente tarado e colocado na saída da tubulação que ficava conectada à válvula micrométrica e ligado ao medidor de vazão. Observava-se o tempo necessário para cair a primeira gota de óleo e então iniciava-se a cronometragem do tempo de extração. Fazia-se uma coleta de óleo para cada 10 minutos e observava-se a vazão de saída do dióxido de carbono gasoso neste intervalo. A vazão do gás foi medida através de bolhómetro ou por medidor de vazão hidráulico. Observou-se que para vazões grande do dióxido de carbono (extração 28 em diante) era necessário fornecer muito calor à válvula micrométrica. Por isso inicialmente tentou-se fazer um trocador de calor usando uma canalização de mesmo diâmetro da tubulação envolto por uma fita aquecedora que ficava antes das válvulas  $V_4$  e  $V_5$ . Mais

tarde substituiu-se este por uma serpentina de igual diâmetro ao da tubulação e aquecida por meio de um banho termostaticado (marca VEB MLM PRÜFGERATE - WERSE Medingen Sitz Freital -TGLI- tipo 04 Série 13892520 Fabricação Alemã). Observou-se que no caso das maiores vazões este último dispositivo apresentava boa eficiência. Nos casos de vazões baixas ou intermediárias, só o envolvimento de uma fita aquecedora sobre a válvula micrométrica era suficiente. Para os experimentos 28 em diante substituiu-se o frasco separador de vidro pelo recuperador de aço inox. Neste dispositivo era necessário que a coleta do óleo fosse feita de uma única vez, por isso o período de cada extração variou de 5 a 30 minutos. Após terminada a extração, deixava-se o sistema despressurizar e desconectava-se a coluna do equipamento. Usava-se para a limpeza, um tubo de diâmetro igual ao da canalização e de mesmo comprimento da coluna extratora, que era preenchido com álcool e depois acetona, adaptado ao equipamento onde passava-se dióxido de carbono por uns trinta minutos ou até que todo o sistema não apresentasse resíduos do óleo. Os frascos contendo o óleo eram pesados em balança analítica, (marca SARTORIUS modelo A 200 S, com capacidade para 200 g e precisão de 0,0001g) fechados com tampas de borracha envoltas em fita teflon tipo veda rosca, lacradas com lacre de metal e guardado em geladeira para posterior análise cromatográfica.

#### 3.3.1.5 - Vazão do solvente

Fez-se a determinação da vazão do solvente usando-se dois equipamentos distintos: um bolhômetro e um medidor hidráulico descrito no item 3.2.1.6. No caso dos experimentos de extração (usando-se o leito de cravos) o valor da vazão foi determinado por uma maior ou menor abertura da válvula micrométrica, feita no início de cada experimento ou fazendo-se um teste inicial com o leito nas mesmas condições do experimentos (temperatura, pressão e massa de cravo). Após determinado o valor desejado de vazão, não se alterava a posição da válvula micrométrica até que outro valor de vazão fosse necessária. Para os experimentos de solubilidade determinou-se previamente o valor da vazão desejada conforme descrito no item 3.3.3.5.

A vazão do CO<sub>2</sub> foi medida cronometrando-se o tempo de subida de uma película de detergente líquido de uso doméstico para um certo intervalo de volume. Esta película era impulsionada pelo dióxido de carbono gasoso que saía do frasco coletor que ficava conectado a uma entrada no bolhômetro. Média-se a temperatura e pressão ambientes e com estes valores obtinha-se o valor da vazão do CO<sub>2</sub> para cada coleta do óleo, pela seguinte equação:

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{amb}} V PM}{T_{\text{amb}} R t_{\text{extr}}} \quad (3.3.1.5.1)$$

onde:

$Q_{\text{CO}_2}$  = vazão média do solvente na saída do extrator (g CO<sub>2</sub> / min);

$P_{\text{amb}}$  = pressão ambiente (atm);

$V$  = volume deslocado pela bolha (l);

$T_{\text{amb}}$  = temperatura ambiente (K);

$PM$  = peso molecular do CO<sub>2</sub> (g/mol);

$R$  = constante dos gases ( atm l / mol K);

$t_{\text{extr}}$  = tempo médio para deslocamento da película de sabão (min).

A vazão do experimento foi determinada pela média aritmética das vazões de cada coleta, considerando o número total de coletas. A massa total do CO<sub>2</sub> foi determinada a partir da vazão em cada intervalo de coleta multiplicando-se pelo tempo de extração da mesma (10 minutos para os experimentos de extração e 5 minutos para os testes de solubilidade).

A incerteza ( $\sigma$ ) dos valores experimentais referem-se ao erro sistemático do equipamento de medida e é igual à metade da menor divisão da escala utilizada. O erro ( $e$ ) nas medidas experimentais refere-se à 3 vezes o valor do desvio padrão. O rendimento ( $R$ ) foi obtido em relação a massa de sólidos totais colocada no extrator e foi calculado por:

$$\% R = \frac{M_{\text{tot}} \times 100}{M_a} \quad (3.3.1.5.2)$$

onde:

$M_{\text{tot}}$  é a massa total de óleo extraída (g);  $M_a$  é a massa sólidos totais (cravo) colada no extrator (g);  $R$  é o rendimento (%).

A pressão ambiente foi medida em barômetro (marca FISCHER, fabricação Alemã, tipo 104 modelo 5907) com escala em mbar (com capacidade de 900 a 1060 mbar com erro de  $\pm 0,5$  mbar e escala em Torr de 680 a 800 Torr com erro de  $\pm 0,5$  Torr). O bolhometro foi feito com uma coluna de bureta de vidro Pyrex (100 a 0 ml, com precisão de  $\pm 0,5$  ml). A temperatura ambiente foi medida em termômetro (marca INCOTEM para uma escala de 0 a 100°C com erro de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). O tempo médio de subida foi calculado pela média aritmética do tempo de

subida de cada película para uma coleta num volume fixo do bolhómetro. Usou-se um cronómetro (marca TECHNOS com precisão de 1/100 de segundo). Nos casos de vazões altas (experimentos 28 em diante), substituiu-se o bolhómetro pelo medidor hidráulico de vazão (item 3.2.1.6) em que a leitura foi feita diretamente do aparelho, em volume de CO<sub>2</sub> por tempo de extração. Calculou-se a vazão média para cada coleta e fez-se uma média aritmética para cada experimento.

### 3.3.1.6 - Determinação do diâmetro médio das partículas

A literatura sugere vários tipos de metodologias para a determinação de diâmetro de partículas em leitos fixos. Como o leito do extrator era formado por partículas de 32 e 48 mesh, preferiu-se a determinação do diâmetro médio geométrico segundo o método ASAE Standard ASAE S319.2 próprio para alimentos secos como o cravo (ASAE STANDARDS, 1993). Usou-se 100 g da mistura de amostra e determinou-se a quantidade em massa retida em cada peneira (32 e 48 mesh). A massa foi determinada em balança semi-analítica (marca MARTE série AS-2000 com capacidade de 0,25 a 2000 g com precisão de 0,01g).

O diâmetro médio geométrico, baseado na massa da amostra e nas aberturas nominais das peneiras é calculado pela seguinte expressão:

$$d_{gw} = \log^{-1} \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad (3.3.1.6)$$

sendo que:  $\bar{d}_i = (d_i \times d_{i+1})^{1/2}$

onde:

$d_{gw}$  = diâmetro médio geométrico (mm);

$\bar{d}_i$  = diâmetro médio geométrico das partículas na i-ésima peneira (mm);

$w_i$  = massa da i-ésima peneira (g);

$d_i$  = abertura nominal da i-ésima peneira (mm);

$d_{i+1}$  = abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira (mm);

## 3.3.1.7 - Determinação da porosidade do leito de cravos

A literatura não sugere métodos para a determinação da porosidade em leitos fixos (leitos densos) submetidos à altas pressões. A maioria das correlações existentes são para casos bem específicos onde o leito é submetido à baixas pressões, sendo muitas vezes recheios padronizados do tipo anéis de Raching, pós, sílicas ou areia. Para materiais contendo grande quantidade de óleo exposto na superfície da partícula, como o cravo-da-índia moído, estas correlações tornam-se inválidas e não existe na literatura metodologia que determine a porosidade para estas situações. No caso de leitos empacotados com compactação sugere-se que este tipo de leito provoque, juntamente com a pressão do solvente, uma deformação da partícula original acarretando erros quando são usados os métodos convencionais para o cálculo da porosidade em leitos fixos, isto é, o cálculo da densidade aparente através do volume do extrator e massa compactada no mesmo.

Na ausência de método apropriado optou-se por determinar a porosidade usando o método proposto por **BUCZEK & GELDARD**, (1986), onde a porosidade real e aparente foram calculadas com o mesmo nível de compactação e a porosidade do leito fixo é determinada por:

$$\varepsilon = 1 - (d_a/d_r) \quad (3.3.1.7.1)$$

onde  $d_a$  é a densidade aparente e  $d_r$  é a densidade real. A densidade aparente foi determinada usando-se uma proveta de 10 cm<sup>3</sup> (com precisão de 0,1 cm<sup>3</sup>). Pesou-se a proveta limpa seca e vazia. Encheu-se com uma amostra de cravo na granulometria usada nos experimentos (32 e 48 mesh) até a marca de 10 cm<sup>3</sup>. Pesou-se a proveta cheia e determinou-se a massa da amostra. Colocou-se no agitador de peneiras tipo magnético (item 3.3.1.2) com frequência 8 por 10 minutos. Ao final do período, após o acomodamento do material, anotou-se o volume ocupado pela massa de cravo. A densidade aparente foi calculada por:

$$d_a = m_{\text{cravo}} \text{ (g)} / \text{volume}_{\text{final ocupado pela amostra}} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (3.3.1.7.2)$$

A densidade real foi determinada em picnômetro de 10 cm<sup>3</sup> previamente calibrado com água destilada à 25°C e usando-se como fluido picnométrico microesferas de vidro de 150 mesh. Inicialmente pesou-se o picnômetro limpo, seco e vazio. Após esta operação encheu-se com microesferas de vidro tomando-se o cuidado de preenche-lo lentamente sob agitação no agitador de peneiras tipo magnético com frequência 8 por 10 minutos e frequência 3 por 5

minutos. O picnômetro com as microesferas era pesado e por diferença de massa determinava-se a densidade das microesferas. Lavava-se o picnômetro com água destilada e posteriormente com acetona. Deixava-se secando por uns 15 minutos. Após o que pesava-se o picnômetro limpo, seco e vazio e colocava-se nele uma massa conhecida de amostra de cravos que formavam o leito. Levava-se o picnômetro ao agitador magnético para preenche-lo lentamente com microesferas de vidro sob agitação, com frequência 8 para os primeiros 10 minutos e com frequência 3 por 5 minutos. Por diferença de peso determinava-se o volume da amostra de cravo. Repetiu-se até obter cinco reproduções com precisão de  $\pm 0,001$  gramas. A densidade real foi determinada por:

$$d_r = m_{\text{amostra}} (\text{g}) / V_{\text{amostra}} (\text{ml}) \quad (3.3.1.7.3)$$

O cálculo da porosidade do leito de cravos moído foi feito usando-se a Equação (3.3.1.7.1)

Observou-se a relação entre o diâmetro da coluna (D) e o diâmetro da partícula ( $d_p$ ), (D/ $d_p$ ) citada por ZANON (1983) em que relaciona esta razão com o efeito de parede. ZANON (1983) sugere que para relações de D/ $d_p$  maiores que 30 existe pouca probabilidade de formação de canais preferenciais. Neste leito a relação diâmetro da coluna com diâmetro da partícula foi bastante grande (da ordem de 56) e descartou-se a possibilidade de formação de canais preferenciais.

### 3.3.2 - Caracterização do Óleo

#### 3.3.2.1 - Composição do óleo - Cromatografia gasosa e espectrometria de massas

A caracterização e a composição do óleo obtido nas extrações foi feita em cromatógrafo gasoso (CG marca VARIAN modelo 3400) dotado de coluna capilar DB-1 (30m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m) no LASEFI e em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM, marca 5890/5970) no Instituto de Química. No CG-EM usou-se uma coluna SA - 5<sup>TM</sup> (30m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m), He como gás de arraste, temperatura do injetor 250°C e detector 280°C e as seguintes programações: 50°C - 300°C, 4°C/min e 50°C-300°C, 10°C/min e injetado 1 $\mu$ l de solução. No CG usou-se o mesmo programa de temperatura e condições de injetor e detector, sendo utilizado hidrogênio como gás de arraste. A identificação dos compostos presentes no óleo essencial foram baseadas na análise comparativa entre seus espectros de massas e os espectros do banco de dados do sistema CG-EM, literatura

(STENHAGEN *et alii*, 1974) e co-injeção dos seguintes padrões: eugenol, isoeugenol e  $\beta$ -cariofileno.

A determinação da composição final do óleo levou em consideração os principais compostos para cada fração presentes na análise do CG e do CG-EM.

### 3.3.2.2 - Captura dos compostos mais voláteis no óleo

Para identificar-se a composição das substâncias leves no óleo, usou-se uma técnica de captura dos voláteis seguindo o procedimento descrito por CUBA, (1994). Este procedimento consiste em capturar os compostos voláteis com uma só coleta do óleo no final do experimento. Colocou-se a mesma massa de cravo usada nas demais extrações, na temperatura de 16°C e pressão de 66 bar. Deixou-se o sistema estabilizar da mesma maneira que foi feito para as demais extrações. Conectou-se na canalização do dióxido de carbono gasoso, na saída do frasco coletor, uma coluna de aço inox (com 1/4 de polegada de diâmetro interno) recheada com  $\pm$  1,5g de PorapakQ (material adsorvente com diâmetro de partícula de 80 a 100 mesh) e colocou-se uma camisa de gelo em volta da canalização recheada. No momento da extração deixou-se o CO<sub>2</sub> fluir por esta coluna por um período de 20 minutos. Este tempo foi arbitrariamente determinado pois estimava-se que os compostos mais voláteis do óleo sairiam no início da extração. Após a retirada da coluna de porapakQ do sistema, a mesma foi lavada com 0,5 cm<sup>3</sup> de n-hexano p.a. próprio para cromatografia, (98 % de pureza - marca MERCK). A mistura de n-hexano e os voláteis foi guardada em frasco hermeticamente fechado com rolha de borracha recoberta com fita teflon e colocada em geladeira para posteriormente (2 horas após) ser analisada por cromatografia gasosa.

#### 3.3.2.2.1 - Cromatografia Gasosa e espectrometria de massas

A determinação dos compostos voláteis que constituem o óleo essencial de cravo-da-índia, foi inicialmente feita no cromatógrafo gasoso do LASEFI (marca VARIAN modelo 3400), com a seguinte programação: coluna capilar DB-WAX. (30m x 0,25  $\mu$ m), 40°C - 160°C, 3°C/min, atenuação 2 e injetado 0,2 microlitros. Posteriormente fez-se uma análise em cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas no Instituto de Química (CG-EM, modelo 5890/5970) utilizou-se uma coluna capilar DB-5 (25m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) com He como gás de arraste com a seguinte programação: 50° C- 300°C, 4° C/min. Injetou-se 1 microlitro de amostra.

### 3.3.2.3 - Índice de refração do óleo

O índice de refração do óleo de cravo-da-índia extraído foi determinado em refratômetro (marca CARLZEISS JENA modelo NR 844989) com temperatura controlada por banho termostaticado à 25°C.

### 3.3.2.4 - Densidade do óleo

Determinou-se a densidade do óleo extraído usando-se o mesmo óleo destinado a cromatografia gasosa (item 3.2.1). Usou-se um picnômetro de 10 cm<sup>3</sup>, previamente aferido com água destilada. Pesou-se o picnômetro limpo, seco e vazio, colocou-se cuidadosamente o óleo até a borda tomando-se o cuidado de não deixar o óleo escorrer na parte externa do picnômetro. Pesou-se o picnômetro com o óleo e determinou-se a densidade do mesmo. Estes experimentos foram feitos na temperatura ambiente.

## 3.3.3 - Determinação Experimental da Solubilidade do Óleo em CO<sub>2</sub> LSBC

### 3.3.3.1 - Testes de Solubilidade

A solubilidade é a concentração do óleo na fase solvente que se encontra em equilíbrio com a concentração do óleo na fase sólida ou seja, na matriz sólida. Como o óleo é um sistema multicomponente, a solubilidade  $Y^*$  é uma função da temperatura, pressão e composição em ambas as fases, ou seja:

$$Y^* = f(T, P, y_i) \quad (3.3.3.1)$$

Se a composição do óleo fosse constante ao longo do processo de extração supercrítica, o óleo poderia ser tratado como um pseudo componente puro e a solubilidade dependeria apenas da temperatura e pressão de operação e, considerando-se a matriz sólida, como um suporte inerte, sem afinidade com o óleo, a solubilidade do óleo no solvente poderia ser escrita como:

$$Y^* = f(T, P) \quad (3.3.3.2)$$

Mas experimentalmente observou-se que a **medida** ou a **determinação** da solubilidade é uma função da vazão de solvente, da massa de óleo inicial, da porosidade do leito e do tempo que o CO<sub>2</sub> fica em contato com o óleo. Para a correta determinação da solubilidade devemos determinar os valores ou intervalos de variação para os parâmetros da equação acima, tal que não houvesse dependência da solubilidade com estes valores. Determinado este parâmetro, poder-se-ia estudar a influência dos demais sempre buscando intervalos de intersecção.

A solubilidade foi determinada como a tangente à curva de extração, neste caso denominada curva de esgotamento (massa de óleo *versus* tempo de extração ou massa de solvente), no período de velocidade constante de extração. Na obtenção de dados experimentais para construir-se a curva de esgotamento, usou-se a mesma coluna extratora que foi empregada nos demais experimentos substituindo-se o leito de cravos por microesferas de vidro de mesma granulometria que o cravo. A curva de esgotamento do experimento foi determinada pela coleta de massa de óleo a cada 5 minutos e pela medida da vazão do solvente. A solubilidade foi calculada pela relação massa de óleo extraída e a massa de CO<sub>2</sub> que era necessário para solubilizar o óleo.

Fez-se o empacotamento da coluna usando-se uma massa conhecida da mistura de esferas de 32 e 48 mesh conforme descrição do item 3.3.3. No final da coluna colocou-se uma massa conhecida de algodão. O óleo, com massa conhecida, foi colocado sobre o algodão. Fechou-se a coluna como nos demais experimentos e adaptou-se ao equipamento (Fig. 3.3). O banho de refrigeração foi ligado e deixou-se estabilizar as condições de operação por mais ou menos uma hora. Após este tempo abriu-se a válvula V<sub>3</sub>. As válvulas V<sub>4</sub> e V<sub>5</sub> foram previamente abertas quando se determinou a vazão ideal para estes experimentos e as válvulas V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub> foram abertas com duas horas de antecedência para obter-se a pressão desejada. Iniciou-se a operação. No teste 7 usou-se um tempo de contato do CO<sub>2</sub> com o óleo de duas horas e no teste 8 usou-se dezenove horas.

A temperatura de operação foi de 16°C e as pressões foram de 70 e 73 bar. Deixou-se o óleo sendo esgotado por um período de 120 a 175 minutos, para alguns experimentos, e fazendo-se coletas de óleo a cada 5 minutos. Recolheu-se as amostras de óleo em frasco de vidro tipo penicilina previamente tarados. Tomando-se o cuidado de anotar a vazão do solvente na saída da coluna, para cada coleta de óleo. Os frascos com óleo foram pesados em balança analítica. Posteriormente eles foram tampados com rolha de borracha envoltas com fita teflon, lacrados com tampa de metal e guardados em geladeira para posterior análise cromatográfica.

Considerando que a medida da solubilidade do óleo no solvente depende do tempo de residência deste na coluna, fez-se para alguns experimentos o procedimento acima descrito mas deixando o CO<sub>2</sub> em contato com o óleo por um tempo maior, pois buscava-se identificar a influência do tempo de contato do CO<sub>2</sub> com a quantidade de óleo solubilizada. Nestes casos a válvula V<sub>4</sub> ficava fechada até o início do esgotamento do leito.

#### 3.3.3.2 - Obtenção do óleo para a determinação da solubilidade

O óleo utilizado nos testes de solubilidade foi o mesmo obtido nas extrações 28 a 30. Este material foi colocado em um erlenmeyer e homogeneizado de maneira a ter um óleo com as mesmas características das demais extrações. Foi armazenado em geladeira em frasco fechado com rolha e fita teflon tipo veda rosca, para evitar a perda dos voláteis.

#### 3.3.3.3 - Preparação do leito de esferas

Escolheu-se, para formar o leito, uma matriz sólida que não tivesse afinidade com o óleo pois desejava-se que este se comportasse como um suporte inerte. Procurou-se formar o leito o mais semelhante possível ao leito de cravos. Baseado nestas observações optou-se por uma mistura de microesferas de 32 e 48 mesh, com 50 % em peso de cada mesh. O empacotamento do leito foi feito derramando as esferas no topo da coluna com o auxílio de um funil seguido de algumas pancadas suaves na parte externa do extrator, para compactar bem o leito. Na parte final do extrator ficava um pequeno volume vazio onde colocava-se uma massa de algodão hidrófilo e depois, o óleo sobre este. As quantidades de óleo, de esferas e de algodão colocados na coluna eram conhecidas. O extrator era imediatamente fechado e adaptado ao equipamento de extração para atingir as condições operacionais (temperatura e pressão) e iniciava-se o experimento

#### 3.3.3.4 - Determinação da porosidade do leito de esferas

A metodologia usada para determinar a porosidade do leito com microesferas de vidro foi a mesma usada para o cravo da Índia. Na densidade real usou-se o mesmo fluido picnométrico usado para o leito de cravos moídos.

### 3.3.3.5 - Escolha da melhor vazão - testes preliminares

No método dinâmico usado para determinar a solubilidade do óleo no solvente, descrito por **GERMER**, (1989) esperava-se que o solvente ao passar pela coluna extratora solubilizasse o óleo e ao deixar a coluna, o solvente estivesse saturado de óleo. Para atingir a condição de saturação é necessário que o solvente tenha um tempo de residência dentro da coluna que permita a solubilização de uma certa quantidade de óleo. Para identificar esta condição onde a massa de óleo solubilizada pelo solvente fosse igual à concentração de equilíbrio, para uma vazão constante do solvente, fez-se uma análise visual das curvas de extração dos experimentos 11, 12, 13, 23 e 24 procurando identificar a faixa em que a curva fosse representada por uma etapa linear. Considerou-se a relação massa de óleo extraída, massa de solvente utilizada e a vazão do solvente. Como a média das vazões apresentava um valor bastante alto (maior que 0,5 g CO<sub>2</sub>/min) procurou-se experimentalmente um valor menor mas que se mantivesse constante ao longo do experimento e portanto onde os mecanismos de transferência de massa não afetassem as medidas. Inicialmente preencheu-se a coluna com o cravo moído e baixou-se a vazão até um limite mínimo mas constante e onde a solubilidade do óleo não fosse afetada pelos mecanismos de transferência de massa. A solubilidade foi determinada quando a vazão não sofreu alterações por um período de aproximadamente duas horas quando leito de cravo não apresentava regiões com diferentes concentrações do óleo quando retirava-se o cravo já esgotado do extrator. Determinado o limite mínimo de vazão, testou-se com o leito de esferas e obteve-se semelhante comportamento. Optou-se por trabalhar, nos teste de solubilidade, com este limite mínimo.

### 3.3.3.6- Determinação da solubilidade

Nas curvas de extração ou esgotamento a solubilidade é dada pela inclinação da reta no período de taxa de extração constante. As curvas de esgotamento obtidas são do tipo mostrada na Figura 3.4 onde observa-se três etapas distintas. Cada uma destas etapas pode ser representada por uma reta sendo que a solubilidade foi determinada pela segunda etapa. A primeira e a terceira etapas foram consideradas respectivamente, regiões onde ocorreu arraste e esgotamento do óleo.

Aos pontos experimentais foram ajustadas três retas com inclinações diferentes, utilizando-se o pacote estatístico SAS. Neste método obtêm-se os pontos de intersecção das retas e a inclinação das mesmas, através de uma estimativa inicial dos pontos de intersecção. A estimativa inicial foi feita por meio de uma análise visual das curvas de esgotamento. O método

empregou dois programas, sendo que para o primeiro os dados de entrada foram: o tempo de extração, a massa total de óleo e a estimativa inicial dos pontos de intersecção. Deste programa obtivemos uma estimativa inicial para os parâmetros, que foi utilizada no segundo programa, onde se obteve as estimativas finais para os parâmetros. O valor da solubilidade foi determinado pelo coeficiente angular da segunda reta dividido pela vazão média no solvente no período. A listagem dos programas utilizados estão no Apêndice I.

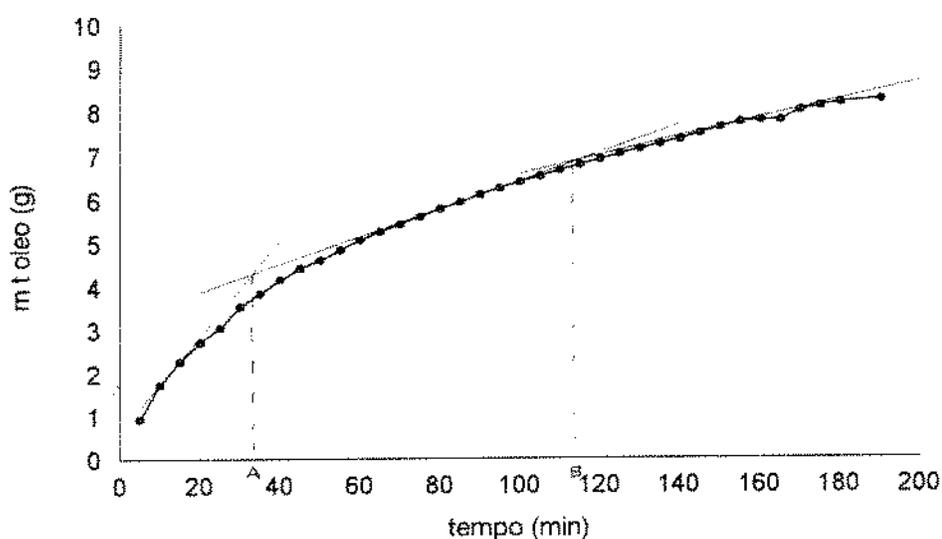


Figura 3.4: Curva de extração para os teste de solubilidade experimental.

### 3.4 - CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Montou-se curvas de extração com os dados experimentais obtidos para cada experimento utilizando a massa total de óleo extraída *versus* tempo de extração ou massa de solvente utilizada. Observou-se que estas curvas apresentavam uma etapa de taxa constante de extração (etapa linear da curva) e uma etapa de taxa decrescente, típica nos processos de extração.

A etapa linear indica uma taxa de extração de óleo constante. Isto ocorre provavelmente porque as partículas da matriz sólida se encontram completamente envoltas por uma camada superficial de óleo, exposto devido à ruptura das paredes celulares com a trituração do

material, fazendo com que a extração seja caracterizada pela transferência de massa por convecção entre a superfície do sólido e o solvente (FERREIRA, 1991).

Sugere-se que para o período de taxa constante de extração, o coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) também seja constante e que diminua no período de taxa decrescente, pois a camada superficial do óleo na matriz sólida começa a apresentar falhas. Considerou-se, neste trabalho, o período de taxa constante de extração.

### 3.4.1 - Números adimensionais - Re., Sc., Gr. e Sh.

No processo de transferência de massa em leitos fixos onde se despreza o efeito da dispersão axial, BRUNNER (1985) sugere poder assumir correlações empíricas aplicadas para a transferência de massa na etapa inicial do processo de extração, pois este ocorre em estado estacionário. No presente trabalho foram analisados as correlações entre os números adimensionais de Sherwood, Reynolds, Schmidt e Grashoff, para descrever o processo de transferência de massa.

O número de Reynolds (Re) é definido como:

$$Re = \frac{\rho d_p V_{CO_2}}{\mu} \quad (3.4.1.1)$$

O número de Schmidt (Sc) é definido como:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho} \mathcal{D}_{AB} = \nu / \mathcal{D}_{AB} \quad (3.4.1.2)$$

O número de Grashoff (Gr) é definido como:

$$Gr = \frac{d_p^3 g (\Delta\rho)}{\rho \nu^2} \quad (3.4.1.3)$$

O número de Sherwood (Sh) é definido como:

$$Sh = K_y d_p / \mathcal{D}_{AB} \quad (3.4.1.4)$$

onde:

$K_y$  é o coeficiente de transferência de massa (m/s), item 3.4.1.6;

$d_p$  é o diâmetro médio das partículas sólidas ( m), item 3.3.1.6;

$v_{CO_2}$  é a velocidade intersticial do solvente (m/s), item 3.4.1.2;

$\rho$  é a densidade do dióxido de carbono puro (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>), item 3.4.1.1;

$\Delta\rho$  é a diferença entre a densidade da mistura e a densidade do CO<sub>2</sub> (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) item 3.4.1.4.

$g$  é a aceleração da gravidade (9,807 m/s<sup>2</sup>);

$\mu$  é a viscosidade do solvente puro (kg/ms), item 3.4.1.3;

$\mathcal{D}_{AB}$  é o coeficiente de difusão binária (m<sup>2</sup>/s), item 3.4.1.4;

#### 3.4.1.1 - Densidade do solvente ( $\rho$ ) e densidade da mistura ( $\rho_{mist}$ )

A densidade do dióxido de carbono ( $\rho$ ) foi retirada da tabela IUPAC (ANGUS *et alii*, 1976), para CO<sub>2</sub>, por interpolação dos valores, na pressão e temperatura de operação do sistema (kgCO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>).

A densidade da mistura foi determinada com a equação de Peng-Robison usando o programa VLMU (SANDLER, 1989).

#### 3.4.1.2 - Velocidade intersticial do solvente ( $v_{CO_2}$ )

A velocidade intersticial do solvente foi determinada em função da vazão média, densidade do solvente, porosidade do meio e área da secção transversal do extrator:

$$v_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{\rho_{CO_2} A \varepsilon} \quad (3.4.1.2)$$

onde:

- $V_{CO_2}$  = Velocidade intersticial do solvente (cm/s);
- $Q_{CO_2}$  = Vazão média do solvente (g CO<sub>2</sub>/s), item 3.3.1.5;
- $\rho_{CO_2}$  = densidade do solvente na temperatura e pressão de operação (g CO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>), item 3.4.1.1;
- A = área da seção transversal da coluna (cm<sup>2</sup>);
- $\varepsilon$  = porosidade do leito extrator, item 3.3.1.7.

### 3.4.1.3 - Viscosidade do solvente ( $\mu$ )

A viscosidade do solvente puro, nas condições de operação, foi determinada pelo método de Reichemberg, (REID *et alii*, 1988) como:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \frac{Q A (P_r)^{3/2}}{B P_r + (1 + C P_r^D)^{-1}} \quad (3.4.1.3.1)$$

onde:

$$A = \frac{\alpha_1}{T_r} \exp(\alpha_2 T_r^a) \quad \text{sendo} \quad \alpha_1 = 1,9824 \times 10^{-3}, \quad \alpha_2 = 5,2683; \quad a = -0,5767;$$

$$B = A(\beta_1 T_r - \beta_2) \quad \text{sendo} \quad \beta_1 = 1,6552; \quad \beta_2 = 1,2760;$$

$$C = \frac{\gamma_1}{T_r} \exp(\gamma_2 T_r^c) \quad \text{sendo} \quad \gamma_1 = 0,1319; \quad \gamma_2 = 3,7035; \quad c = -79,8678;$$

$$D = \frac{\delta_1}{T_r} \exp(\delta_2 T_r^d) \quad \text{sendo} \quad \delta_1 = 2,9496; \quad \delta_2 = 2,9190; \quad d = -16,6169;$$

Q assume o valor de 1,0 para materiais não polares como o CO<sub>2</sub>.  $\mu_0$  é a viscosidade do solvente à baixa pressão calculada para a mesma temperatura do sistema à alta pressão. Usou-se para calcular  $\mu_0$  o método de Chung *et alii*, (REID *et alii*, 1988):

$$\mu_o = 40,785 \frac{F_c (PM T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (3.4.1.3.2)$$

onde:  $\mu_o$  é a viscosidade do solvente ( $\mu P$ ), PM é o peso molecular do solvente (g/mol), T é a temperatura de operação (K),  $V_c$  é o volume crítico do solvente ( $cm^3/mol$ ),  $F_c = 1 - 0,2756\omega$ , onde  $\omega$  é o fator acêntrico do solvente e  $\Omega_v$  é a viscosidade de colisão (adimensional) dada por:

$$\Omega_v = \left[ A (T^*)^{-B} \right] + C \left[ \exp(-DT^*) \right] + E \left[ \exp(-FT^*) \right] \quad (3.4.1.3.3)$$

onde:  $T^* = 1,2593 T_r$

Os valores das constantes para a equação (3.4.1.3.3) são respectivamente  $A = 1,1645$ ;  $B = 0,14874$ ;  $C = 0,52487$ ;  $D = 0,77320$ ;  $E = 2,16178$  e  $F = 2,43787$  são usadas quando  $0,3 > T^* > 100$

#### 3.4.1.4.- Coeficiente de difusão: ( $\mathcal{D}_{AB}$ )

Pode-se calcular por vários métodos, onde a maioria deles é para sistemas ideais a baixas pressões. Os mais comuns são: o método de Takahashi, (**REID et alii**, 1988) e o método de Wilke-Chang, (**REID et alii**, 1988). O método de Takahashi, baseado na equação de Fuller, determina a difusividade para valores à baixas pressões e os corrigi para altas pressões. O método de Wilke-Chang é uma modificação da equação de Stokes-Einstein. Este método considera o sistema como uma mistura líquida binária de diluição infinita, considerando que a quantidade de soluto é relativamente pequena se comparada com a grande quantidade de solvente presente na mistura. Provavelmente este seja o método mais preciso para o caso de fluidos sub e supercríticos.

A difusividade calculada pelo método de Wilke-Chang é dada por:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\Phi PM)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3.4.1.4)$$

onde:

$\mathcal{D}_{AB}$  Coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$\mu_B$  é viscosidade de solvente (cP);

T é a temperatura de operação (K);

PM é o peso molecular do solvente (g/ mol);

$\Phi$  é o fator de associação do solvente = 1,0 para o  $\text{CO}_2$  (adimensional);

$V_A$  é volume molar do soluto ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). Foi determinado considerando-se a composição do óleo (item 3.3.2.1) e a contribuição de grupo descrita por **LE BAS (REID *et alii*, 1988)**, Apêndice H.

#### 3.4.1.5 - Determinação da Taxa de Transferência de massa ( $N_{CA}$ ) e da concentração de saída do extrator ( $Y_s$ )

Com os dados experimentais e a curva de extração em função da massa total de óleo extraída versus o tempo de extração, ou massa de solvente, pode-se determinar a concentração de saída do extrator e a taxa de transferência de massa para a etapa inicial da curva. Através do pacote estatístico SAS, determinou-se o momento onde ocorre a mudança de taxa de extração constante para taxa de extração decrescente, pelo ajuste de duas retas, aos pontos experimentais. Na intersecção de ambas as retas tem-se o tempo onde ocorre mudança da etapa constante para a etapa decrescente de extração. A inclinação da primeira reta multiplicada pela vazão média do solvente para o período, indica o valor da concentração do óleo na saída do extrator ( $Y_s$ ). O valor da taxa de transferência de massa ( $N_{CA}$ ) foi determinado pela inclinação da reta dividida pela área de secção transversal do extrator, considerando sempre o período de taxa constante de extração.

#### 3.4.1.6 - Coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ )

O coeficiente de transferência de massa é geralmente determinado por correlações empíricas dos números adimensionais. Para processos envolvendo extrações com fluidos supercríticos ou pressões próximas, estas correlações não descrevem corretamente a cinética de transferência de massa, pois o solvente apresenta um comportamento diferente daquele sugerido por estas correlações.

A cinética de transferência de massa pode ser expressa em função do coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) pela equação:

$$N_{CA} = K_y \overline{\Delta Y} \quad (3.4.1.6.1)$$

onde:

$N_{CA}$  é a taxa e transferência de massa (kg óleo/m<sup>2</sup>s) calculada para o período de taxa constante de extração (kg óleo/s) considerando-se a área de secção transversal do extrator (m<sup>2</sup>)

$\overline{\Delta Y}$  é a diferença de concentração média do óleo na fase solvente para o período de taxa de extração constante, ou seja (FERREIRA, 1995):

$$\overline{\Delta Y} = \frac{(Y^* - Y_e) - (Y^* - Y_s)}{\ln \left( \frac{Y^* - Y_e}{Y^* - Y_s} \right)} \quad (3.4.1.6.2)$$

$Y^*$  é a concentração de equilíbrio ou solubilidade do óleo na fase solvente para as condições do sistema;

$Y_e$  é a concentração do óleo na fase solvente na entrada do extrator para o tempo de extração igual a zero. Como o solvente entra puro no extrator seu valor é igual a zero;

$Y_s$  é a concentração do óleo no solvente na saída do extrator, considerando o período de taxa constante de extração para a vazão do solvente maior que aquela estimada para os dados de solubilidade.

O coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>s) foi calculado a partir dos dados experimentais da taxa de transferência de massa, e da diferença de concentração média do óleo e da densidade do CO<sub>2</sub> nas condições de cada experimento. O coeficiente global volumétrico de transferência de massa ( $K_{Ys}^v$ ) (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>s) pode ser determinado em função do coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) pela altura do leito dado pela seguinte equação:

$$K_{Ys}^v = \frac{N_{CA}}{(\overline{\Delta Y}) H} \quad (3.4.1.6.3)$$

onde:

$K_{y_a}^V$  é o coeficiente de transferência de massa, (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>s);

$\Delta Y$  é a diferença de concentração média, (kg óleo/kg CO<sub>2</sub>);

H altura do leito, (m).

### 3.5 - PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DO ÓLEO EM CO<sub>2</sub>

A solubilidade de uma substância pode ser determinada experimentalmente ou predita por equações de estado cúbicas. Usou-se na predição da solubilidade do óleo de cravo em CO<sub>2</sub> os métodos adotados por **MASSON**, (1995) e **CABRAL**, (1993). Para isto é necessário conhecer-se as condições de operação (temperatura e pressão), composição do soluto (óleo), a estrutura molecular dos compostos presentes no óleo, as constantes físicas do soluto e solvente e, os dados de equilíbrio entre as fases líquida e vapor.

#### 3.5.1 - Condições de operação

Usou-se as pressões de 66, 70 e 72 bar na temperatura de 16°C, para as extrações feitas com o óleo de cravo moído.

#### 3.5.2 - Composição do óleo utilizado na determinação da solubilidade

A composição do óleo, para o cálculo da solubilidade, foi feita considerando-se os compostos de maior concentração na mistura.

#### 3.5.3 - Constantes físicas dos compostos que formam o óleo

##### 3.5.3.1. - Propriedades críticas e fator acêntrico ( $\omega$ )

As formulas estrutural e molecular dos principais compostos que formam o óleo são importantes na determinação do volume molar, na determinação das constantes físicas como as propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$ ) destes compostos puros, estão no Apêndice A.

A determinação das propriedades críticas, para os compostos presentes no óleo, foi a mesma adotada por **CABRAL**, (1993) usando o método **SOMAYAJULU**, (1989) que utiliza a

contribuição de grupos apresentada no Apêndice C. Optou-se por este método por ser aplicável para mais de 600 compostos incluindo compostos inorgânicos. O fator acêntrico ( $\omega$ ) foi estimado pela equação de Pitzer (Apêndice C), (REID *et alii*, 1988).

#### 3.5.3.2 - Pressão de vapor das substâncias puras

A pressão de vapor dos compostos puros foi determinada pela correlação de VETERE (1991) que usa a equação de Wagner modificada (Apêndice G). Esta equação foi utilizada pois não necessitava de dados experimentais, como a grande maioria dos outros métodos.

#### 3.5.4 - Dados de equilíbrio

O cálculo dos pseudo-dados de equilíbrio de fases foram obtidos com o método da contribuição de grupos UNIFAC (SANDLER, 1989). A divisão das moléculas por este método apresenta-se no Apêndice D.

#### 3.5.5. - Parâmetros de interação binárias

Os dados de entrada do programa CPARTEST (CABRAL, 1993) são os dados pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC, as propriedades críticas dos compostos puros, temperatura e pressão de operação. O programa faz o ajuste dos parâmetros de interação binária calculados pela equação de Peng-Robinson, aos dados pseudo-experimentais de equilíbrio obtendo-se, assim, os parâmetros  $K_{aij}$  e  $K_{bij}$ . Onde  $K_{bij}$  foi considerado nulo pois a regra de mistura clássica, adotada no método, não apresenta este parâmetro.

Os parâmetros entre o CO<sub>2</sub> e os demais compostos foram determinados pelo método da contribuição de grupos de Carleson citado por CABRAL, (1993), para a equação de Peng-Robinson e estão representados no Apêndice E.

#### 3.5.6 - Predição da solubilidade

Com os valores dos parâmetros de interação binárias, as frações molares dos compostos em base livre de solvente, as condições operacionais (temperatura e pressão) e as propriedades

críticas, determinou-se a composição da fase vapor usando o programa computacional AJU.PAS (CABRAL, 1993).

A solubilidade é expressa como a composição mássica da fase vapor de cada substância em função da temperatura e pressão de operação do sistema. É dada pelo quociente entre o somatório das frações mássicas dos compostos que formam o soluto e a fração mássica do solvente, ou seja:

$$Y^* = \frac{\sum y_i PM_i}{y_{CO_2} PM_{CO_2}} \quad \left( \frac{\text{g óleo}}{\text{g CO}_2} \right) \quad (3.5.6)$$

## CAPÍTULO - 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 - EXPERIMENTOS

Realizou-se 35 experimentos de extração do óleo, sendo que somente 22 experimentos foram aproveitados. Os demais apresentaram problemas de entupimentos, vazamentos ou foram testes preliminares realizados com outro lote de material disponível no laboratório e por se tratar de material com composição química diferente, estes testes foram descartados na análise final. Foram realizados 11 testes destinados à determinação experimental da solubilidade. Destes, 7 foram utilizados para o cálculo da solubilidade, 2 foram testes preliminares (destinados à escolha da melhor vazão, estudo das condições e comportamento do leite) e o restante foi descartado por apresentar algum problema.

Baseado no trabalho de **GERMER** (1989) optou-se por trabalhar na temperatura ótima de extração, variando-se a pressão e a vazão do solvente. **GERMER** (1989) determinou a temperatura ótima de extração de 16°C para pressões entre 65 e 73 bar. Nestas condições, a solubilidade do óleo no CO<sub>2</sub> é maior, o tempo de esgotamento do leite e o consumo de solvente são menores. A Tabela 4.1 apresenta as condições operacionais das extrações, a quantidade total de óleo extraído, o tempo de extração utilizado para cada experimento e o rendimento (*R*) obtido. A Tabela 4.2 apresenta as condições operacionais para os testes destinados a determinação da solubilidade bem como a massa total de óleo obtida em função do tempo de esgotamento do leite.

Os experimentos com os menores rendimentos foram aqueles onde se usou serpentina capilar e a válvula micrométrica (17, 23, 25, 26). Isto ocorreu porque uma pequena quantidade de óleo pode ter ficado retida na coluna, serpentina capilar ou nas tubulações do sistema. Comparando-se o experimento 19 com o 26 se verificou um abaixamento de 20 % no rendimento para o sistema com serpentina. O que não ocorreu quando se usou só válvula micrométrica para pressões mais altas (70 e 72 bar, experimentos de número 15 e 16).

Tabela 4.1: Extração do óleo de cravo-da-india com CO<sub>2</sub>-LSBC à 16°C.

Exper n <sup>o</sup>	Condições	Pressão (bar) ( $\pm\sigma$ )	Vazão (g CO <sub>2</sub> /min) ( $\pm e$ )	M <sub>tot</sub> óleo (g)	t <sub>extr</sub> (min)	R %
11*	VM	66 ± 0,5	0,78 ± 0,02	16,85	160	10,79
22	VM	66 ± 0,5	0,78 ± 0,02	17,645	160	11,23
13	VM	66 ± 0,5	0,83 ± 0,04	23,410	160	14,90
12	VM	66 ± 0,5	0,86 ± 0,06	23,536	160	15,02
19	VM	66 ± 0,5	1,07 ± 0,01	23,374	160	14,83
31	VM+REC	66 ± 0,5	13,80 ± 0,04	20,468	20	13,01
23	S + VM	66 ± 0,5	0,55 ± 0,04	11,271	160	7,18
25	S + VM	66 ± 0,5	0,74 ± 0,05	12,706	160	8,10
26	S + VM	66 ± 0,5	0,97 ± 0,08	18,601	160	11,85
17	S + VM	66 ± 0,5	1,29 ± 0,01	16,606	160	10,56
21	S + VM	66 ± 0,5	2,45 ± 0,01	21,511	160	13,70
27	S + VM	66 ± 0,5	2,60 ± 0,01	21,813	150	13,88
15	VM	70 ± 0,5	1,42 ± 0,06	23,072	150	14,71
33	VM+REC	70 ± 0,5	12,58 ± 0,04	19,773	20	12,62
28-A	VM+REC	70 ± 0,5	13,62 ± 0,08	20,652	20	13,17
30	VM+REC	70 ± 0,5	14,00 ± 0,06	21,041	20	13,38
32	VM+REC	70 ± 0,5	15,21 ± 0,05	20,654	20	13,15
29	VM+REC	70 ± 0,5	27,32 ± 0,01	24,511	20	15,61
24*	VM	72 ± 0,5	0,66 ± 0,01	13,076	160	8,36
16	VM	72 ± 0,5	1,49 ± 0,06	27,385	160	17,45
20	VM	72 ± 0,5	1,57 ± 0,06	28,355	160	17,98
10	VM	72 ± 0,5	2,11 ± 0,08	26,157	130	16,62
28-B	VM+REC	72 ± 0,5	13,07 ± 0,08	24,784	30	15,73

\* Nos experimentos 11 e 24, o leito não foi compactado.

%R: rendimento

VM: válvula micrométrica

REC: recuperador

S: serpentina de expansão capilar

M<sub>tot óleo</sub> massa total de óleo extraída para o tempo de extração (t<sub>extr</sub>) em min.

Tabela 4.2: Condições operacionais empregadas na determinação experimental da solubilidade do óleo.

Teste	Pressão	Vazão média	M óleo	M <sub>tot</sub> óleo	t <sub>esgot</sub>
n <sup>o</sup>	(bar) ( $\pm\sigma$ )	(g CO <sub>2</sub> /min) ( $\pm e$ )	inicial (g)	extraído (g)	(min)
1	73 $\pm$ 0,5	0,24 $\pm$ 0,04	12,22	5,004	140
2	73 $\pm$ 0,5	0,22 $\pm$ 0,03	12,15	5,321	175
3	73 $\pm$ 0,5	0,24 $\pm$ 0,03	12,47	8,214	175
4	70 $\pm$ 0,5	0,22 $\pm$ 0,02	12,37	4,999	125
5	70 $\pm$ 0,5	0,24 $\pm$ 0,02	12,40	8,298	175
7	70 $\pm$ 0,5	0,28 $\pm$ 0,03	25,74	17,162	175
8	70 $\pm$ 0,5	0,44 $\pm$ 0,04	26,59	20,280	175

Montou-se curvas de extração com a massa total de óleo extraída *versus* massa de solvente utilizado. Observou-se nestas curvas uma região linear que representa o período de taxa constante de extração onde as partículas do sólido estão recobertas por uma camada superficial de óleo que é constantemente "lavada" pelo solvente. Na Figura 4.1 pode-se identificar o período de taxa constante de extração (aproximadamente 120 g CO<sub>2</sub>) e o período seguinte de taxa decrescente. O processo de transferência de massa que se verifica no primeiro período é de convecção.

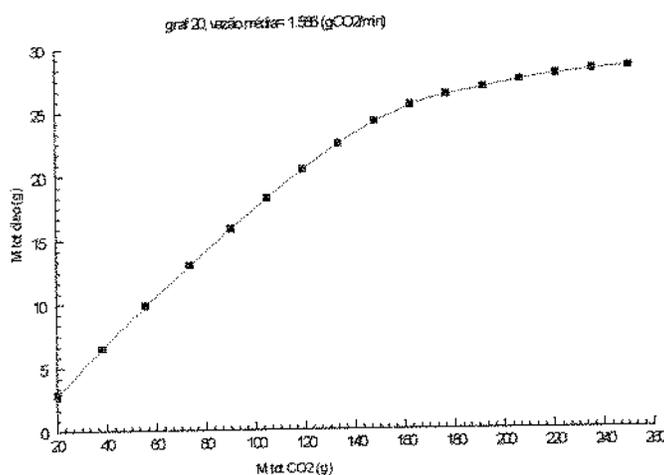


Figura 4.1: curva típica de extração (extração 20) pressão 72 bar, 16°C e 1,57 g CO<sub>2</sub>/min.

## 4.2 - UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA

Após a limpeza dos botões de cravo determinou-se a umidade conforme descrito no item 3.1, antes de armazená-los em freezer. Para um período de secagem de 9 horas obteve-se 1,41 % de umidade e 1,52 % (em base úmida) para um período de 20 horas de secagem.

Notou-se que para as primeiras 9 ou 10 horas de secagem contínua, a quantidade de água extraída não ultrapassou a 1,41 %. Quando dobrou-se o tempo da amostra na estufa, perdeu-se um pouco mais do peso da mesma (0,11 %). Indicando que para tempos de secagem superiores a 10 horas, tem-se além da perda de água, perdas de material volátil pois o decaimento da massa foi lento para as últimas 10 horas.

Verificou-se a umidade do material após 2 meses de estocagem no freezer. Usou-se o mesmo procedimento adotado para o cravo não congelado. Tomou-se o cuidado de retirar o material do freezer e deixá-lo estabilizar com a temperatura ambiente na bancada do laboratório, antes de abrir o recipiente. A umidade média observada apresentou o valor de 1,40 % (em base úmida), indicando portanto que o material não sofreu alteração de umidade durante o processo de congelamento.

## 4.3 - DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO LEITO DE CRAVO

Como o material era moído e separado na granulometria desejada determinou-se a proporção de partículas grossas e finas presentes no cravo triturado e peneirado. Para as extrações 10 a 19 (grupo I) obteve-se uma média de 41,25 % em massa para 32 mesh e 52,76 % para 48 mesh, sendo o restante formado por finos. Para as extrações 20 a 29 (grupo II), uma média de 42,01 % de material com granulometria de 32 mesh e 48,58 % para 48 mesh. Para as extrações 30 a 33 (grupo III), 42,12 % de 32 mesh e 49,08 % para o mesh 48, sendo o restante composto por partículas finas. A proporção média para os três grupos foi de 50,14 % para 48 mesh; 41,79 % para 32 mesh, com 8,07 % para os finos. Baseado nesta proporção determinou-se a composição para a formação do leito de microesfera de vidro destinados à determinação experimental da solubilidade (item 4.7.1).

Calculou-se o diâmetro médio da partícula de cravo moído usando-se a equação 3.3.1.6. Os valores encontrados para o diâmetro médio da partícula estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Diâmetro médio da partícula para o cravo moído.

Grupos de Experimentos nºs:	Diâmetro da partícula ( $d_p$ ) (mm)
I - Experimentos 10 a 19	0,4097
II - Experimentos 20 a 29	0,4258
III - experimentos 30 a 33	0,4229

#### 4.4 - POROSIDADE DO LEITO DE CRAVOS

O leito de cravos moído foi formado conforme descrito no item 3.3.1.3. Para o estudo da porosidade usou-se o método descrito por **BUCZER e GELDARD**, (1986) (item 3.3.1.7). Observamos que este método não é correto para o caso de leito compactado com alto teor de óleo, como o leito de cravo, utilizado neste trabalho.

Por um lado a densidade aparente, determinada em proveta, refere-se a um **leito não compactado** e, por outro, a densidade real, determinada em picnômetro, não tem o mesmo nível de compactação do leito no extrator. Estes fatos indicam que a porosidade determinada pela equação 3.3.1.7.1 pode apresentar um valor maior que o seu real valor devido à deformação, das partículas de cravo moído, ocorrida no extrator. A compactação do leito pode ter provocado uma "prensagem" das partículas provocando deformações, o que acarretou menor espaço vazio entre elas e, conseqüentemente abaixamento na porosidade do leito. Procurou-se reproduzir na proveta uma compactação semelhante à do extrator e se obteve uma densidade aparente maior, mas com um valor bastante baixo de porosidade. Ao se utilizar dos dados da coluna (massa de cravo e volume do leito), a densidade aparente obtida foi muito alta e o valor para a porosidade não tem significado físico. A Tabela 4.4 apresenta os valores para a densidade aparente, real e porosidade do leito no extrator para os casos de leitos com compactação e sem compactação, na proveta. Na falta de métodos mais apropriado optou-se por adotar o método descrito no item 3.3.1.7.

Tabela 4.4: Densidade aparente ( $d_a$ ), real ( $d_r$ ) e porosidade ( $\epsilon$ ) do leito de cravo moído (32 e 48 mesh).

$d_a$ [com compactação] ( $g/cm^3$ )	$d_r$ ( $g/cm^3$ )	$\epsilon$
0,5896	0,6373	0,0749
$d_a$ [sem compactação] ( $g/cm^3$ )	$d_r$ ( $g/cm^3$ )	$\epsilon$
0,5034	0,6373	0,210
$d_a$ [coluna extratora] ( $g/cm^3$ )	$d_r$ ( $g/cm^3$ )	$\epsilon$
0,7059	0,6373	-

## 4.5 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

### 4.5.1 - Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas

A análise dos cromatogramas do óleo obtido nas várias extrações para diferentes condições de pressão e vazão do solvente não apresentaram diferenças significativas quanto a composição do óleo e indicaram os mesmos compostos em proporções relativamente constante para tempos de extração próximos à 1 hora. Para tempos de extração superiores verificou-se uma pequena variação ( $\pm 1\%$ ) na quantidade dos compostos como o eugenol,  $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humuleno e acetato de eugenila. O eugenol e o  $\beta$ -cariofileno são majoritariamente os dois compostos de maior concentração mássica no óleo, podendo-se desconsiderar a presença dos mais voláteis.

A composição do óleo foi obtida no período de taxa constante de extração ( $\pm 80$  minutos de extração) através da análise das extrações de números 12 e 14 na pressão de 66 bar, temperatura de extração de  $16^\circ\text{C}$  e vazão de  $0,86 \text{ g CO}_2/\text{min}$  ( $\pm 0,1 \text{ g CO}_2/\text{min}$ ). O cálculo da fração molar foi obtida da fração mássica desconsiderando a presença dos compostos mais voláteis e outros compostos de menor concentração no óleo. Esta fração mássica foi corrigida para 100 % onde considerou a presença das 5 substâncias de maior incidência. A composição final do óleo está apresentada na Tabela 4.5.1 e a Figura 4.2 mostra o cromatograma destes compostos.

Tabela 4.5.1: Composição do óleo de cravo-da-índia obtido por extração subcrítica com dióxido de carbono (66 bar e  $16^\circ\text{C}$ )

Compostos	Fração mássica (%)	Fração molar	Peso molecular (g/mol)
Eugenol	51,39	0,5809	164,20
$\beta$ -cariofileno	38,22	0,3469	204,36
Acetato de eugenila	4,32	0,0389	206,24
$\alpha$ -Humuleno	2,84	0,0257	204,36
Metil -eugenol	0,72	0,0076	178,09
outros (voláteis)	2,51	-	-

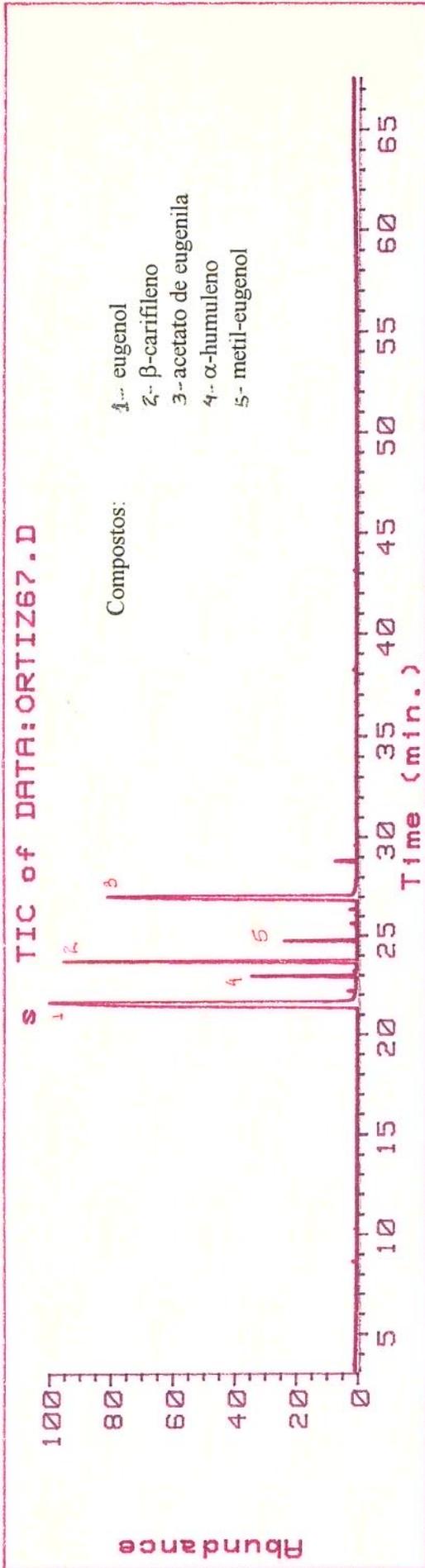


Figura 4.2: Cromatograma do óleo de cravo-da-índia extraído por CO<sub>2</sub>-LSBC (66 bar, 16°C)

#### 4.5.2 - Influência da Vazão do Solvente na Fração Relativa do Eugenol

O eugenol é um dos principais compostos do óleo de cravo. O estudo de sua extração é justificado pela grande utilidade farmacológica desta substância. É usado puro, principalmente, pelo odontólogos como anti-séptico oral e antiinflamatório. Tem ampla gama de aplicação como óleo bruto na fabricação de cigarros onde é usado como aromatizante do tabaco e na indústria alimentícia como uma das especiarias mais antigas da culinária mundial. O Brasil como grande produtor de cravo-da-índia exporta o produto “in natura” e importa o óleo bruto ou purificado, o que não é vantajoso economicamente.

A determinação de condições que otimizem a extração em maior quantidade do óleo e principalmente do eugenol, justificaria o estudo do processo de separação neste campo.

Observou-se as várias condições de operação empregadas neste trabalho e procurou-se identificar a influência da vazão do solvente na quantidade relativa de eugenol extraído por CO<sub>2</sub> líquido subcrítico. Foram determinadas as quantidades relativas do eugenol por cromatografo gasoso acoplado ao espectrometro de massas, obtendo-se uma proporção deste composto em relação aos demais, em função do tempo e da vazão de extração. Estas análises foram realizadas usando a mesma programação descrita em 3.2.1. Observou-se que na pressão de 72 bar o aumento da vazão favorece a extração do eugenol. Já na pressão de 66 bar, a queda da vazão acarreta um aumento nas quantidades de eugenol e de acetato de eugenila (ver tabelas abaixo). As Tabelas 4.5.2.1 à 4.5.2.4 mostram as proporções mássicas obtidas em relação a vazão do solvente, ao tempo de extração e a pressão do sistema.

Tabela 4.5.2.1: Fração mássica relativa do óleo para 50 minutos de extração:

Extração nº	16	24	27	23
Pressão (bar)	72	72	66	66
Vazão (g CO <sub>2</sub> /min)	1,5	0,66	2,6	0,55
Eugenol	48,18	45,27	36,74	36,94
Metil-eugenol	5,55	5,79	1,66	9,03
β -cariofileno	16,68	19,58	34,68	23,35
α-Humuleno	2,90	2,76	4,95	3,20
Acetato de eugenila	23,17	25,62	18,20	24,26

Tabela 4.5.2.2: Fração mássica relativa do óleo para 70 minutos de extração:

Extração nº	16	24	27	23
Pressão (bar)	72	72	66	66
Vazão (g CO <sub>2</sub> /min)	1,5	0,66	2,6	0,55
Eugenol	55,15	47,25	36,60	44,86
Metil-eugenol	9,08	5,32	1,93	6,73
β -cariofileno	0,66	2,6	0,55	19,37
α-Humuleno	1,10	2,39	5,42	2,91
Acetato de eugenila	23,52	26,42	18,24	24,14

Tabela4.5.2.3: Fração mássica relativa do óleo para 120 minutos de extração:

Extração nº	16	24	27	23
Pressão (bar)	72	72	66	66
Vazão (g CO <sub>2</sub> /min)	1,5	0,66	2,6	0,55
Eugenol	71,78	49,84	34,29	39,62
Metil-eugenol	5,09	3,51	1,73	13,23
β -cariofileno	1,90	18,07	38,70	17,46
α-Humuleno	0,56	2,36	5,18	2,45
Acetato de eugenila	13,65	25,29	18,27	25,79

Tabela 4.5.2.4: Fração mássica relativa do óleo para 160 minutos de extração:

Extração nº	16	24	27	23
Pressão (bar)	72	72	66	66
Vazão (g CO <sub>2</sub> /min)	1,5	0,66	2,6	0,55
Eugenol	73,21	45,57	39,93	45,55
Metil-eugenol	11,59	8,43	1,76	6,44
β -cariofileno	2,99	17,27	33,39	18,98
α-Humuleno	0,37	2,60	4,55	2,62
Acetato de eugenila	9,05	24,95	20,37	25,21

A extração do eugenol por dióxido de carbono subcrítico é favorecida pelo aumento da vazão do solvente (próximo de 1,5 g CO<sub>2</sub>/min), na pressão de 72 bar e para 120 e 160 minutos de extração. Para a pressão de 66 bar, o tempo de extração e a vazão do solvente não afetam a fração mássica de eugenol, assim como o observado para a pressão de 72 bar.

#### 4.5.3 - Índice de Refração e Densidade do óleo

O índice de refração é largamente utilizado na indústria para identificar a pureza de óleos essenciais. A variação deste parâmetro indica que a qualidade do óleo foi alterada.

Verificou-se o índice de refração para as mesmas amostras de óleo enviadas para a cromatografia e espectrometria de massas. Fez-se uma média dos valores encontrados e obteve-se o índice de 1,525 para as extrações conduzidas a 66 bar e 1,527 para as pressões de 70 e 72 bar.

A densidade média do óleo determinada foi de 0,9785 g/cm<sup>3</sup>. Não se observou diferenças de densidade para o óleo obtido em diferentes pressões de extração. Confirmando portanto que a composição final do óleo não sofre alterações significativas quando a variação da pressão de extração é pequena ( $\pm 3$  bar).

#### 4.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS MAIS VOLÁTEIS NO ÓLEO

O conhecimento do tempo de arraste destes compostos no extrator, torna-se necessário na avaliação da qualidade final do óleo essencial, dos aromas e na determinação do tempo de extração destas substâncias. Determinado este tempo pode-se otimizar o processo e obter-se um produto de melhor qualidade com menor custo.

A identificação dos compostos voláteis foi importante pois desejava-se conhecer o maior número possível de compostos e verificar sua influência na composição final do óleo para grandes tempos de extração (maior que uma hora). A captura destes compostos foi feita como descrito no item 3.3.2.2.

A análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massa apresentou como composição química provável os seguintes compostos voláteis para o óleo de cravo, capturados no

porapakQ: 2 - Metil - butirato de etila; 2 - Heptanona; Hexanoato de etila e  $\beta$ -ocimeno. Sendo que os compostos que apresentam-se em maior quantidade são a heptanona-2, hexanoato de etila e beta-ocimeno. A Figura 4.3 mostra o cromatograma dos compostos mais voláteis presentes no óleo de cravo-da-índia.

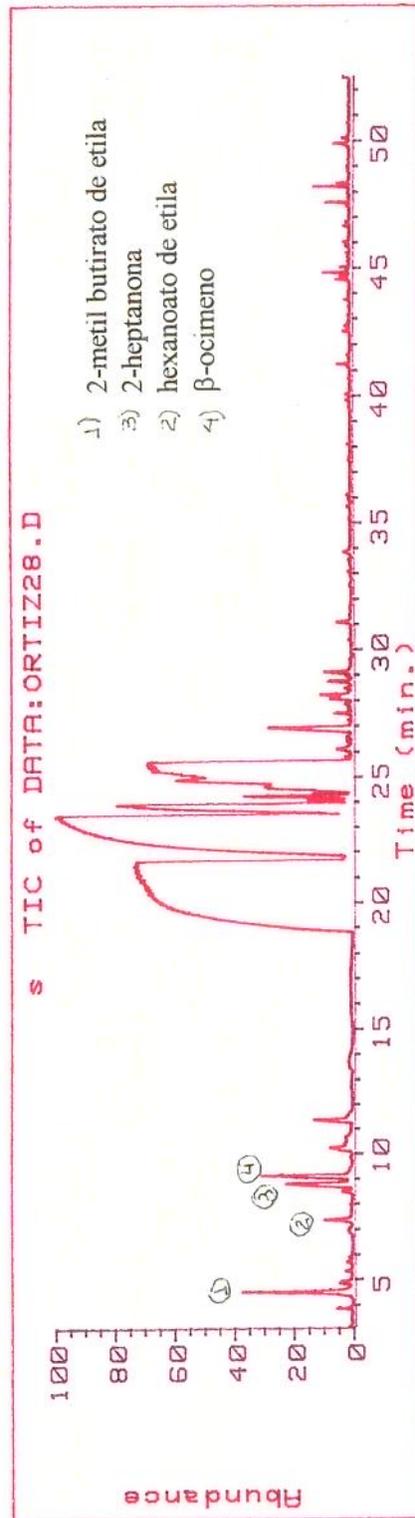


Figura 4.3: Cromatogramas dos compostos de maior volatilidade presentes no óleo de cravo.

Os compostos voláteis do óleo, são os primeiros compostos a serem extraídos e são arrastados quando a vazão do solvente é alta, ou para tempos de extração superiores à 20 minutos. A quantidade máxima para todos estes compostos não ultrapassa a 2,5% da fração mássica total do óleo.

#### 4.7 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DO ÓLEO EM CO<sub>2</sub> LSBC

No período de taxa constante de extração a solubilidade representa a composição do equilíbrio de fase entre o soluto (óleo) e o solvente (CO<sub>2</sub>), (CORRÊA, 1994). A concentração do óleo na fase solvente, na saída do extrator é igual a solubilidade se a vazão do solvente for suficientemente baixa para garantir a saturação do solvente pelo óleo, para uma certa condição de temperatura e pressão, (FERREIRA, 1995).

Considerando os resultados de GERMER, (1989) e os obtidos experimentalmente neste trabalho, constatou-se que a medida da solubilidade depende de fatores como vazão do solvente, porosidade do leito, temperatura e pressão de operação.

##### 4.7.1 - Porosidade do leito

Baseado na análise granulométrica das partículas de cravo moído que formaram o leito do extrator (itens 3.3.1.6 e 3.3.1.7) formou-se o leito com microesferas de vidro com 50 % de esferas de 32 mesh e 50 % com microesferas de 48 mesh. Para a determinação da porosidade deste leito utilizou-se a mesma metodologia usada para o leito de cravos moídos e o mesmo fluido picnômetro na determinação da densidade real. A Tabela 4.7.1 apresenta os valores para a densidade aparente, densidade real e porosidade do leito de microesferas.

Tabela 4.7.1: Dados do leito para a determinação da solubilidade:

$d_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_r$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\varepsilon$
1,5478	2,4109	0,358

#### 4.7.2 - Escolha da Melhor Vazão - Testes Preliminares

Após avaliar o comportamento dos experimentos de menor vazão, notou-se que a relação massa de óleo pela massa de CO<sub>2</sub> no período de taxa de extração constante apresentava um valor bastante alto (0,14 a 0,31 kg óleo/kg CO<sub>2</sub>). Abaixou-se a vazão até o valor mínimo de 0,2 g CO<sub>2</sub>/min onde esta se manteve regular por um período aproximado de duas horas de extração. Abaixo deste valor a vazão se tornou irregular, ou o medidor de vazão não foi adequado. Notou-se pontos de maior concentração de óleo em diferentes regiões do leito, quando a vazão do solvente foi menor que 0,2 g CO<sub>2</sub>/min.

Com a vazão do solvente, pré-determinada, verificou-se o efeito no leito de microesferas e não se observou variações significativamente grandes na vazão. Optou-se por trabalhar numa faixa de vazão o mais próximo possível de 0,2 g CO<sub>2</sub>/min, porém levemente superior a este valor.

#### 4.7.3 - Análise da Determinação Experimental da Solubilidade

Determinou-se experimentalmente a solubilidade para a temperatura de operação de 16°C nas pressões de 70 e 73 bar, conforme descrito no item 3.3.3.

O cálculo da solubilidade experimental (item 3.3.3.6) foi obtido adotando-se o pacote estatístico SAS. A Tabela 4.7.2 indica os valores obtidos para a solubilidade.

Tabela 4.7.2: Valores da solubilidade experimental do óleo de cravo-da-índia extraído com CO<sub>2</sub> LSBC.

Teste	Pressão	Vazão média	Y* <sub>exp.</sub>
nº	(bar) (±σ)	(g CO <sub>2</sub> /min) (± e)	(g óleo/g CO <sub>2</sub> ) (± e)
1	73 ± 0,5	0,24 ± 0,04	0,139 ± 0,004
2	73 ± 0,5	0,22 ± 0,03	0,126 ± 0,004
3	73 ± 0,5	0,24 ± 0,03	0,139 ± 0,004
4	70 ± 0,5	0,22 ± 0,02	0,105 ± 0,005
5	70 ± 0,5	0,24 ± 0,02	0,104 ± 0,005
7	70 ± 0,5	0,28 ± 0,03	0,156 ± 0,005
8	70 ± 0,5	0,44 ± 0,04	0,121 ± 0,005

Os valores encontrados para a solubilidade, neste trabalho, são maiores que aqueles obtidos por **GERMER**, (1989), para condições de operação semelhantes. A Tabela 4.7.3 apresenta alguns valores da solubilidade obtidos por **GERMER**.

Tabela 4.7.3: Dados da solubilidade do óleo de cravo obtidos por **GERMER**, (1989).

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Y * (g óleo/g CO <sub>2</sub> )
65 ±5	15,5 ± 0,5	0,0614
65 ±5	16,1 ±0,5	0,0732
65 ±5	16,5 ±0,5	0,1137

Como a matéria-prima utilizada neste trabalho difere da usada por **GERMER** (1989) a composição química do óleo e o valor da solubilidade serão também diferentes.

Observou-se que a determinação experimental da solubilidade envolveu vários parâmetros que, se não bem controlados (dificuldade de determinação e medida da vazão) alteram muito o resultado final. Estes motivos aliados a inviabilidade de tempo para novos estudos sobre a determinação da solubilidade levaram a necessidade de predizê-la.

#### 4.8 - PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE

As condições operacionais, a caracterização do óleo e os dados de equilíbrio foram determinados conforme descrito no item 3.5.

##### 4.8.1 - Composição do Óleo

A composição do óleo foi obtida da Tabela 4.5.1 onde corrigindo-se a fração mássica para 100% pois utilizou-se somente os quatro compostos de maior incidência. A Tabela 4.8.1. apresenta a composição adotada para o óleo usado nesta etapa.

Tabela 4.8.1 Composição do óleo adotada na predição da solubilidade

Composto	Fração molar	Fração mássica
Eugenol	0,5852	53,10
$\beta$ -cariofileno	0,3498	39,50
Acetato de eugenila	0,0390	4,46
$\alpha$ -Humuleno	0,0259	2,93

#### 4.8.2 - Propriedades Físicas dos Compostos Puros

As propriedades críticas para os compostos puros que formam o óleo de cravo, estão listados na Tabela 4.8.2.

Tabela 4.8.2: Propriedades críticas e fator acêntrico para os compostos puros do óleo de cravo.

Substância	Eugenol	$\beta$ -cariofileno	Acetato de eugenila	$\alpha$ -Humuleno	Metil-eugenol
Fórmula molecular	$C_{10}H_{12}O$	$C_{15}H_{24}$	$C_{12}H_{14}O_3$	$C_{15}H_{24}$	$C_{11}H_{14}O_2$
Peso molecular (g/mol)	164,20	204,36	206,24	204,36	178,09
$T_b$ (K)	526,65 <sup>(1,2)</sup>	529,15 <sup>(2)</sup>	555,15 <sup>(1)</sup>	591,18 <sup>(3)</sup>	527,85 <sup>(2)</sup>
$T_c$ (K)	735,73	734,79	758,09	813,93	733,58
$P_c$ (bar)	35,50	21,88	23,98	21,60	25,89
$V_c$ (cm <sup>3</sup> /mol)	476,80	714,90	702,14	758,09	552,49
W	0,667	0,471	0,611	0,511	0,548

(1) Perry; (2) CRC; (3) Para o composto químico  $\alpha$ -humuleno não foram encontrados na literatura dados de temperatura normal de ebulição. Esta constante foi predita pela equação de Ambrose (Reid *et alii*, 1988). A metodologia está apresentada no apêndice B.

#### 4.8.3 - Pressão de Vapor dos Compostos Puros

A tabela 4.8.3 apresenta os valores da pressão de vapor encontrados pela equação de Vetere (VETERE, 1991).

Tabela 4.8.3: Pressão de vapor (bar) dos compostos puros em função da temperatura

Temp (°C)	Eugenol	$\beta$ -cariofileno	$\alpha$ -Humuleno	Acetato de eugenila
16	$2,26 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-7}$	$1,24 \times 10^{-6}$
80	$7,21 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-4}$
100	$2,60 \times 10^{-3}$	$5,26 \times 10^{-3}$	$4,48 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-3}$
150	$3,34 \times 10^{-2}$	$4,84 \times 10^{-2}$	$6,44 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-2}$
200	$2,19 \times 10^{-1}$	$2,51 \times 10^{-1}$	$4,67 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-1}$
250	$9,17 \times 10^{-1}$	$8,78 \times 10^{-1}$	$2,12 \times 10^{-1}$	$4,69 \times 10^{-1}$

#### 4.8.4 - Parâmetros de Interação Binárias

Com os pseudo-dados de equilíbrio gerados pelo UNIFAC, obteve-se os parâmetros de interação binária da equação de Peng-Robinson usando o programa computacional CPARTEST (CABRAL, 1993).

Como as pressões de vapor dos compostos puros que constituem o óleo são bastante baixas (da ordem de  $10^{-6}$  bar), na temperatura de operação ( $16^\circ\text{C}$ ), foi necessário determinar os parâmetros em faixas de temperaturas mais altas (100, 150, 200,  $250^\circ\text{C}$ ). A dependência destes parâmetros com a temperatura é linear (CHEN *et alii*, 1993; COUTINHO *et alii*, 1994), o que torna possível a extrapolação para temperaturas mais baixas. Fez-se uma regressão linear, dos valores obtidos à altas temperatura, para determinar-se o valor do parâmetro na temperatura de operação do sistema ( $16^\circ\text{C}$ ). As equações que representam o parâmetro de interação binária, em função da temperatura estão listada na Tabela 4.8.4 para todos os pares que constituem a mistura que formam o óleo.

Os parâmetros entre o  $\text{CO}_2$  e os demais compostos estão listados na Tabela 4.8.4.1. Foram obtidos pelo método Carlenson e a equação de estado de Peng-Robinson onde  $K_{bij}$  foi considerado nulo (item 3.5).

Tabela 4.8.4: Equações para determinar os parâmetros de interação binários:

Mistura binária	Equação para o parâmetro de interação binária ( $K_{ajj}$ ) onde T esta em °C.
Eugenol/ $\beta$ -cariofileno	$K_{ajj} = 0,00411 + 0,00033T$
Eugenol/ $\alpha$ -Humuleno	$K_{ajj} = 0,00134 + 0,00022T$
Eugenol/Acetato de eugenila	$K_{ajj} = 0,03984 - 0,00013T$
$\beta$ -cariofileno/Acetato de eugenila	$K_{ajj} = -0,03393 + 0,00047T$
$\beta$ -cariofileno/ $\alpha$ -Humuleno	$K_{ajj} = -0,04571 + 0,00011T$
$\alpha$ -Humuleno/ Acetato de eugenila	$K_{ajj} = 0.01518 + 0.00015T$

Tabela 4.8.4.1: Valores dos parâmetros de interação binária encontrados pelo método de Carlenson (Car) e pelo programa CPARTEST (P-R) para 16°C.

Misturas binárias	Parâmetro de interação binário ( $K_{ajj}$ )	Método utilizado
Eugenol/ $\beta$ -cariofileno	$1,17 \times 10^{-3}$	P-R
Eugenol/ $\alpha$ -Humuleno	$2,18 \times 10^{-3}$	P-R
Eugenol/Acetato de eugenila	$-4,19 \times 10^{-2}$	P-R
$\beta$ -cariofileno/Acetato de eugenila	$-2,64 \times 10^{-2}$	P-R
$\beta$ -cariofileno/ $\alpha$ -Humuleno	$-4,39 \times 10^{-2}$	P-R
$\alpha$ -Humuleno/ Acetato de eugenila	$1,76 \times 10^{-2}$	P-R
CO <sub>2</sub> /Eugenol	$9,49 \times 10^{-2}$	Car
CO <sub>2</sub> / $\beta$ -cariofileno	$6,80 \times 10^{-2}$	Car
CO <sub>2</sub> / $\alpha$ -Humuleno	$6,15 \times 10^{-2}$	Car
CO <sub>2</sub> /Acetato de eugenila	$3,86 \times 10^{-2}$	Car

#### 4.8.5 - Solubilidade Preditada

Com os valores dos parâmetros de interação binárias determinou-se a composição da fase vapor pelo programa AJU.PAS (CABRAL, 1993). Este programa utiliza os parâmetros ( $K_{aj}$ ), a fração molar dos compostos presentes no óleo em base livre de solvente, a temperatura e pressão do sistema e, as propriedades críticas de cada substância pura para prever a fração molar na fase vapor de todos os compostos presentes na mistura (Tabela 4.8.5).

Tabela 4.8.5: Frações molares previstas pelo programa AJU.PAS, para 16°C, em função da pressão do sistema.

Composto	Fração molar para 66 bar	Fração molar para 70 bar	Fração molar para 72 bar
CO <sub>2</sub>	0,9667	0,9655	0,9649
Eugenol	0,0091	0,0096	0,0098
β-cariofileno	0,0225	0,0231	0,0234
Humuleno	0,0008	0,0009	0,0009
Acetato de eugenol	0,0009	0,0097	0,0009

Os valores encontrados para a solubilidade expresso como relação mássica, em função das pressões de operação na temperatura de 16°C, estão listados na Tabela 4.8.6.

Tabela 4.8.6: Solubilidade do óleo de cravo à 16°C: Y\* calculada por P-R; Y\* experimental

P (bar)	Y* <sub>calc.</sub> (g óleo/g CO <sub>2</sub> )	Y* <sub>exp.</sub> (g óleo/g CO <sub>2</sub> )
66	0,1516	-
70	0,1569	0,1560 ± 0,005
72	0,1596	-

O valor da solubilidade prevista para 70 bar e o valor obtido experimentalmente no teste 7 são muito próximos.

Quando comparado com dados experimentais encontrados por GERMER (1989) para condições operacionais semelhantes, a solubilidade prevista apresenta valor bastante alto (Tabela 4.7.3).

No cálculo da solubilidade empregam-se vários métodos preditivos como: contribuições de grupos, (Somayajulu, Carleson, e UNIFAC), extrapolação dos parâmetros de interação binária, na temperatura de operação, por regressão linear. Estes procedimentos podem ter resultado em erros nos valores calculados para a solubilidade.

#### 4.9 - CÁLCULO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Para o cálculo dos números adimensionais tornou-se necessário o conhecimento de propriedades como velocidade intersticial, viscosidade e densidade do solvente, densidade da mistura, coeficiente de transferência de massa e coeficiente de difusão binária.

##### 4.9.1 - Densidade do Solvente e da Mistura

Os valores para a densidade do solvente puro são dados da literatura, (AUGUS *et alii*, 1976), em função da temperatura e pressão de operação. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.9.3

Para determinar a densidade da mistura foi necessário conhecer as características da mistura óleo-CO<sub>2</sub>. Determinou-se o volume específico da mistura através do programa computacional VLMU (SANDLER, 1989) que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson considerando que tem-se uma mistura binária óleo-CO<sub>2</sub> e o óleo, como um pseudo-componente puro. A densidade da mistura foi determinada como a razão entre o peso molecular médio da mistura e seu volume específico.

O peso molecular médio da mistura foi obtido dos pesos moleculares das substâncias puras e das frações molares do óleo e do CO<sub>2</sub> em cada experimento, segundo a equação abaixo:

$$P_{mistura} = PM_{\text{óleo}} \cdot Y_{\text{óleo}} + PM_{\text{CO}_2} \cdot Y_{\text{CO}_2} \quad (4.9.1)$$

A fração molar do CO<sub>2</sub> e do óleo na mistura foram determinadas no período de taxa de extração constante para cada experimento. As propriedades críticas do óleo foram calculadas considerando a propriedade crítica de cada substância (Tabela 4.8.2), multiplicada por sua respectiva fração molar. (Tabela 4.5.1). A Tabela 4.9.1 mostra as constantes para o óleo e CO<sub>2</sub> usados na determinação do volume específico da mistura.

Tabela 4.9.1 Constantes usadas na determinação do volume específico da mistura óleo-CO<sub>2</sub>

Substância	PM (g/mol)	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	ω
óleo	179,908	530,29	738,27	29,897	579,97	0,592
CO <sub>2</sub>	44,01	194,70	304,2	73,80	94,01	0,225

#### 4.9.2 - Velocidade Intersticial do Solvente

Foi calculada segundo o procedimento descrito no item 3.4.1.2, considerando a vazão média do solvente e a densidade do solvente obtida na temperatura e pressão de operação do sistema, onde utilizou-se a área da secção transversal do extrator (A) igual a 3,6643 cm<sup>2</sup> e a porosidade do leito (ε) igual a 0,21. Os valores da velocidade intersticial estão listados na Tabela 4.9.2

Tabela 4.9.2: Velocidade intersticial do solvente

Experimento N <sup>o</sup>	v <sub>CO2</sub> (m/s) x 10 <sup>4</sup>	Re
10	5,38	3,02
11	2,02	3,58
12	2,23	3,95
13	2,15	3,79
15	3,63	2,06
16	3,82	2,15
17	3,32	5,89
19	2,77	4,91
20	3,39	1,98
21	6,33	11,65
22	2,02	3,72
23	1,41	2,59
24	1,55	0,90
25	1,93	3,53
26	2,51	4,62
27	6,74	12,39
28-A	34,99	20,53
28-B	34,98	20,43
29	69,99	41,17
30	35,87	20,95
31	35,66	11,65
32	38,97	22,77
33	32,24	18,83

### 4.9.3 - Viscosidade do Solvente

Todos os experimentos foram realizados à mesma temperatura (16°C) variando-se a pressão e a vazão do sistema. A viscosidade do solvente, calculada pelo método Reichemberg torna-se função da pressão para as condições dos experimentos, e os valores obtidos estão listados na Tabela 4.9.3:

Tabela 4.9.3: Propriedades do solvente puro a 16°C.

Pressão (bar)	Pr	$\mu \times 10^{-5}$ (kg/ms)	$\mathcal{D}_{AB} \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\rho$ (kg CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
66	0,8943	1,9399	27,620	838,51
70	0,9485	6,1189	8,7567	845,27
72	0,9756	6,1855	8,6625	848,32

### 4.9.4 - Coeficiente de Difusão e Volume Molar do Solute

Para o cálculo do coeficiente de difusão considerou-se o soluto como pseudo-componente puro onde a mistura é denominada mistura líquida binária. Como a quantidade do óleo essencial na mistura é pequena em relação ao solvente, considerou-se a mistura óleo-CO<sub>2</sub> como mistura de diluição infinita. O cálculo do coeficiente de difusão foi feito pelo método de Wilke-Chang, conforme descrito em 3.4.1.4 e estão listados na Tabela 4.9.3. O volume molar do soluto, usado no cálculo do coeficiente de difusão, foi determinado pelo método de contribuição de grupos de LE BAS (Apêndice H) e pela fração molar de cada componente puro no óleo. A Tabela 4.9.4. mostra os valores do volume molar de cada substância ( $v_a$ ) e o volume molar obtido para o óleo ( $V_A$ ). O óleo apresentou um volume molar de 235,43cm<sup>3</sup>/mol

Tabela 4.9.4. Volume molar dos componentes do óleo

Substâncias	Fração molar ( $Y_i$ )	Volume molar ( $v_a$ cm <sup>3</sup> /mol)
Eugenol	0,5802	192,2
$\beta$ -cariofileno	0,3469	302,3
Acetato de eugenila	0,0389	241,7
$\alpha$ - Humuleno	0,0257	310,8
Metil eugenol	0,0076	217,8

$$V_A = \sum (v_a Y_i)$$

#### 4.9.5 - Determinação das Taxas de Transferência de Massa ( $N_{CA}$ ) e Concentração do Óleo no Período de Taxa de Extração Constante ( $Y_s$ )

Para determinar a fração molar do óleo na saída do extrator, em cada experimento no período de taxa de extração constante tornou-se necessário conhecer a concentração do óleo neste período e determinar as taxas de transferência de massa ( $N_{CA}$ ).

Considerando o período de taxa constante de extração, obteve-se as taxas de transferência da massa ( $N_{CA}$ ) e a concentração do óleo na saída do extrator ( $Y_s$ ), para o mesmo período, através do pacote estatístico SAS (item 3.4.1.5). Com a curva de extração (massa total de óleo *versus* tempo de extração), determinou-se a taxa de extração pela inclinação da reta no período de extração constante. A inclinação foi dividida pela vazão média para o período, fornecendo a concentração do óleo na saída do extrator. Com o pacote estatístico SAS identificou-se, ainda, o tempo médio onde ocorreu a transição do período de taxa constante para de taxa decrescente de extração. O tempo médio foi de aproximadamente 80 minutos de extração. O valor da taxa de transferência de massa foi determinada a partir da taxa de extração constante dividida pela área da secção transversal do extrator. Os valores para as taxas constante de extração e a concentração do óleo no  $CO_2$  na saída do extrator e as taxas de transferência de massa, para este período estão na Tabela 4.9.5.

#### 4.9.6 - Coeficiente de Transferência de Massa ( $K_y$ ) e o Cálculo dos Números Adimensionais

Determinou-se o valor experimental do coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) utilizando-se a equação 3.4.1.6.1, os valores das taxas de transferência de massa ( $N_{CA}$ ) e a diferença de concentração média do óleo ( $\overline{\Delta Y}$ ) foram determinados utilizando-se a equação 3.4.1.6.2.

Verificou-se que em alguns experimentos de números 11, 12, 13, 15, 16, 19, 20 e 22 a concentração do óleo na saída do extrator era bastante alta, motivo pelo qual sugere-se que no processo de extração do óleo com  $CO_2$  estejam envolvidos outros fatores, como por exemplo: a possível deformação da partícula, provocando a expulsão do óleo que estava no interior da mesma levando-o para a superfície, ocorrendo um aumento na quantidade de óleo arrastado pelo solvente e, conseqüentemente aumento da concentração de saída ( $Y_s$ ) no extrator. Nestas condições o processo de transferência de massa está associado a “prensagem” promovido pela

compactação do leito devido às altas pressões envolvidas. Este assunto por sua importância será motivo de estudos futuros.

Tabela 4.9.5 Tabela das taxas de transferência de massa e da concentração de saída do óleo

Exp No	Vazão média (g CO <sub>2</sub> /min)	Taxa const. (g óleo/min)(± e)	N <sub>CA</sub> × 10 <sup>3</sup> (kg óleo/m <sup>2</sup> s)	Y <sub>s</sub> (g óleo/g CO <sub>2</sub> )(± E)
11	0,765	0,15±0,02	6,55	0,188 ± 0,03
22	0,801	0,13±0,02	5,82	0,159± 0,03
13	0,825	0,20±0,02	9,27	0,247± 0,03
12	0,830	0,21±0,03	9,41	0,249± 0,04
19	0,979	0,18±0,01	8,31	0,187± 0,01
31	13,803	0,58±0,08	26,29	0,042± 0,01
23	0,5748	0,08±0,01	3,82	0,146± 0,02
25	0,779	0,10±0,02	4,69	0,132± 0,03
26	1,021	0,13±0,01	6,10	0,132± 0,01
17	1,186	0,15±0,01	6,89	0,128± 0,06
27	1,624	0,18±0,02	8,37	0,113± 0,01
21	2,164	0,18±0,05	8,35	0,085± 0,02
15	1,342	0,23±0,01	10,53	0,172± 0,05
33	12,50	0,65±0,4	29,71	0,052± 0,03
28-A	13,62	0,69±0,4	31,59	0,051± 0,03
30	13,735	0,77±0,4	34,931	0,056± 0,03
32	15,210	0,72±0,2	32,75	0,047± 0,01
29	27,320	0,067±0,02	3,07	0,003± 0,01
24	0,724	0,095±0,01	4,31	0,134± 0,01
16	1,479	0,27±0,01	12,43	0,185± 0,01
20	1,673	0,28±0,04	12,67	0,167± 0,03
10	2,109	0,29±0,04	1,34	0,139± 0,02

(E) é o erro estimado pela propagação de erros

Determinou-se o valor do coeficiente global volumétrico de transferência de massa experimental (  $K_{y_{sp}}^V$  ) através da equação 3.4.1.6.3, para os demais experimentos. A Tabela 4.9.6. mostra os valores obtidos para a diferença média de concentração do óleo ( $\overline{\Delta Y}$ ), os valores dos coeficientes de transferência de massa ( $K_{y_{exper}}$ ) e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa calculado a partir dos dados experimentais ( $K_{y_{sp}}^V$ ).

Tabela 4.9.6: Valores da diferença média de concentração, do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

Exper n <sup>o</sup>	Taxa const. (kg óleo/s) $\times 10^6$	$Y_s$ (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> )	$Y^*$ (kg óleo/kg CO <sub>2</sub> )	$\Delta Y$	$K_{y \text{ exp}}$ (m/s) $\times 10^4$	$K_{y \text{ exp}}^V$ (kg CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> s)
10	4,892	0,1392	0,1596	0,0677	2,325	0,3259
17	2,525	0,1277	0,1516	0,0691	1,189	0,1648
21	3,060	0,0849	0,1516	0,1034	0,963	0,1335
23	1,398	0,1462	0,1516	0,0438	1,038	0,1438
24	1,580	0,1310	0,1596	0,0762	0,667	0,0935
25	1,718	0,1323	0,1516	0,0642	0,871	0,1208
26	2,237	0,1315	0,1516	0,0650	1,18	0,1550
27	3,066	0,1133	0,1516	0,0824	1,212	0,1679
28-A	11,577	0,0510	0,1569	0,1297	2,880	0,4025
29	1,125	0,0025	0,1569	0,1556	0,233	0,0326
30	12,800	0,0559	0,1569	0,1269	3,256	0,4549
31	9,633	0,0419	0,1569	0,1349	2,325	0,3222
32	11,998	0,0473	0,1569	0,1318	2,938	0,4105
33	10,888	0,0523	0,1569	0,1289	2,725	0,3808

#### 4.9.7 - Número de Sherwood Experimental e de Literatura

O número de Re foi calculado considerando-se a densidade e viscosidade do solvente puro pois a fração mássica e molar do soluto na mistura é pequena. O cálculo do número de Schmidt foi feito utilizando-se o coeficiente de difusão descrito em 4.9.4. Os valores de Re estão listados na Tabela 4.9.2. Para os valores de Grashof (equação 3.4.1.3) usou-se a diferença entre a densidade da mistura e do solvente puro (item 4.9.1). Para o número de Sherwood experimental (equação 3.4.1.4) utilizou-se os valores do  $K_y$  obtidos para cada experimento. Os valores de Sc, Sh e Gr estão na Tabela 4.9.7

As correlações empíricas mais usadas em processos de transferência de massa são as correlações de **WAKAO & KAGUEI** (1982) e a correlação de **TAN, LIANG & LIU** (1988).

A correlação de **WAKAO & KAGUEI** é dada por:

$$Sh_{(1)} = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad \text{onde Re assume valores de 3 a 10.000.} \quad (4.9.7.1)$$

A correlação de **TAN, LIANG & LIOU** é dada por:

$$Sh_{(2)} = 0,38 Sc^{1/3} Re^{0,83} \quad \text{onde Re assume valores de 1 a 200.} \quad (4.9.7.2)$$

Usou-se as correlações acima para obter-se o valor do coeficiente de transferência de massa  $K_{y(1)}$  e  $K_{y(2)}$ , e comparou-se com os valores experimentais. Estes valores estão na tabela 4.9.8. Verificou-se que os valores obtidos na correlação de **WAKAO & KAGUEI** são maiores que os valores experimentais exceto para os experimentos 10 e 32. A correlação de **TAN** apresenta valores intermediários. Não se usou a correlação de **LIM *et alii*** dada por:

$$Sh = (Sc Gr)^{1/4} 1.692 \left( \frac{Re}{Gr^{1/2}} \right)^{0,356} \quad \text{onde } 2 < Sc < 11 \text{ e } 2 < Re < 70 \quad (4.9.7.3)$$

pois ela não é válida para alguns valores de número de Schmidt encontrados neste trabalho. **PAULATIS *et alii*** (1983) sugerem que o número de Schmidt está na faixa de 10 para FSC. Neste trabalho os valores obtidos de Sc são de 0,8 para a pressão de 66 bar; 8,8 para a pressão de 70 bar e 8,7 para a pressão de 72 bar.

Observa-se que a dispersão dos resultados para vazões mais elevada é maior, provavelmente devido a erros experimentais. Para valores baixos de Re a variação de  $K_y$  não é tão acentuada como para os valores maiores.

Para avaliar o efeito da convecção forçada sobre a convecção natural utiliza-se a relação  $Gr/Re^2$ . Se esta relação for maior que um, tem-se a predominância da convecção natural. Se for menor que a unidade, o efeito predominante é da convecção forçada (**REID *et alii***, 1988). Segundo **MADLBAUM & BOHM** (1973) para leitos fixos quando a relação  $Gr/Re^2$  apresenta valores na faixa de 40 a 5000 tem-se a transição da região de convecção natural para

a forçada. A Tabela 4.9.8 mostra os valores de  $Gr/Re^2$  em função dos demais números adimensionais e as Figuras 4.4 e 4.5 mostram os efeitos da relação  $Gr/Re^2$ .

Tabela 4.9.7: Números adimensionais em função da velocidade do solvente:

Exper N <sup>o</sup>	P (bar)	$\rho_{CO_2}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{mist}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$Sc_{exp}$	$Sh_{exp}$	$Gr_{exp}$ $\times 10^{-3}$	$Re_{exp}$	$Gr/Re^2$ $\times 10^{-3}$
23	66	828,51	939,2	0,84	1,6	163,7	2,59	24,3
25	66	828,51	931,7	0,84	1,3	157,1	3,53	12,6
26	66	828,51	903,9	0,84	1,7	106,3	4,62	4,9
17	66	828,51	928,6	0,84	1,8	135,4	5,89	3,9
21	66	828,51	891,4	0,84	1,6	89,2	11,65	0,6
27	66	828,51	876,0	0,84	1,9	137,2	12,39	0,9
31	66	828,51	860,2	0,84	3,6	35,8	11,65	0,008
33	70	845,27	876,5	8,76	13,2	5,3	18,83	0,015
28-A	70	845,27	876,0	8,76	14,0	5,4	20,53	0,013
30	70	845,27	879,5	8,76	15,7	5,7	20,95	0,013
32	70	845,27	871,9	8,76	14,2	4,5	22,76	0,007
29	70	845,27	814,5	8,76	1,1	5,3	41,17	0,003
24	72	848,32	936,7	8,66	3,3	14,8	0,90	18,2
10	72	848,32	941,0	8,66	11,0	13,9	3,02	1,5

Tabela 4.9.8 Valores da relação  $Gr/Re^2$  Sherwood experimental e das correlações de WAKAO & KAGUEI e TAN, LIANG & LIU

Exper	$Gr/Re^2$ $\times 10^{-3}$	$Sh_{exp}$	$Sh_{(1)}$	$Sh_{(2)}$	$K_{y\ exp}$ $\times 10^4$ (m/s)	$K_{y(1)}$ $\times 10^4$ (m/s)	$K_{y(2)}$ $\times 10^5$ (m/s)
10	1,5	10,9	6,34	1,93	2,325	1,34	4,09
17	3,9	1,8	5,00	1,56	1,189	3,37	1,05
21	0,6	1,6	6,52	2,74	0,963	4,23	17,83
23	24,3	1,6	-	-	1,038	-	-
24	18,2	3,3	-	-	0,667	-	-
25	12,6	1,3	6,88	1,02	0,871	4,46	6,62
26	4,9	1,7	4,59	1,28	1,118	2,98	8,28
27	0,9	1,9	6,69	2,89	1,212	4,34	18,78
28-A	0,013	14,0	15,63	9,44	2,880	3,21	19,41
29	0,003	1,1	22,69	16,81	0,233	4,67	34,59
30	0,013	15,7	15,80	9,59	3,256	3,27	19,87
31	0,008	3,6	6,52	2,75	2,325	4,26	17,96
32	0,007	14,2	11,70	10,28	2,938	2,42	21,29
33	0,015	13,1	14,95	8,78	2,725	3,09	18,19

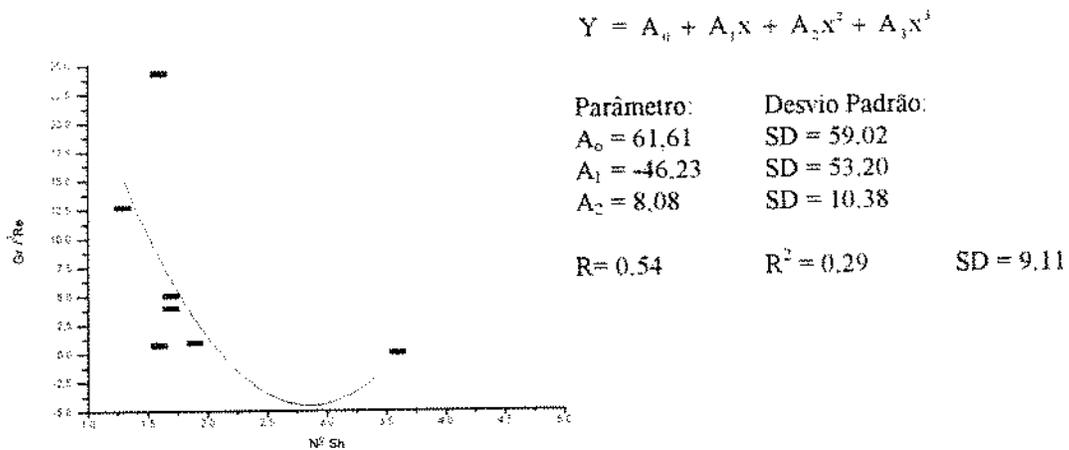


Figura 4.4: Influência de Sh na relação  $Gr/Re^2$  para 66 bar

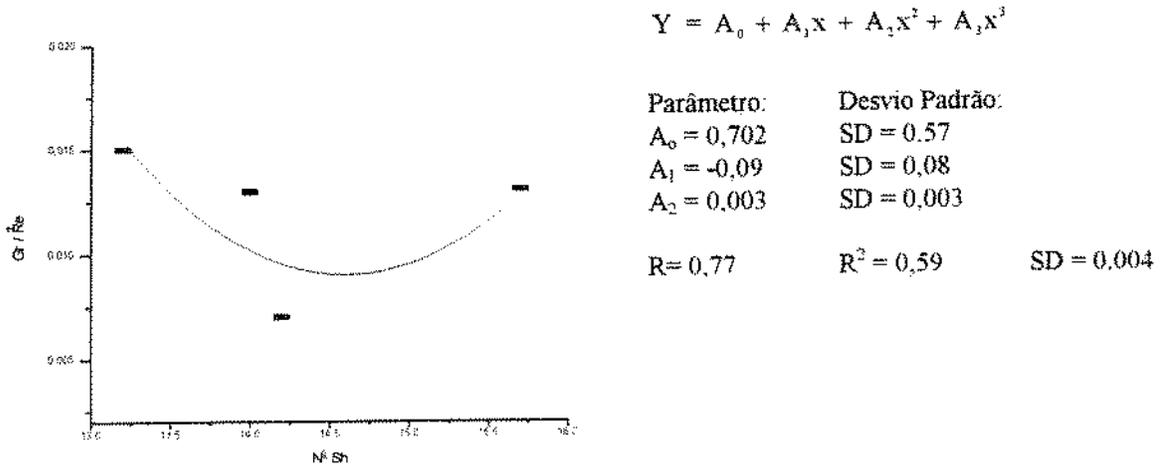


Figura 4.5: Influência de Sh na relação  $Gr/Re^2$  para 70 bar

Observou-se que a relação  $Gr/Re^2$  apresenta valores maiores para as pressões de 72 e 66 bar, nas vazões baixas. Para vazões altas (na pressão de 70 bar) esta relação torna-se menor que as relações citadas anteriormente, sugerindo em ambos os casos que pode existir uma região de transição entre a convecção forçada e a natural.

## CAPÍTULO - 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 - CONCLUSÕES:

No decorrer dos experimentos, o equipamento utilizado nas extrações do óleo de cravo-da-índia foi aprimorado, efetuando-se modificações no sistema de separação, com o uso de: i) só válvula micrométrica; ii) serpentina capilar e válvula micrométrica; iii) o sistema com válvula micrométrica e recuperador de aço inóx. Este último com um sistema de aquecimento na válvula micrométrica para evitar o congelamento da mesma.

O uso da serpentina capilar provocou uma queda no rendimento final do óleo que pode ser atribuída à retenção parcial do mesmo na tubulação da serpentina ou na canalização e válvulas, pois para vazões baixas (menor de 1g CO<sub>2</sub>/min, a velocidade do fluxo não é suficiente para arrastar o óleo que fica retido no sistema.

Nas condições experimentais, o óleo exposto na superfície da partícula era rapidamente extraído (nos primeiros 80 minutos de extração) sendo que o restante da extração ocorria no período de taxa de extração decrescente.

Os rendimentos, para o óleo total extraído, foram bastante altos se comparados com dados da literatura para condições de extração semelhantes. O melhor rendimento ocorreu na pressão de 72 bar para uma vazão do solvente em torno de 1,5 g CO<sub>2</sub>/min, num período total de extração de 160 minutos (ver Tabela 4.1).

Na falta de um método mais apropriado para a determinação da porosidade do leito, usou-se o método descrito em 3.3.1.7, o que pode ter levado a um valor superestimado para a porosidade do leito.

A análise da composição química revelou que a vazão do solvente bem como a pressão de operação do sistema, proporcionou extração em maior quantidade do eugenol, principal componente de interesse farmacológico, para a pressão de 72 bar e vazão de CO<sub>2</sub> de 1,5 g CO<sub>2</sub>/min para tempo de extração superiores a 120 minutos. Para os cálculos da solubilidade e

números adimensionais no período de taxa constante de extração considerou-se a mesma composição do óleo para todos os experimentos, pois no período de taxa de extração constante ou para até uma hora de extração a composição do óleo não apresentou grandes variações (66 bar e vazão de 0,86 g CO<sub>2</sub>/min).

O método experimental adotado para determinar a solubilidade apresentou-se falho e por esta razão fez-se a predição por equações de estado cúbicas. Um dos principais erros na determinação da solubilidade experimental foi o baixo tempo de contato (duas horas- teste 7) e alta vazão. Para o teste 8 o tempo de contato foi maior (19 horas) mas a vazão do solvente usada foi o dobro das demais o que acabou prejudicando os resultados.

O valor da solubilidade predita (0,1569 g óleo/g CO<sub>2</sub>) é aproximadamente igual ao valor experimental (0,1560 g óleo/g CO<sub>2</sub> o teste 7, 70 bar e 16°C) o que é alto se comparado com o valor obtido por **GERMER**, (1989) que foi de 0,0732 g óleo/g CO<sub>2</sub>, 65 bar e 16°C. Experimentalmente observou-se que o maior tempo de contato do solvente com a matriz sólida, onde o soluto se encontra, aumenta o valor medido para a solubilidade do óleo no solvente. O aumento da pressão de 66 para 70 bar e deste para 72 bar levou a um aumento da solubilidade predita e experimental. Portanto as condições experimentais afetam muito a determinação da solubilidade.

Os altos valores para a concentração do óleo na saída do extrator podem ser um resultado do tipo de empacotamento do leito, provocando possíveis deformações na partícula e forçando a saída do óleo que estava no interior das partículas, para a superfície da mesma. Com isto a força motriz que atua na transferência de massa passa a ser governada, também, por outras variáveis que não só o gradiente de concentração.

O valor do coeficiente global volumétrico de transferência de massa ( $K_{ya}^V$ ) variou de 0,12 a 0,32 m/s na pressão de 66 bar e de 0,033 a 0,46 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>s na pressão de 70 bar. O valor do coeficiente de transferência de massa ( $K_y$ ) variou de 0,87 a  $2,32 \times 10^{-4}$  m/s na pressão de 66 bar e 0,2 a  $3,3 \times 10^{-4}$  m/s na pressão de 70 bar.

## 5.2 - SUGESTÕES

Desenvolver um método padrão para o cálculo da porosidade de leitos fixos para altas pressões.

Padronizar um método para a determinação da solubilidade experimental de óleos essenciais e substâncias com grande quantidade de substâncias aromatizantes, com grande proporção de voláteis e de composição química complexa.

Adaptação no sistema de extração, de um controle preciso de vazão e pressão do solvente, quando as pressões de operação forem altas.

Usar um sistema de coleta do óleo, termostaticado para evitar a perda dos compostos altamente voláteis que encontram-se presentes nos óleos essenciais.

Desenvolvimento de um sistema padrão para empacotamento de leitos, principalmente os formados por substratos com grande quantidade de soluto, como caso do cravo-da-índia.

Desenvolvimento de um sistema de separação e determinação para o tamanho das partículas que formam o leito.

## CAPÍTULO - 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B. & RECK, K. M. International Thermodynamics Table of the Fluids State: Carbon Dioxide. 1th edn. Hamburg: Ed. Pergamon Press, 1976. 373 p.
- ARAÚJO, M.E. Extração com gás supercrítico e suas aplicações na indústria de alimentos. Uma compilação. Campinas, 1993. 84 p. Monografia apresentada em TP 160 - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BUENO, J. L.; SUÁREZ, J. J. & MEDINA, I. Determination of binary diffusion coefficients of benzene and derivatives in supercritical carbon dioxide. Chem. Eng. Sci., 49(13), 2419 - 2427, 1993.
- BULLEY, N. R.; FATTORY, M.; MEISEN, A. & Moyls, S. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. JAOCS., 61(8), 1362-1365, 1984.
- BRUNNER, G. Mass transfer in gas extraction. Sup. Flui. Tec., 245 - 261, 1985.
- BRUNNER, G. Mass Separation with Supercritical Gases (GasExtraction). Hanburg: Internation Chemical Engineering, 1990. V.30, nº 2.
- BRUNNER, G. Gas Extraction an Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the application to separation processes. Hanburg: Ed Springer, 1994. 386 p.
- BRUNETTI, L.; DAGHETTA, A.; FEDELI, E.; KIKIC, I.; ZANDERIGHI, L. Deacidification of Olive Oils Supercritical Carbon Dioxide. JAOCS, 66(2), 1989.
- BU CZER, B.; GELDART, D. Determination of the density of porous particles using very fine dense powders. Powder Technology. 45, 173-176, 1986.

- CABRAL, F. A.** Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono. Campinas, 1993. 160 p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- CABRAL, F. A. & MEIRELES-PETENATE, M. A. A.** Modelagem matemática para um extrator de leito fixo para óleos essenciais. Apresentado no XVIII Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos, Nova Friburgo, RJ., de 23 à 26 outubro, 1990.
- CARDOZO FILHO, L.; FERREIRA, S. R. S. & MEIRELES, M. A. A.** Phase equilibria of fatty acids and carbon dioxide calculated using cubic equations of state. Apresentado no Annual AIChE Meeting, St. Louis, Missouri, 1993.
- CHEN, P. C.; CHEN, Y. P.; WONG, D. S. H.** Correlation of steroid solubilities in supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, 83, 175-182, 1993.
- CORRÊA, N. C. F.** Estudo da cinética de extração de óleo de semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico. Belém, 1994. 88p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará.
- COUTINHO, J. A. P.; KONTOGEORGIS, G. M.; STENBY, E. H.** Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equation of state: a theoretical approach. 1 CO<sub>2</sub>/hydrocarbons using SRK equation of state. Fluid Phase Equilibria, 102, 31-60, 1994.
- CUBA, W. A. Z.** Caracterização físico-química e avaliação de metilpirazinas no desenvolvimento do sabor em dez cultivares de cacau (Theobroma Cacao L) produzidos no estado de São Paulo. Campinas, 1994. 111p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- CUSSLER, E. L.** Diffusion: Mass transfer in fluid systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1984. 525p.
- DEBENEDETTI, P. G. & REID, R. C.** Diffusion and mass transfer in supercritical fluids. AIChE J., 32(12), 2034 - 2046, 1986.

- FERREIRA, S. R. S.** Extração de óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono líquido subcrítico. Campinas, 1991, 191 p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FERREIRA, S. R. S.** Extração do óleo essencial de pimenta-do-reino com dióxido de carbono supercrítico. Campinas, 1995, 74 p. Exame de qualificação (Doutor em Engenharia de Alimentos, Universidade de Estadual de Campinas.
- FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E. & CORRÊA, N. C. F.** Experimental determination of extraction curves of tucumã seed triglycerides with supercritical CO<sub>2</sub>. Proceeding of the "International Meeting on Fats & Oils Tecnology, Symposion and Exhibition", Campinas, SP., 1991, p. 162.
- FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E. & CORRÊA, N. C. F.** Extração de produtos naturais da Amazônia com dióxido de carbono supercrítico. Apresentado no II Encontro Científico de Desenvolvimento Tecnológico da Amazônia e Centro Oeste, Manaus, 1992.
- FILIPPI, R. P.** CO<sub>2</sub> as a solvent: Application to Fats, Oils and Other Materials. Chem Ind., 12, 390-394, 1982.
- GERMER, S. P. M.** Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico. Campinas, 1989. 140 p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GIACOMO, G. D.; BRANDINI, V.; DELRE, G.** Solubility of essencial oil components in compressed supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria., 52, 405-411, 1989.
- GOPALAKRISHNAN, N.; PADMANABHA, P. V. S.; NARAYANAN, C. S.** Composition of clove (*Syzygium aromaticum*) bud oil extracted using carbon dioxide. J Sci Food Agric., 50, 11-117, 1990.
- GOTO, M.; SMITH, J. M. & McCOY, B. J.** Kinectics and mass transfer for supercritical fluid extraction of wood. Ind. Eng. Chem. Res., 29, 282 - 289, 1990.

- HAAN, A. B. & GRAAUW, J.** Mass transfer in supercritical extraction columns with structured packings for hydrocarbon processing. Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2463 - 2470, 1991.
- KARABELAS, A. J.; WEGNER, T. H. & HANRATTY, T. J.** Use of asymptotic relations to correlate mass transfer data in packed beds. Chem. Eng. Sci., 26, 1581 - 1589, 1971.
- KING, J. W.** Extração utilizando fluido no estado supercrítico. Cosmetics & Toiletries (Edição em Português), 4, 34 - 38, 1992.
- KNEZ, Z.; POSEL, F.; HUNEK, J. & GOLOB, J.** Extraction of plant materials with supercritical CO<sub>2</sub>. Proceeding of the 2nd. Int. Symposium of Supercritical Fluids, Boston. 101 - 104, 1991.
- LEE, A. K. K.; BULEY, N. R.; FATTORY, M. & MEISEN, A.** Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seeds in fixed beds. JAOCS, 63 (7), 921-925, 1986.
- LIM, G-B.; HOLDER, G. D. & SHAH, Y. T.** Solid-fluid mass transfer in packed bed under supercritical conditions. Sup. Fluid. Sci. Tec., 24, 379 - 395, 1989.
- LIONG, K. K.; WELLS, P. A. & FOSTER, N. R.** Diffusion in supercritical fluids. Journal of Supercritical Fluids, 4 (2), 91-108., 1991.
- MADLBAUM, J. A. & BOHM, U.** Mass transfer in packed beds at low Reynolds numbers. Chem. Eng. Sci., 28, 569 - 576, 1973.
- MARENTIS, R. T.** Steps to developing a commercial supercritical carbon dioxide processing plant. IN: Charpentier, B. A. & Sevenants, M. R. eds. Supercritical Fluid Extraction and Chromatography, 1988, Chap. 7, 128-144.

- MASSON, M. L.** Predição da solubilidade de aromas e óleos essenciais em CO<sub>2</sub> pressurizado com a equação de Peng-Robinson e parâmetros obtidos usando o método UNIFAC. Campinas, 1995. 57 p. Exame de qualificação (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- McHUGH, M. & KRUKONIS, V.** Supercritical and fluid extraction: principles and practice. Boston. Butterworth Publishers, 1986.
- MONTEIRO, A. R.** Estudo da cinética de extração de solúveis da casca do fruto bacuri (*Platonia insignis*) com CO<sub>2</sub> líquido. Campinas, 1995. 66p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MUCHALAL, M. & CROUZET, J.** Volatile Components of clove essential oil (*Eugenia caryophyllus spreng*): neutral fraction. Agric. Biol. Chem., 49 (6), 1583 - 1589, 1985.
- PAULAITIS, M. E.; KRUKONIS, Val J.; KURNIK, R. K. & REID, R. C.** Supercritical fluid extraction. Rev. in Chem., 1(2), 179-250, 1983.
- PEKER, H.; SRINIVASAN, M. P.; SMITH, J. M. & McCOY, B. J.** Caffeine extraction rates from coffee beans with supercritical carbon dioxide. AICHE J., 38 (5), 761 - 770, 1992.
- PERRY, H. R.; CHILTON, H. C.;** Manual de Engenharia Química 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. pag. irreg.
- PONTE, M. N.; SIMÕES, P.; GONÇALVES, M. ; CARMELO, P.; PERREIRA, P.; AZEVEDO, E. G. & MATOS, H.** Extração supercrítica de óleos vegetais. Apresentado no Concurso Gulbenkian de Ciências Aplicadas e Tecnológicas. Portugal, 1993. 137 p.
- QUEIROZ, F.** Estudo da cinética de extração de óleo essencial de capim limão com dióxido de carbono líquido. Campinas, 1993, 150 p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & SHERWOOD, T. K.** The Properties of Gases and Liquids. 3th edn. New York: Mc Graw Hill, 1977. 688 p.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. & POULING, B. E.** The Properties of Gases and Liquids. 4th edn. New York : Mc Graw Hill, 1988. 742 p.
- SANDLER, S.** Chemical and Engineering Thermodynamics. 2th edn. New York: John Wiley & Sons, 1989. 611p.
- SCHAEFFER, S. T.; ZALKOW, L. H. & TEJA, A. S.** Modelling of supercritical fluid extraction of monocrotaline from *Crotalaria Spectabilis*. J. of Supercritical Fluids, 2(1), 15-21, 1989.
- SOMAYAJULU, G. R.** Estimation procedures for critical constants. J. Chem Eng. Data, 34, 106-120, 1989.
- SOVOVÁ, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ J.** Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. Chemical Engineering Science, 39 (15), 2499-2505, 1994.
- STENHAGEN, E.; ABRAHAMSSON, S. & McLAFFERTY, F. W.** Registry of Mass Spectral Data. New York: John Wiley, 1974.
- TAN, C-S.; LING, S-K. & LIOU, D-C.** Fluid-solid mass transf in a supercritical fluid extractor. Chem. Eng. J., 38, 17 - 22, 1988.
- TANIGUCHI, M.; TSUJI, T.; SHIBATA, M.; KOBAYASHI, T.** Extraction of oils fromwheat germ with supercritical carbon dioxide. Agric. Biol. Chem., 49,(8), 2367-2372, 1985.
- VETERE, A.** Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the Wagner equation. Fluid Phase Equilibria, 62, 1-10, 1991.
- WAKAO, N. & KAGUEI, S.** Heat and Mass Transfer in Fixed Beds. Gordon and Breach. London: Science Publishers Ltd., 1982. 364 p.

**WEST, R.C.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 4th edn. Cleveland: The Chemical Burek Co., 1969. pag. irreg.

**WELLS, T.; FOSTE, N. R. & CHAPLIN, R. P.** Diffusion of phenylacetic acid and vanillin in supercritical carbon dioxide. Ind. Eng. Chem. Res., 31, 927 - 934, 1992.

**ZANON, F. M.; FREIRE, J. T.** Efeito de parede no escoamento monofásico I: Estudos preliminares. Anais do XI Encontro Sobre o Escoamento em Meios Porosos, 1, 47-62, 1983.

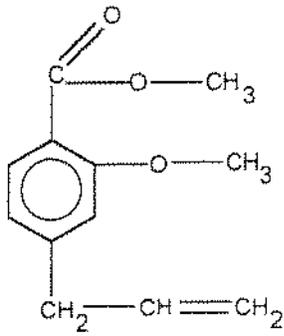
**ZOTIN, F. M. Z.; FREIRE, J. T.** Efeito de parede em Colunas de Recheio. Tópicos Especiais de Sistemas Particulados, 2, 346-392, 1986.

## APÊNDICE

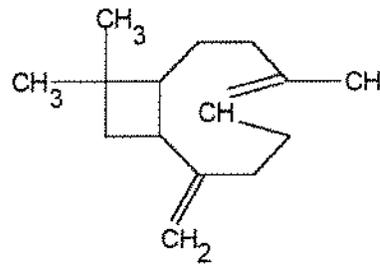
### APÊNDICE A: Fórmulas Estruturais:

As fórmulas estruturais para os principais compostos presentes no óleo estão representadas abaixo:

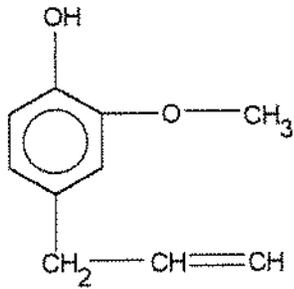
Acetato de eugenila



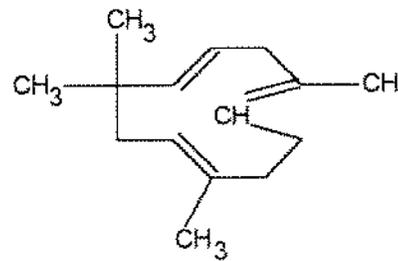
$\beta$ -cariofileno



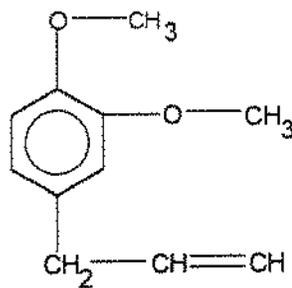
Eugenol



$\alpha$ -Humuleno



Metil Eugenol



## APÊNDICE B: Estimativa da temperatura de ebulição pela equação de Ambrose:

A estimativa da temperatura de ebulição, foi feito usando-se a equação de Ambrose (REID *et alii*, 1988), devido a menor percentagem de erro desta equação quando comparada com outros métodos, como o de Meissner (PERRY, 1980). A equação de Meissner apresenta um erro médio de 2 a 7 % para o cálculo da temperatura de ebulição (em Kelvin) e a equação de Ambrose tem erro médio próximo a 1,5 %. A equação de Ambrose é dada por:

$$T_b = 198 + \Sigma \Delta_b$$

onde  $\Sigma \Delta_b$  é o somatório da contribuição de cada grupo que compõe a molécula.

Os grupos que compõe a molécula do humuleno estão na tabela abaixo.

Grupo	Valor do grupo ( $\Delta_b$ )	Frequência na molécula
CH <sub>3</sub>	23,58	4
CH <sub>2</sub>	27,15	4
CH	26,73	4
= C<	31,01	2
-C-	21,32	1

$$\Sigma \Delta_b = 393,18$$

### APÊNDICE C: Estimativa das propriedades críticas e fator acêntrico

A estimativa das propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ) foram feitas pelo método Somayajulu, (CABRAL, 1993) e fator acêntrico ( $\omega$ ) calculado pela equação de Pitzer (REID *et alii*, 1988).

$$P_c = \frac{PM}{(0,339 + 0,226 N_p)^2} \quad (1)$$

$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,138 N_t \quad (2)$$

$$V_c = 40,0 + 55 N_v \quad (3)$$

onde:  $N_p$  é o somatório da contribuição dos grupos para a pressão ( $n_p$ ),  
 $N_t$  é o somatório da contribuição dos grupos para a temperatura ( $n_t$ );  
 $N_v$  é o somatório da contribuição dos grupos para o volume ( $n_v$ );

Eugenol

grupos	freqüência	$n_t$	$n_p$	$n_v$
alil	1	2,600	2,600	2,560
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-OH(fenol)	1	1,530	-0,100	-0,014
-O-	1	0,870	0,710	0,363
-CH <sub>3</sub>	1	1,000	1,000	1,000
Total		9,252	8,296	7,941

$\beta$ -cariofileno

grupos	freqüência	$n_t$	$n_p$	$n_v$
-CH <sub>3</sub>	3	1,000	1,000	1,000
=CH <sub>2</sub>	1	0,900	0,900	0,820
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
-CH <sub>2</sub> (cíclico)	5	0,640	0,805	0,809
=CH- (cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
>CH- (cíclico)	2	0,250	0,625	0,809
>C<(cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
Total		9,646	12,023	12,27

$\alpha$ -Humuleno

grupos	freqüência	$n_t$	$n_p$	$n_v$
-CH <sub>3</sub>	4	1,000	1,000	1,000
=CH- (cíclico)	4	0,542	0,681	0,672
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
=CH <sub>2</sub> -(cíclico)	4	0,640	0,805	0,809
-C- (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
Total		10,232	12,111	12,039

Acetato de Eugenila

grupos	freqüência	$n_t$	$n_p$	$n_v$
alil	1	2,600	2,600	2,560
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-O-	1	0,870	0,710	0,363
-CH <sub>3</sub>	2	1,000	1,000	1,000
-COO(formato)	1	2,100	2,080	1,433
Total		10,822	11,476	10,388

Metil Eugenol

grupos	freqüência	$n_t$	$n_p$	$n_v$
alil	1	2,600	2,600	2,560
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-O-	2	0,870	0,710	0,363
CH <sub>3</sub>	2	1,000	1,000	1,000
Total		9,592	10,106	9,318

O fator acêntrico ( $\omega$ ) foi estimado pela equação de Pitzer, descrita como (REID *et alii*, 1988):

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \log \frac{1,0132}{P_c} \quad (4)$$

onde  $T_b$  e  $T_c$  estão em Kelvin e  $P_c$  em bar.

#### APÊNDICE D: Contribuição de grupos pelo método UNIFAC:

A divisão de molécula usada para a aplicação do método de contribuição de grupos UNIFAC encontra-se na tabela abaixo:

Composto	Grupo	Frequência
<b>Eugenol</b>	CH <sub>2</sub>	1
	CH <sub>2</sub> =CH	1
	ACH	3
	AC	2
	ACOH	1
	CH <sub>3</sub> O	1
<b>β-cariofileno</b>	CH <sub>3</sub>	3
	CH <sub>2</sub>	5
	CH	2
	C	1
	CH <sub>2</sub> =C	1
	CH=C	1
<b>α-Humuleno</b>	CH <sub>3</sub>	4
	CH <sub>2</sub>	4
	C	1
	CH=CH	1
	CH=C	1
<b>Acetato de eugenila</b>	CH <sub>3</sub>	1
	CH <sub>2</sub>	1
	CH <sub>2</sub> =CH	1
	ACH	3
	AC	3
	CH <sub>3</sub> O	1
	COO	1

## APÊNDICE E: Método de Carlenson:

A contribuição de grupos seguindo o método de Carlenson para a predição dos parâmetros de interação entre o CO<sub>2</sub> e os compostos presentes no óleo de cravo é dada pela equação abaixo, (CABRAL, 1993):

$$K_{aij} = 0,047 + \Sigma\Delta_i$$

onde:  $K_{aij}$  é o parâmetro de interação binária entre o CO<sub>2</sub> e os compostos puros presentes no óleo.

$\Sigma\Delta_i$  é o somatório das contribuições dos grupos químicos que compõe a molécula.

As tabelas abaixo mostram a divisão da molécula (método Carlenson) adotada para o cálculo do parâmetro de interação binária entre o CO<sub>2</sub> e o composto puro.

Composto	Grupo	$\Delta_i$	Frequência
Eugenol	benzeno	0,01	1
	H	0,0112	3
	CH <sub>3</sub>	-0,0038	1
	OH	-0,0184	1
	O	0,0184	1
	C	0,0027	3
	$\Sigma\Delta_i$		0,0479

## Composto

<b><math>\beta</math>-cariofileno</b>	Grupo	$\Delta_i$	Frequência
	CH <sub>3</sub>	-0,0038	3
	C	0,0027	12
	$\Sigma\Delta_i$	0,021	

## Composto

<b>Acetato de eugenila</b>	Grupo	$\Delta_i$	Frequência
	benzeno	0,01	1
	H	0,0112	3
	C	0,0027	4
	CH <sub>3</sub>	-0,0038	2
	O	-0,0184	3
	$\Sigma\Delta_i$	-0,0084	

## Composto

<b><math>\alpha</math>-Humuleno</b>	Grupo	$\Delta_i$	Frequência
	CH <sub>3</sub>	-0,0038	4
	C	0,0027	11
	$\Sigma\Delta_i$	0,0145	

## APÊNDICE F: Equação de Peng-Robinson:

A equação de Peng-Robinson apresentando os parâmetros de interação binárias  $K_{ajj}$  e  $K_{bij}$  é dada por:

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

onde:  $a(T) = a(T_c)\alpha(T_r)$

$$a(T_c) = \left(\frac{27}{64}\right) \frac{R^2 T_c}{P_c}$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + m \left(1 - (T_r)^{1/2}\right)^2\right)$$

$$a = \sum_i x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ii} = a_{jj} = (1 - K_{ajj})(a_i a_j)^{0,5}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$

$$b_{ij} = b_{ji} = \frac{1}{2} (1 - K_{bij}) (b_i + b_j)$$

## APÊNDICE G: Pressão de vapor da substância pura:

A pressão de vapor dos compostos puros, determinada pela correlação de **VETERE**, (1991) que usa a equação de Wagner modificada é dada por:

$$\ln Pr^{\text{sat}} = \frac{1}{T_r} \left[ A(1-T_r) + B(1-T_r)^{1,5} + C(1-T_r)^3 \right] \quad (1)$$

onde:  $Pr = \frac{P_{\text{vap}}}{P_c}$ ,  $T_r = \frac{T}{T_c}$ ,  $T_{rb} = \frac{T_b}{T_c}$

sendo as constantes da Equação (1) definidas como:

$$A = -\alpha_c$$
$$\alpha_c = -0,294 + 1,1708 H \quad (2)$$

$$B = \frac{\alpha_b + 2 \alpha_c - 3H - \ln P_c}{1,5 (1-T_{rb})^{0,5}} \quad (3)$$

$$\alpha_b = (3,0042 - 2,4211T_{rb}) \alpha_c \quad (4)$$

$$C = \frac{\alpha_c - H - B (1-T_{rb})^{0,5}}{(1-T_{rb})^2} \quad (5)$$

$$H = \frac{T_{rb} \ln P_c}{(1-T_{rb})} \quad (6)$$

## APÊNDICE H: Cálculo do volume molar do soluto:

O volume molar do soluto ( $V_A$ ) é o somatório do produto do volume molar da substância pura pela fração molar desta substância (óleo), onde a fração molar foi obtida da fração mássica através dos resultados da cromatografia gasosa. O volume molar da substância pura é calculado pela contribuição de grupos de **LE BAS**, (**REID *et alii***, 1988). A tabela abaixo mostra a divisão da molécula adotado neste método.

$$V_A = \sum (v_a Y_a)$$

onde:  $v_a$  é o volume molar da substância pura ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), dado por:  $v_a = \sum \Delta_a$   
 $Y_a$  é a fração molar do composto puro na mistura (item 5.5)

Composto:	Grupos:	$\Delta_a$	Frequência
<b><math>\beta</math>-cariofileno</b>	C	14,8	15
	H	3,7	24
	anel	-8,5	1

$$v_a = 302,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Composto:	Grupos:	$\Delta_a$	Frequência
<b><math>\alpha</math>-Humuleno</b>	C	14,8	15
	H	3,7	24

$$v_a = 310,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Composto:	Grupos:	$\Delta_a$	Frequência
<b>Eugenol</b>	C	14,8	10
	H	3,7	12
	O	7,4	2

$$v_a = 192,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Composto:	Grupos:	$\Delta_a$	Frequência
<b>Acetato de Eugenila</b>			
	C	14,8	12
	H	3,7	14
	O	9,1	3
	anel	-15,0	1
$v_a = 241,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$			

Composto:	Grupos:	$\Delta_a$	Frequência
<b>Metil Eugenol</b>			
	C	14,8	11
	H	3,7	14
	O	9,1	2
	anel	-15,0	1
$v_a = 217,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$			

## APÊNDICE I: MODELO MATEMÁTICO - PACOTE ESTATÍSTICO SAS.

Listagem dos programas:

Programa 1:

```
options ls=80;
data calsolu1;
infile 'a:\testone.dat';
input tmin mtoleo mtco2;
all=max(tmin-70,0);
al2=max(tmin-120,0);
proc print;
proc reg; model mtoleo=tmin all al2;
run;
```

Programa 2:

```
options ls=80;
data calsolu1;
infile 'a:\testone.dat';
input tmin mtoleo mtco2;
all=max(tmin-70,0);
al2=max(tmin-120,0);
proc print;
proc nlin;
    parms    b0=-0.155234
             b1=0.039429
             b2=-0.003946
             b3=-0.004
             knot1=70
             knot2=120;
    all=max(tmin-knot1,0);
    al2=max(tmin-knot2,0);
model mtoleo=b0+b1*tmin+b2*all+b3*al2;
proc print;
run;
```